UOT 547.943.7

LİPİD SUBSTRATLARININ OKSIDLƏŞMƏSİNİN DƏYİŞƏN VALENTLİ METALLARLA KATALİZİ**İ.F.Yusibova, H.İ.Cəfərov***AMEA, Fizika İnstitutu**AZ-1143, Bakı, H.Cavid 133; e-mail:ilhama_yusibova@rambler.ru*

Lipid substratlarının oksidləşməsinin dəyişən valentli metallarla (dəmir, nikkell, kobalt, manqan, mis) katalizini tədqiq etmişik. Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, dəyişən valentli metallar lipid substratlarının sərbəst radikallı oksidləşməsini sürətləndirir. Ən yüksək katalitik aktivliyi dəmir kationu göstərir. Təcrübələrdən məlum olur ki, amin turşuları həmçinin, metalların katalitik aktivliyinə təsir edərək, lipid substratın oksidləşməsini sürətləndirir.

Açar sözlər: *dəyişən valentli metallar, metiloleat, linol turşusu, lipid substratlarının oksidləşməsi, malonil dialdehid, amin turşuları*

GİRİŞ

Üzvu birləşmələrin dəyişən valentli metalların əlavə edilməsi ilə oksidləşməsinin kinetikasının öyrənilməsi kimyanın mühüm sahələrindən biri olub, böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Metallarla kataliz kimya texnologiyasında, farmakologiyada, yeyinti, tibb və biologiya sahəsində geniş tətbiq olunur.

Mühüm kimyəvi məhsulların yüksək texnoloji və effektiv yolla alınmasının əsasında metalların katalizi ilə bir başa oksidləşmə prosesi durur. Dəyişən valentli metallarla oksidləşmə reaksiyasının kataliz edilməsinin mexanizminin öyrənilməsi biokimya sahəsində də böyük maraq doğurur. Çünki dəyişən valentli metallar (dəmir, kobalt, mis, manqan) bir çox fermentlərin (sitoxromların və s.) tərkibinə daxil olurlar. Dəyişən valentli metalların iştirakı ilə yeyinti məhsullarında sərbəst radikalların əmələ gəlməsi ilə onların keyfiyyətinin aşağı düşməsi məlumdur [4-1].

Son illərin tədqiqatları göstərir ki, bir çox patologiyalarda toxumalarda dəyişən valentli metalların toplanması ilə prosesin fəsadları artır. Məsələn, göz daxili qan axmada, dəmirin və misin eritrositə zamanı dəmirin artması patoloji prosesin ağırlaşmasına gətirib çıxardır [5-2].

Bütün bu söylənilənlər bioloji obyektlərdə ağır metallarla katalizin kinetik qanuna uyğunluqlarının öyrənilməsinin mühüm olduğunu göstərir. Ancaq onu qeyd etmək lazımdır ki, hələlik bioloji materialların, xüsusi ilə membranların strukturlarına daxil olan poliyen lipidlərinin metal katalizatorlarla sərbəst radikallı oksidləşməsi prosesinin inisiyasiya mexanizmi tam öyrənilməmişdir. Bu istiqamətdə müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə fosfolipidlərin, yağ turşularının müxtəlif dəyişən valentli metallarla katalizinin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi vacibdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Tədqiqatımızda material olaraq doymamış yağ turşuları götürülüb. İki növ yağ turşusundan istifadə olunmuşdur:

1. Metiloleat ($1.67 \cdot 10^{-2} \text{M}$).
2. Linol turşusu ($0.83 \cdot 10^{-2} \text{M}$).

Lipid substratlarının emulsiyası hər dəfə istifadə etməzdən dərhal əvvəl hazırlanmışdır. Təcrübələrdə əvvəlcə substratların metallsız autooksidləşməsi öyrənilmişdir. Sonra lipid substratlarının oksidləşmə prosesini dəyişən valentli metal ionları ilə (dəmir, nikkell, kobalt, manqan, mis) kataliz etməklə onların kinetikasi izlənməmişdir.

