

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАНИЛАМИД- И  
АЗИДСОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(III) НА  
ПРОТЕОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРОМИЦЕТА  
*Trichoderma koningii* CNMN-FD-15**

Десятник-Чилочи А.А.<sup>1</sup>, Тюрина Ж.П.<sup>1</sup>, Клапко С.<sup>1</sup>, Лаблюк С.<sup>1</sup>,  
Болога О.А.<sup>2</sup>, Шафранский В.Н.<sup>2</sup>, Булхак И.И.<sup>2</sup>, Коропчану Э.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт микробиологии и биотехнологии Академии наук Молдовы

<sup>2</sup>Институт химии Академии наук Молдовы

**Rezumat**

Au fost sintetizati cinci compusi coordinativi noi ai cobaltului (III) cu formula generala  $[Co(N_3)(DH)_2L]$ , coninand in calitate de ligand L – cianguanidin (1) sau derivatele sulfanilamidei (2-5), compozitia si structura corecta a fost determinata cu ajutorul metodelor analizei elementale si spectroscopiei in IR. S-a studiat influenta compusilor obtinuti asupra biosintezei proteazelor exocelulare la micromiceta productora *Trichoderma koningii*. S-a stabilit sporirea biosintezei proteazelor acide a productiei sub influenta compusului coordinativ (1) cu 41,66% fata de martor cu pstrarea nivelului de biosinteza proteazelor neutre.

**Cuvinte-cheie:** micromicete, metalocomplexe, proteaze.

**Depus la redactie** 31 mai 2013

**Adresa pentru corespondență:** Deseatnic-Ciloci Alexandra, Institutul de Microbiologie i Biotehnologie al Academiei de tiin e a Moldovei, str. Academiei, 1, MD-2028 Chi in u, Republica Moldova; e-mail: alexandra.ciloci@gmail.com; tel. (+373 22)73 98 24.

**Введение**

[ 5, 6 ].

[2-5].

[6,10].

,  
 ,  
 ,  
 ,  
 ( )  
 -  
 -  
 (III)  
 ,  
 ,  
 [1, 18].  
 -  
 Co(III),  
 Sam -  $Cl_2 \cdot 6H_2O - 2DH_2 - Sam - NaN_3 (DH_2 - )$   
 ,  
 -  
 NH<sub>2</sub>- , - [8, 16, 23].  
 ,  
 [2].  
 [Co(N<sub>3</sub>)(DH)<sub>2</sub>SAM] (SAM  
 1 - (NC-Gu), 2 - (Spa), 3 -  
 (Desam), 4 - c (Sad), 5 - (Sop)  
*Trichoderma koningii* .  
**Материалы и методы**  
*Химические исследования.* 1-5  
 (II),  
 1:2:1  
 ,  
 [16].  
*Биологические исследования.*  
*Trichoderma koningii* NMN FD 15 -  
 ( , ).  
 с 0.5 1,0 ,  
 (180-200 / .) 28-30  
 ( / ): - 20.0, - 10.0, - 2.0, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1.0,  
 pH - 6.25. 8-10  
 .  
 15-  
 - 10% (1-3x10<sup>6</sup> / )  
 .  
 5.0, 10.0, 15.0 / ,

(pH – 3.6) (pH – 7.4) -  
 ,  
 ,  
 5% ,  
 1 1  
 [9].

**Результаты и их обсуждение**

**Химические исследования.**

. 1.  
 - 1-5 : (C=N)  
 ~1570-1550, (CH3)~1439-1421, (N-O)~1242-1233, (N-O) ~1092-1080, (OH)  
 ~979-974, (Co-N) ~513-511, (Co-N) ~436-431<sup>-1</sup>,  
 (NH<sub>2</sub>) ~3490-3370, (NH<sub>2</sub>) ~1647-1636, (CN) ~1621-1612<sup>-1</sup>  
 SAM  
 2-5 : (CCH) ~ 1475-1465, (SO<sub>2</sub>) ~ 1338-1301, (SO<sub>2</sub>)  
 ~1338-1301, 1151-1143, 1 (C N) 2201.  
 ~2036-2010<sup>-1</sup>  
 - ( . 2).

