

Ряд стабильности комплексов тяжелых металлов (Zn, Co, Cd и Pb) с фосфолипидами: DFT исследование

© Пешков¹⁺ Сергей Алексеевич и Хурсан^{2*} Сергей Леонидович

¹ Кафедра химии. Оренбургский государственный университет. пр. Победы, 13. г. Оренбург, 460018. Оренбургская область. Россия. Тел./факс: (929) 283-23-72. E-mail: Darvin156@mail.ru

² Лаборатория химической физики. Уфимский институт химии РАН. пр. Октября, 71. г. Уфа, 450054. Республика Башкортостан. Россия. Тел./факс: (347) 235-60-66. E-mail: KhursanSL@anrb.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: фосфолипиды, ионы металлов, энергия образования комплекса.

Аннотация

В полноэлектронном приближении B3LYP/DZP проведено теоретическое моделирование связывания ионов двухвалентных металлов (Zn, Co, Cd, Pb) с фосфолипидами. Рассчитаны оптимальные структуры комплексов ионов металлов с аналогами фосфатидилсерина, фосфатидилэтаноламина и фосфатидилхолина, у которых липофильные углеводородные хвосты, не участвующие в связывании иона металла, были заменены на метильную группу. Энергию образующихся соединений характеризовали величиной полной энергии E , включающей в себя сольватационную поправку, рассчитанную с помощью континуальной модели IEFPCM-SMD. На основе энергий образования комплексов, по величине ΔE , построен ряд стабильности комплексов фосфолипидов с металлами, который выглядит следующим образом: $Cd > Pb > Co \approx Zn$. По результатам модельных расчетов было установлено, что катионы металлов избирательно координируются к атомам кислорода, связанных с фосфором. Возможны два способа координации: би- и монодентатный, при этом в первом случае структура образующегося комплекса по форме близка к тетраэдрической для ионов Zn и Co. Бидентатные комплексы фосфолипидов с катионами свинца имеют пирамидальное строение. При монодентатной координации фосфата образуется цепочечная структура O-Me-O, нелинейная для комплексов свинца и линейная – для остальных изученных ионов металлов. Установлено, что при монодентатном связывании ионов Zn и Co энергия образования комплекса несколько ниже энергии аналогичного комплекса при бидентатном связывании и тетраэдрическом окружении иона металла. Обратная картина наблюдается для фосфолипидных комплексов с ионом свинца. Прослежена аналогия полученных результатов с экспериментально установленной закономерностью биоаккумуляции солей тяжелых металлов бактериями рода *Bacillus*. Экспериментальные и теоретические ряды активности тяжелых металлов соответствуют друг другу за исключением солей кадмия, характеризующихся прочными комплексами с биомолекулами, но низкой концентрацией при накоплении металла. Дано предположительное объяснение наблюдаемому несоответствию, согласно которому низкая степень биоаккумуляции кадмия обусловлена его крайней токсичностью по отношению к изученным штаммам сенной палочки.