Metalların konsentrasiyası 10^{-3} M götürülmüşdür. Substratların oksidləşmə sürəti sərbəst radikalı oksidləşmə məhsulu

olan malonil dialdehidin (MDA-nın) miqdarı ilə dəyərləndirilmişdir. MDA-nın miqdarı Asakawa and Matsushita metodu (1980) ilə təyin edilmişdir [6-3]. Metallarla katalizi tədqiq etmək üçün lipid substratlarının emulsiyasının hazırlanması üçün 1ml lipid substratının üzərinə 1ml duz məhlulu əlavə olunmuşdur. Uyğun mühit yaratmaq üçün 0.2M fosfat buferindən istifadə olunub. Reaksiya şəraiti: $t=37^{\circ}\text{C}$, inkubasiya müddəti 2 saat.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARN MÜZAKİRƏSİ

Alınmış nəticələr cədvəl 1-4-də verilmişdir. Təcrübələrdə dəyişən valentli metalların lipid substratlarının oksidləşməsinə katalitik təsirini konkretləşdirmək üçün əvvəl onların autooksidləşmə prosesi öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki metodik hissədə verilmiş reaksiya şərtlərində lipid substratları zəif də olsa autooksidləşməyə uğrayırlar. Bu onlardan əmələ gələn MDA-nın miqdarının 2 saat ərzində 30% artması ilə təsdiq olunur.

Təcrübələrin nəticələri göstərdi ki, dəyişən valentli metallar linol yağ turşusunun sərbəst radikalı oksidləşməsini sürətləndirir. Cədvəl 1 və cədvəl 2-nin müqayisəsi göstərir ki, linol turşusunun katalizinin ən yüksək sürətini iki valentli dəmirin reaksiya qarışığına əlavə etdikdə görmək mümkündür.

Bu göstərilən kationun təsirinə nisbətən su-lipid substratının avtosürətlənən oksidləşməsində kobalt, nikkell, mis, manqan kationlarının katalitik aktivliyi nəzərə çarpacaq dərəcədə aşağı olduğu görünür. Bu cür fərqləri onların oksidləşmə dərəcəsinin və ionlaşma potensiallarının fərqləri ilə aydınlaşdırmaq olar [7-4]. Təcrübələr göstərdi ki, linol substratının dəyişən

valentli metallarla katalizinə askorbin turşusu kəskin təsir edir.

Su emulsiya sisteminə dəmir – askorbat sistemi əlavə etdikdə substratın oksidləşmə sürəti kəskin artır. Eyni effekti biz digər kationlarla kataliz prosesində askorbin turşusunun əlavə edilməsində müşahidə edirik. Lakin çox kiçik ölçüdə askorbin turşusunun dəyişən valentli metalların katalitik aktivliyini gücləndirməsini ədəbiyyat məlumatlarına əsaslanaraq onun oksidləşmiş metal ionlarını reduksiya edərək yenidən reaksiya qarışığına daxil olması ilə aydınlaşdırmaq olar.

Hidrogen ionlarının dəyişən valentli metalların katalitik aktivliyinə təsir etdiyini təcrübələr göstərdi (cədvəl 3).

Təqdim olunmuş cədvəl 3-dən göründüyü kimi pH-ın aşağı qiymətlərində (5.8 – 6.6) su emulsiya reaksiya sistemində metallar linol turşusunun sərbəst radikalı oksidləşməsini artırır. Hidrogen ionlarının konsentrasiyası azaldıqca metalların katalitik aktivliyinin zəifləməsi prosesi müşahidə olunur. Bizim təcrübələrdən məlum oldu ki, amin turşuları da metalların katalitik aktivliyinə təsir edir və substratın oksidləşməsini sürətləndirir (cədvəl 4).

Cədvəl 1. Lipid substratlarının autooksidləşməsi
($t = 37^{\circ}\text{C}$, inkubasiya müddəti 2 saat).

Emulsiyalar	MDA, mkM/ml
Metiloleat	1.05
Linol turşusu	1.87

Cədvəl 2. Lipid substratlarının katalizinə dəyişən valentli metalların təsiri (pH = 7, t = 37⁰S, inkubasiya müddəti 2 saat).

metallar	MDA, mkM/ml	
	metiloleat substratı	linol substratı
Fe ²⁺	3.88	7.97
Co ²⁺	1.62	3.54
Cu ²⁺	1.15	
Mn ²⁺	1.26	
Ni ²⁺	1.35	

Cədvəl 3. Lipid substratlarının dəyişən valentli metallarla katalizinin pH – dan asılılığı (t = 37⁰S, inkubasiya müddəti 2 saat).

Metallar	MDA, mkM/ml		
	pH -5	pH – 7	pH - 8
Fe ²⁺	4.35	3.88	3.17
Co ²⁺	1.67	1.55	0.76
Cu ²⁺	1.53	1.35	1.23
Mn ²⁺	1.05	1.26	1.55
Ni ²⁺	2.24	1.62	1.26

Cədvəl 4. Lipid substratlarının dəyişən valentli metallarla katalizinə amin turşularının təsiri. (t = 37⁰C, inkubasiya müddəti 2 saat).