**Таблица 1. Состав и данные элементного анализа комплексов 1-5.**

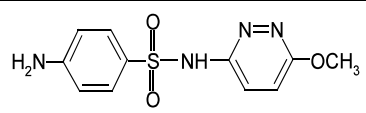
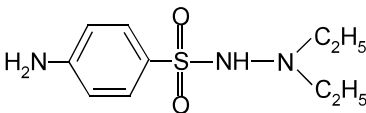
ККС	SAM		Содержание элементов, %					
	Формула	Обозначение	С		Н		N	
			выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$ [Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (NC-Gu)]·2H <sub>2</sub> O CoC <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>11</sub> O <sub>6</sub>	NC-Gu	26.61	25.70	4.91	4.89	34.14	33.86
2	 [Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Spa)]·H <sub>2</sub> O CoC <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>11</sub> O <sub>8</sub> S	Spa	36.25	36.08	4.48	4.44	24.48	24.56
3	 [Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Desam)] CoC <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S	Desam	37.63	37.74	5.44	5.40	24.38	23.99

Таблица 1. (Продолжение)

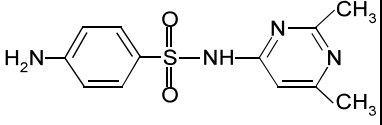
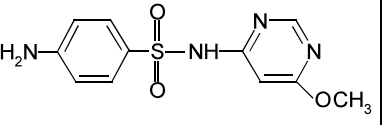
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{DH})_2(\text{Sad})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_{11}\text{O}_8\text{S}$	Sad	37.21	37.72	5.00	4.86	23.87	23.89
5	 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{DH})_2(\text{Sop})]$ $\text{CoC}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_{11}\text{O}_7\text{S}$	Sop	37.32	37.12	4.29	4.46	25.20	24.77

Таблица 2. Некоторые колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах комплексов 1-5.

Кс	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{N}_3)$	$\nu(\text{CN})$ SAM	$\nu(\text{CC})$ (CCH) SAM	$\nu(\text{C=N})$ DH	$\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{N-O})$ DH	$\nu(\text{OH})$ DH	$\nu(\text{Co-N})$ Co(DH) <sub>2</sub>
1	3371	2016			1551		1439		12331083	976	511 436
2	3489	2010	1616	1598	1561	1470	1437	1301	12381084	979	513 432
3	3374	2017	1612	1595	1562	1465	1434	13261151	12421089	976	511 431
4	3434	2028	1619	1598	1561	1475	1435	13381143	12361080	974	513 432
5		2036	1621	1598	1571	1475	1421	13011147	12421092	979	512 433

**Биологические исследования.**

( Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Mo

.),

30

«

»

[11, 14, 17].

[3, 4, 12, 20].

[11, 14, 17].

*koningii*

3 ( B).

*Trichoderma*

**Таблица 3. Изменение протеолитической активности кислых (А) и нейтральных протеаз (В) штамма *Trichoderma koningii* в динамике под влиянием КС (1-5).**

**А.**

КС	конц. КС мг/л	Кислые протеазы (рН 3,6)					
		8 сутки		9 сутки		10 сутки	
		ед/мл	%	ед/мл	%	ед/мл	%
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (NC-Gu)]·2H <sub>2</sub> O (1)	5	1,176	116,66	4,284	141,66	1,176	103,70
	10	1,176	116,66	4,284	141,66	1,512	133,33
	15	0,84	83,33	3,780	125,00	1,092	96,29
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Spa)]·H <sub>2</sub> O (2)	5	1,26	125,00	2,52	83,33	1,008	88,89
	10	1,512	150,00	1,68	55,55	1,428	125,93
	15	0,84	83,33	1,68	55,55	0,672	59,26
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Desam)] (3)	5	1,26	125,00	1,344	44,44	0,588	51,85
	10	1,428	141,66	1,512	50,00	0,840	74,07
	15	1,596	158,33	1,554	51,39	0,840	74,07
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Sad)]·2H <sub>2</sub> O (4)	5	1,008	100,00	1,218	40,28	1,092	96,29
	10	0,84	83,33	1,260	41,67	1,260	111,11
	15	0,924	91,66	1,302	43,05	1,428	125,92
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Sop)](5)	5	1,68	166,66	1,974	65,28	1,764	155,56
	10	1,344	132,93	1,806	59,72	1,680	148,15
	15	0,756	75,00	1,680	55,56	0,756	66,67
<b>Контроль</b>	<b>0</b>	<b>1,008</b>	<b>100,0</b>	<b>3,024</b>	<b>100,0</b>	<b>1,134</b>	<b>100,0</b>

## B.

КС	конц. КС мг/л	Нейтральные протеазы (рН 7,4)					
		8 сутки		9 сутки		10 сутки	
		ед/мл	ед/мл	ед/мл	ед/мл	ед/мл	ед/мл
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (NC-Gu)]·2H <sub>2</sub> O (1)	5	4,284	90,98	5,544	85,16	4,284	123,64
	10	5,460	116,07	6,846	105,16	3,864	111,52
	15	4,704	100,00	6,720	103,22	3,864	111,52
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Spa)]·H <sub>2</sub> O (2)	5	5,628	119,64	6,762	103,87	2,208	65,45
	10	5,544	117,85	6,720	103,22	4,620	133,33
	15	5,04	107,14	6,720	103,22	4,956	143,03
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Desam)] (3)	5	4,662	99,11	6,468	99,35	1,596	46,06
	10	4,956	105,35	6,636	101,93	7,224	208,48
	15	5,04	107,14	6,804	104,52	6,048	174,55
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Sad)]·2H <sub>2</sub> O (4)	5	4,536	96,43	5,124	78,71	4,284	123,64
	10	4,620	98,21	5,208	80,00	3,444	99,39
	15	4,200	89,29	5,040	77,42	3,864	111,52
[Co(N <sub>3</sub> )(DH) <sub>2</sub> (Sop)] (5)	5	5,628	119,64	6,846	105,07	4,452	128,48
	10	5,628	119,64	7,224	110,97	1,54	44,44
	15	4,956	105,36	5,166	79,35	0,66	19,04
<b>Контроль</b>	<b>0</b>	<b>4,704</b>	<b>100,0</b>	<b>6,510</b>	<b>100,0</b>	<b>3,465</b>	<b>100,0</b>

