

УДК 675.6

О МЕХАНИЗМАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ – КОФАКТОРОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ПО- ЛИПЕПТИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРО- ДУБЛЕННОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Е.М. Гюльханданьян¹, В.М.Никольский², В.П.Панов³

¹Московский государственный университет технологий и управления
им.К.Г. Разумовского филиал в г. Твери

²Тверской государственной университет

³Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

В отработанных дубильных растворах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа обнаружены ионы металлов, которые являются кофакторами природных катализаторов – ферментов. Исследован механизм взаимодействия растворов сульфатов хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) с аминокислотами и природным биополимером – желатином.

Ключевые слова: металлы – кофакторы ферментов, аминокислоты, желатин

Многие процессы в живых организмах протекают с участием ферментов (природных катализаторов). В состав ферментов входит белковая часть молекулы и активный центр, без которого ферменты не функционируют. К активным центрам относятся либо коферменты органической природы, либо кофакторы (простетическая группа) – ионы металлов. Более 25% всех ферментов для проявления полной каталитической активности нуждается в ионах металлов. Ионы металлов являются стабилизаторами субстрата и принимают участие в формировании третичной и четвертичной структур белка. Кофакторами являются ионы таких металлов, как железо, цинк, медь, марганец, молибден, кобальт, ванадий, хром, никель и др. «Металлы жизни», как их часто называют. Ванадий участвует в фиксации азота, хром является кофактором инсулина, никель стабилизирует структуры ДНК и РНК, железо входит в состав гемоглобина, цинк преобразует углекислый газ в угольную кислоту и т. д. Все перечисленные элементы входят в состав ферментов и других биологически активных веществ в виде комплексных соединений. Лигандами в этих комплексах являются сложные органические молекулы [1].

Можно предположить, что ионы этих металлов, как составляющие части природных биокатализаторов, входят в состав отработанных дубильных растворов.

С этой целью проведён подробный элементный анализ растворов хромового дубления на рентгено-флуоресцентном спектрометре SPECTRO XENOS в Германии (Высшая техническая школа, г. Крефельд), а также «Спектроскан МАКС-GV». Результаты приведены в таблице.

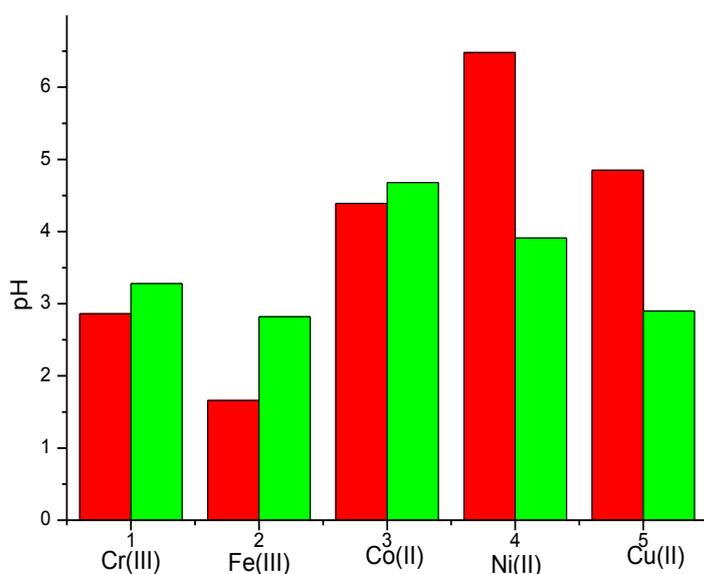
Элементный состав отработанных растворов хромового дубления

Элемент	Жидкая фаза, г/дм ³	Твердая фаза, г/дм ³
V	<0,002	<0,002
Mn	0,001	0,010
Fe	0,044	0,010
Co	<0,002	<0,002
Ni	<0,001	<0,001
Cu	<0,075	<0,075
Zn	0,071	0,010

Соли металлов 3d - элементов могут быть полезными при дублении голя и получении продубленного полуфабриката. В этой связи для исследования выбраны растворы сульфатов железа (III), хрома (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II). Все перечисленные элементы являются хорошими комплексообразователями и могут принимать участие в получении продубленного полуфабриката.

Концентрация соли в дубильной ванне составляет около 0,16 моль/л, а в отработанной жидкости – примерно 0,04 моль/л.

