

N 3. – P. 301-307.

2. Osipov AN, Borisenko GG, Vladimirov YA. Biological activity of hemo-protein nitrosyl complexes. // Biochemistry (Mosc). – 2007. Vol.- 72, N 13. – P. 1491-1504.

3. Tyurin VA, Tyurina YY, Osipov AN, Belikova NA, Basova LV, Kapralov AA, Bayir H, Kagan VE. Interactions of cardiolipin and lyso-cardiolipins with cytochrome c and tBid: conflict or assistance in apoptosis. // Cell Death Differ. – 2007. – Vol. 14, N 4. – P. 872-875.

4. Osipov AN, Stepanov GO, Vladimirov YA, Kozlov AV, Kagan VE. Regulation of cytochrome C peroxidase activity by nitric oxide and laser irradiation. // Biochemistry (Mosc). – 2006. – Vol. – 71, N 10. – P. 1128-1132.

5. Kagan VE, Tyurin VA, Jiang J, Tyurina YY, Ritov VB, Amoscato AA, Osipov AN, Belikova NA, Kapralov AA, Kini V, Vlasova II, Zhao Q, Zou M, Di P, Svistunenko DA, Kurnikov IV, Borisenko GG. Cytochrome c acts as a cardiolipin oxygenase required for release of proapoptotic factors. // Nat Chem Biol. 2005. Vol. – 1, N 4. – P. 223-232.

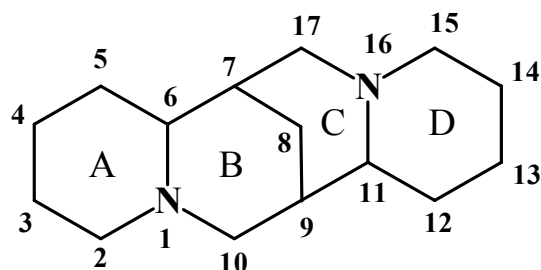
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ СПАРТЕИНА

Павич А.А., Арабей С.М.

*Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь, e-mail:chemistry@batu.edu.by*

Молекула спартеина относится к группе азотсодержащих циклических соединений и является представителем алкалоидов. В природе такой тип алкалоидов синтезируется преимущественно растениями – особенно богаты спартеином растения из семейства люпина. Спартеинподобные многоатомные органические молекулы интенсивно исследуются главным образом из-за их биологической и биохимической активности [1]. Для понимания механизмов биоактивности алкалоидов люпина, а также для разработки новых спектральных методов контроля содержания алкалоидов люпина в продуктах природного и техногенного происхождения необходимы систематические исследования их структурных и спектральных свойств. Цель настоящей работы – анализ структурных и энергетических свойств возможных конформеров спартеина на основе квантово-химических расчетов геометрии этих соединений.

Химическая структура спартеина ($C_{15}H_{26}N_2$), обозначения колец, входящих в его структуру, и нумерация атомов приведены ниже. Спартеин представляет собой азотсодержащее органическое вещество, у которого азот входит в состав двух замкнутых циклических хинолизинидиновых систем (A/B и C/D), сконденсированных по положениям C7-C8-C9.



Стереохимическая особенность спартеина состоит в том, что атомы водорода при C6 и C11 находятся относительно центрального метиленового мостика C7-C8-C9 в *цис*- и *транс*-положениях соответственно. У α -изоспартеина эти атомы водорода находятся в *цис*-положениях, а у β -изоспартеина – в *транс*-положениях. Каждая из *бис*-хинолизинидиновых систем может иметь в этой ситуации два конформера (*цис*- или *транс*-), отличающихся положением атомов водорода при C6 или C11 относительно ориентации неподеленной пары электронов атома азота N1 или N16 соответственно. A/B система молекулы спартеина имеет форму “стул-стул” и является *транс*-хинолизинидиновой. Она относительно устойчивая к конформационной инверсии атома N1. Другая, C/D система, напротив, намного более восприимчива к инверсии атома азота N16. Присутствие конформационно-мобильного атома азота N16 в мостике C/D системы обеспечивает взаимопревращения между ее “лодка-стул” *транс*-конформацией и “стул-стул” *цис*-конформацией. Очевидно, что в этой ситуации молекула спартеина может существовать в форме двух взаимопревращающихся конформеров: *транс* (A/B) : *транс* (C/D)-конформер (“стул-стул” : “лодка-стул” формы *бис*-хинолизинидиновых систем) и *транс* (A/B) : *цис* (C/D)-конформер (“стул-стул” : “стул-стул” формы *бис*-хинолизинидиновых систем).