8

5 - 10 /

1,176 / ; 1,512 / ; 1,428 /

1,680 /

1,008 /  
116,7- 166,7 %.

16,1-19,6%.

5 /  
(96,43%)4  
(100,0%)

(9 )

2-5,

2,520, 1,512, 1,302, 1,974 / 3,024 / .  
 , 1  
 -4,284 / , -  
 41,66%.  
 -  
 e . 9 ( -  
 ),  
 5-10  
 / ( 4)  
 : 6,846 / ( 1); 6,720 / ( 2), 6,636 /  
 ( 3) 7,224 / ( 5) 6,510 / .  
*Trichoderma koningii* NMN  
 FD 15 , ,  
 , ,  
 , pH-  
 [15].  
 10 ,  
 ,  
 .  
 -  
*Trichoderma koningii*  
 e . c  
 - 1-  
 , 2- , 3- , 4-c ,  
 5- , ,  
 .  
 - , ,  
 , ,  
 [25, 26]. ( ) ,  
 , ( ),  
 ,  
 . 1 B<sub>12</sub>( -  
 ),  
 ,  
 ( )) , , [27].  
 ,

(III)		<i>Trichoderma koningii</i>
NMN FD 15.		
	2-5	
80-		-
,		-
[28, 29],		-
<i>Trichoderma koningii</i>		-
	(III)	
<i>Trichoderma koningii</i>	,	-
,	-	-
	<b>Выводы</b>	
	2-5	-
	<i>Trichoderma koningii</i>	-
	8	-
(3,024 / 6,510 / ),		
9	-	
	1,	-
		5
- 10 /		
4,284 / , . . . 41,66%,	3,024 /	

#### Библиография:

- 1 Enders H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 513. P. 78.
- 2 Grecu I., Neamtu M., Enescu L. Implicatii biologice si medicale ale chimiei anorganice. Iași,
- 3 Coropceanu E., Bologa O., Deseatnic A., Sîrbu T., Gerbeleu N., Malinovschi S. Cobalt (III) dioximate fluorine containing compounds as stabilizer of biosynthesis processes. Bulletin of Polytechnic Institute from Iassy. 2003, T.XLIX, p.293-298.
4. Deseatnic A., Coropceanu E., Sîrbu T., Tiurin J., Bologa O., Labluc S. New coordinative cobalt(III)- dioximate compounds as regulators of lipase biosynthesis by micromycetes *Aspergillus niger* 412. XXXV<sup>th</sup> International Conference of Coordination Chemistry. Hidelberg, 2002, p.253.
5. Mai. A.B. Rao, Aparna M.Tanksale, Mohini S. Ghatige, and Vasanti V.deshpande. Molecular and Biotechnological Aspects of Microbial Proteases. Microbiology and Molecular Biology, Reviews, Sept. 1998, Vol.62, No3, p.597-635.



6. Rivett A.J. High molecular mass intracellular proteases. Biochem. J. 1989.263, 625-633
7. . . . . 2000,
- .34 .5, .42-45.
8. . . . // . . . 1978.
- .23. .3277.
9. . . . . 1982, . . . .41-44.
10. . . . . 1997, .33, ; 2, .156-161
11. . . . . « »,1992,
- 25 .126-142
12. . . . . -  
(III) *Rhizopus arrhizus*.
- .2002, .28, .2, .144-148.
13. . . « . (III) . 1984. 16
14. . . . -  
.1997 .9, .48-53.
15. . . . -
- Streptomyces lavendulae*. . . . .1996, .32, .2, .228-230.
16. . . . . (III)  
// .2012. T.38. N9.
- C. 646-657.
17. . . . . 1982, 138 .
18. . . . // . 1989. .30.  
.155.
19. . . . .
- // « . 3-8 .- 2009. - .163-164.
20. . . . .  
. . . « » 2 (338),1992.
21. . . . . RU 2328854 2006.
- 01.
22. . . . . RU  
2329647 2006. 01.
23. . . . // . 1984.  
.10. .359.
24. . . . .  
. ,1969, 144 c.