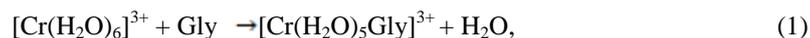
Для исследования механизма взаимодействия аминокислот с дубителем приготовлены 0,5% растворы глицина в растворах сульфатов хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с концентрацией 0,16 моль/л и 0,5% растворы β-аланина в растворах тех же солей с концентрацией 0,04 моль/л.



Изменение pH растворов при добавлении глицина

На рисунке показано, что реакция среды становится более нейтральной при добавлении аминокислот в растворы сульфатов хрома (III), железа (III) и кобальта (II). Более кислой становится среда с внесением аминокислот в растворы таких солей, как сульфат никеля (II) и меди (II). Глицин вызывает более сильное изменение pH в растворах никеля и меди, чем присутствие β-аланина. В растворах кобальта наблюдается обратная зависимость. Одинаково изменяется pH растворов хрома (III), а в растворе железа (III) более заметное воздействие на реакцию среды оказывает глицин.

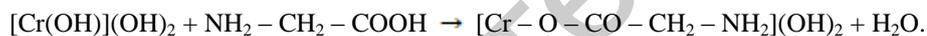
Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что аминокислоты образуют новые комплексные соединения с сульфатами 3d-элементов и в зависимости от строения аминокислоты изменяется состав комплексных ионов. При взаимодействии глицина и β-аланина с солями хрома (III), железа (III), кобальта (II) из внутренней сферы комплексного иона вытесняется H₂O, а из комплексных ионов никеля (II) и меди (II) при внесении тех же аминокислот из внутренней сферы вытесняется анион SO₄²⁻ (рисунок). Иными словами, взаимодействие аминокислот с солями металлов протекает по различным механизмам, с выделением воды (уравнения 1 и 2) и с образованием серной кислоты (уравнения 3 и 4):



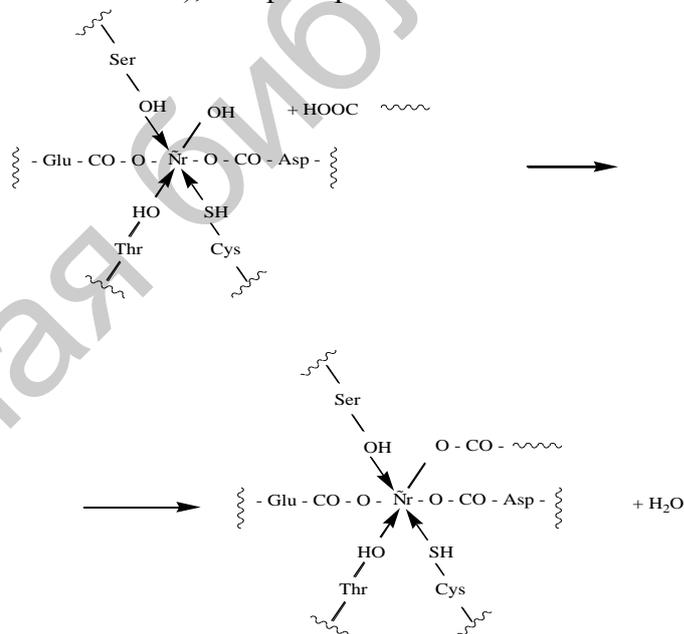


Остаётся открытым вопрос о роли группы – OH в основных солях хрома (III) и железа (III), а также растворах 3d- металлов: никеля, кобальта, меди и цинка. Для чистоты эксперимента из растворов сульфатов металлов при воздействии NaOH получены гидроксиды хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II). К полученным осадкам добавлен 3м раствор глицина.