Metallar	MDA, mkM/ml						
	Metiloleat substratı			Linol substratı			
	Qlutamin	Alanin	Triozin	Histedin	Triozin	Valin	Alanin
Fe ²⁺	12.7	11.91	11.84	9.23	8.02	8.64	11.76
Co ²⁺	4.62	3.26	4.71	2.83	3.32	6.99	5.33
Cu ²⁺	5.96	4.4	4.47				
Mn ²⁺	3.71	4.48	4.01				
Ni ²⁺	5.93	5.15	4.35				

Bu fakt emulsiya qarışıq sisteminə görə ağır metallardan sonra amin turşularının (qlutamin, alanin, triozin, histedin, valin) daxil edilməsi ilə sərbəst radikallı oksidləşmə məhsulu olan hidroperekislərin və malonildialdehidin artması ilə subut olunur. Cədvəl 4-dən görünür ki, amin turşularının

metalların aktivliyinə qlütamin, valin və b.-nın təsiri daha güclüdür. Bu faktı amin turşularının tərkibinə daxil olan karboksil qruplarının sayı ilə əlaqələndirmək olar. Tərkibində iki karboksil qrupu olan qlutamin və digərlərində pH-ın turş tərəfə sürüşməsi katalitik aktivliyin artmasının səbəblərindən biri ola bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, 279 с.

2. Джафаров А.И, Эфендиев Н.М. Особенности перекисного окисления липидов в стекловидном теле при кровоизлиянии. // Вестник Офтальмологии, Москва, 1987, т. 103, № 4, с. 54.

3. Asakawa T., Matsushita S. Thiobarbituric acid test for detecting lipid peroxides. // *Lipids*, 1980, v. 14, p. 401-406.
 4. Джафаров А.И., Джафарова С.А.

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами. Свободнорадикальные аспекты их действия. Монография. 2014, 278 с.

REFERENCES

1. Jemanujel' N.M., Zaikov G.E., Majzus Z.K. Rol' sredy v radikal'no-cepnyh reakcijah okislenija organicheskikh soedinenij [Role of environment in radical-chain reactions of organic compound oxidation]. Moscow: Nauka Publ., 1973, 279 p.
2. Dzhafarov A.I., Efendiev N.M. Features of peroxide oxidation of lipides in vitreous humor at hemorrhage. *Vestnik Oftalmologii*. 1987, vol. 103, no. 4, p. 54. (In Russian).
3. Asakawa T., Matsushita S. Thiobarbituric acid test for detecting lipid peroxides. *Lipids*. 1980, vol. 14, pp. 401-406.
4. Dzhafarov A.I., Dzhafarova S.A. Zagryaznenie biosfery tjazhelymi metallami. Svobodnoradikal'nye aspekty ih dejstvija [Contamination of biosphere with heavy metals. Free radical aspects of their effect. Baku, 2014, 278 p.

CATALYTIC OXIDATION OF LIPID SUBSTRATES BY VARIABLE VALENCE METALS

I.F.Yusibova, H.I.Cafarov

*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan
 H.Javid Ave.,133; AZ-1143, Baku; e-mail: ilhama_yusibova@rambler.ru*

Catalytic effect of metals with variable valence (iron, nickel, cobalt, manganese, copper) on the oxidation of lipid substrates has been studied. Experiments established that metals with variable valence accelerate free-radical oxidation of lipid substrates. Iron cation goes to show the highest activity. Experiments revealed that amino acids also accelerate the oxidation of lipid substrates by thus affecting the catalytic activity of metals.

Keywords: *metals of variable valence, methyloleate, linoleic acid, malondialdehyde, amino acids, lipid substrates.*

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИПИДНЫХ СУБСТРАТОВ МЕТАЛЛАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

И.Ф.Юсубова, А.И.Джафаров

*Институт Физики Национальной АН Азербайджана
 AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 133, e-mail: ilhama_yusibova@rambler.ru*

Изучено каталитическое влияние металлов переменной валентности (железо, никель, кобальт, марганец, медь) на окисление липидных субстратов. В опытах установлено, что металлы переменной валентности ускоряют свободнорадикальное окисление липидных субстратов. Самую высокую активность проявляет катион железа. Из опытов выявлено, что аминокислоты также ускоряют окисление липидных субстратов, оказывая воздействие на каталитическую активность металлов.

Ключевые слова: *металлы переменной валентности, метилолеат, линолевая кислота, малондальдегид, аминокислоты, липидные субстраты.*

Redaksiyaya daxil olub 28.10.2016.