

ОКИСЛЕНИЕ ТИАМИНА И ТИАМИН-ДИФОСФАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА В ПРИСУТСТВИИ РИБОФЛАВИНА И МОНОФЕНОЛОВ

Степуро И.И.¹, Агейко С.А.¹, Смирнов В.Ю.², Янецвич А.В.³

¹Институт биохимии биологически активных соединений НАН Беларуси,
Гродно, Беларусь

²Гродненский государственный медицинский университет, Гродно, Беларусь

³Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Тиамин (Т) (или витамин В₁) является важнейшим незаменимым фактором питания и используется в организме в качестве структурного компонента молекулы тиаминдифосфата (ТРР) – кофактора таких важнейших ферментов энергетического метаболизма, как пируватдегидрогеназа и α -кетоглутаратдегидрогеназа. ТРР также является кофактором транскетолазы, фермента пентозофосфатного цикла, играющего ключевую роль в метаболизме эндотелия хрусталика, сетчатки и роговицы глаза. Воздействие солнечного света, как видимого, так и UVA диапазонов на структурные элементы глаза способно приводить к окислительным повреждениям, как вследствие прямого действия света, так и опосредованно (например, через генерацию активных форм кислорода) и накопление этих окислительных повреждений считается причиной возрастных заболеваний глаз. Мы предполагаем, что одним из факторов развития этих заболеваний может быть снижение активности транскетолазы вследствие фотолиза Т и ТРР. Целью данной работы было исследование фотосенсибилизированного рибофлавином (RF) окисления Т при воздействии ультрафиолета UVA диапазона или видимого света на водные растворы Т в присутствии монофенолов, проведение идентификации и установление строения молекул продуктов окисления витамина В₁.

Фотолиз Т и ТРР проводился видимым и ультрафиолетовым светом ртутной лампы с использованием светофильтров. Продукты фотолиза разделялись хроматографически методом ВЭЖХ, характеризовались с помощью масс-спектрометрии и спектрально-флуоресцентных методов. Т устойчив к действию видимого света, однако, под действием ультрафиолета UVA диапазона он медленно окисляется. Облучение видимым светом в присутствии RF приводит к окислению Т в нейтральной среде с образованием тиохрома (TChr), ($m/z = 262,0888$), оксодигидротиохрома (ODTChr) ($m/z = 278,0837$), тиаминдисульфида ($m/z = 563,223$) и неидентифицированного продукта фотолиза Т ($m/z = 297,1011$). В последнем случае предположительно происходит окисление сульфидной серы тиазолового компонента Т синглетным кислородом с образованием сульфоксидов тиамин. Добавление азиды в облучаемые растворы ингибирует фотолиз Т в присутствии RF и выход продуктов фотолиза уменьшается. В присутствии монофенолов (тирозина и парацетамола) происходит увеличение скорости фотолиза Т, фотосенсибилизированного RF. Выход TChr ($m/z = 262,0888$) возрастал примерно на порядок в присутствии тирозина и примерно на 2 порядка, если в растворе присутствовал парацетамол, по сравнению с облучаемыми растворами Т в смеси с RF в отсутствие монофенолов. Высказано предположение, что различие в эффективности фотолиза Т и TChr в присутствии RF связано с различием в конформациях данных молекул (непланарной для Т и планарной для TChr). Молекула тиохрома обладает планарной структурой и эффективно взаимодействует с молекулами RF в триплетном состоянии и окисляется с образованием карбонильных производных: ODTChr, оксотиохрома ($m/z = 276,0681$) и 2,3-охо-Т, ($m/z = 294,078$). Феноксильные радикалы тирозина, парацетамола, генерируемые RF под действием видимого света, являются триггером, запускающим превращение Т в TChr и далее в карбонил-содержащие производные тиохрома.