Частичное растворение гидроксида хрома(III) происходит только через сутки. При этом наблюдается гипсохромное смещение оптической плотности раствора хрома (III) в коротковолновую область. Энергия расщепления кристаллическим полем лигандов возрастает при растворении в глицине почти на 40кДж·моль⁻¹ и составляет 238 кДж·моль⁻¹. Раствор над осадком окрашивается в красно-малиновый цвет. Вероятнее всего, с глицином реагируют не все группы – OH, а только те, которые входят во внутреннюю сферу осадка [Cr(OH)](OH)₂:



По этому механизму, возможно, протекает реакция между группой – OH, связанной с хромом (III) и карбоксильными группами полипептида во время пролёжки продубленного полуфабриката в течение суток. Данная реакция приводит к упрочнению связей и дополнительному сшиванию волокон из полипептида (обозначение на схеме – ~~~~~), например:



Остальные связи, как нами доказано на основании экспериментальных данных, возникают за счёт вытеснения аниона серной кислоты из внутренней сферы комплексного иона хрома (III) карбоксильными группами полипептидных цепей, а также связей, возникающих по донорно-акцепторному механизму между ионами дубителя и активными группами коллагена, например, –ОН и –SH группами серина и цистеина.

Таким образом группа –ОН основных солей сульфата хрома, во-первых, способствует вхождению карбоксильной группы полипептида во внутреннюю сферу комплексного иона хрома (III) в обмен на группу SO_4^{2-} , в то время как без группы –ОН происходит вытеснение воды из внутренней сферы и образование менее прочных ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Во-вторых, группа –ОН сама принимает участие в образовании прочной ковалентной связи во время пролёжки продубленного полуфабриката.

Растворение гидроксида железа (III) в растворе глицина не происходит. Следовательно, появление –ОН группы во внутренней сфере иона железа (III) не вызывает упрочнение связей между железом (III) и волокнами коллагена.

Растворение осадков $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ вызвано образованием растворимых внутрикомплексных соединений в растворе глицина. Во всех случаях образование внутрикомплексных солей сопровождается увеличением молярного коэффициента погашения ϵ растворов этих солей. Для внутрикомплексной соли меди наблюдается уширение полосы поглощения, а для внутрикомплексной соли никеля с глицином происходит раздвоение полосы поглощения.

Это связано с изменением геометрии комплексного иона, с искажением октаэдра и даже переходом его в плоский квадрат, так как растворение гидроксидов протекает по реакции, например, для меди [2]:



Растворение гидроксида кобальта протекает только с увеличением молярного коэффициента погашения без искажения геометрии комплексного иона. Вероятно, в состав комплексного иона кроме молекул глицина входят и группы –ОН.

Внесение сухого желатина в растворы сульфатов перечисленных металлов вызывает частичное набухание природного биополимера и приводит к потере растворимости полипептида. При длительном хранении в течение месяца наблюдается обширное появление плесени в растворах железа (III) и кобальта (II) с желатином, в то время как в растворах никеля (II) и меди (II) появление и разрастание гнилостных образований на желатине не происходит.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что ионы металлов – кофакторы являются активными участниками всех реакций, которые протекают при получении продублированного полуфабриката. Механизм взаимодействия с аминокислотами и полипептидом при этом во многом схож с механизмом взаимодействия сульфата хрома и основных солей сульфата хрома (III) с аминокислотами и природным биополимером.

Список литературы

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. 768 с.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 6-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2007. 542 с.

ON THE MECHANISMS OF INTERACTION OF METAL IONS WITH AMINO ACIDS & COFACTORS – POLIPEPTIDNYMI FIBERS IN OBTAINING PRODUBLENNOGO SEMI-FINISHED

E. M. Gûl'handan'ân¹, V.M. Nikolsky², V.P. Panov³

¹ RUSSIAN Moscow State University of technology and management. K.g. Razumovsky branch in Tver

² FEDERAL HPE Tver State University

³RUSSIAN STATE UNIVERSITY of St. Petersburg State University of technology and design

Used in tanning solutions using XRF analysis of detected metal ions, which are natural catalysts and enzymes cofactors. The mechanism of interaction of chromium (III) sulphate, iron (III), cobalt (II) and nickel (II) and copper (II) and zinc (II) with amino acids and natural biopolimerom – gelatine.

Keywords: enzyme cofactors, metals-amino acid, gelatin

Об авторах:

ГЮЛЬХАНДАНЬЯН Елена Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры Гуманитарные, экономические и естественно-научные дисциплины, Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, филиал в г. Твери, e-mail: elena-gyul@yandex.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химия, Тверской государственной университет, e-mail: p000797@tversu.ru

ПАНОВ Виктор Петрович – доктор технических наук, зав. кафедрой Инженерная химия и промышленная экология, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, e-mail: panov@sutd.ru

Научная библиотека ТвГУ