Информация о конформационной устойчивости молекулы спартеина получена на основе выполненных квантово-химических расчетов и анализа геометрической структуры этих соединений. Для оптимизации геометрической структуры конформеров использовался полуэмпирический квантово-химический метод AM1 (программа HyperChem). На рисунке 1 показаны оптимизированные химические структуры конформеров спартеина (**1a**, **1b**), α -изоспартеина (**2a**, **2b**) и β -изоспартеина (**3a**, **3b**)

и относительные энергии их связей (относительно энергии связей конформера **1b**: $\Delta E_{\text{отн}} = E_i - E_{1b}$; $E_{1b} = -4165,160$ ккал/моль).

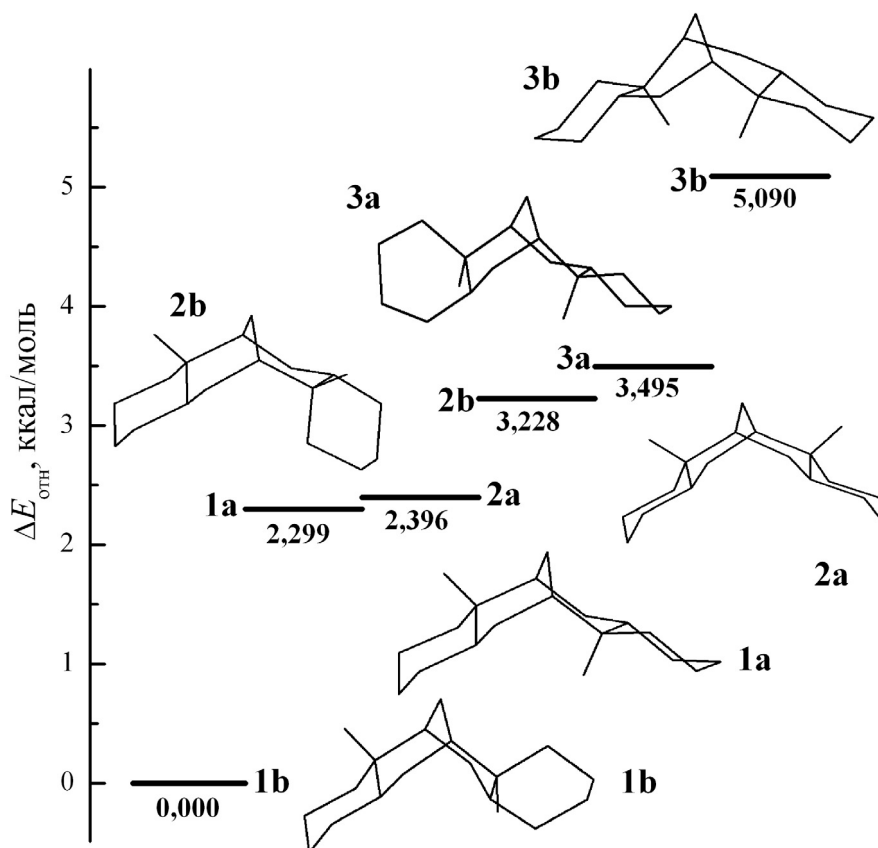


Рисунок 1 – Оптимизированные геометрические структуры конформеров спартеина (**1a**, **1b**), α -изоспартеина (**2a**, **2b**) и β -изоспартеина (**3a**, **3b**) и относительные энергии их связей

Расчет показал, что наиболее устойчивыми являются конформации спартеина **1a**, **1b** и α -изоспартеина **2a**, что не противоречит литературным данным [2]. Расчеты указывают на то, что самым энергетически устойчивым является *транс* (A/B) : *цис* (C/D)-конформер спартеина (**1b**) (“стул-стул” : “стул-стул” формы бис-хинолизидиновых систем), энергия связей которого на $\sim 2,3$ ккал/моль ниже энергии конформера **1a**. Вероятнее всего, у конформера **1a**, в структуре которого присутствует одно хинолизидиновое кольцо (C) в форме “лодка”, имеет место ван-дерваальсово взаимодействие между направленными вверх атомами центрального метиленового мостика и атомом азота N16, что формирует структуру энергетически менее выгодную. Кроме того, для конформера **1a** проявляется стерическое взаимодействие между неподеленной парой

электронов азота N1 и двумя водородами – H17 и H11. Такие типы стерического отталкивания не реализуются для конформера **1b**, у которого C/D бис-хинолизидиновая система имеет форму “стул-стул” – это является причиной того, что этот конформер энергетически более выгоден. Из оптимизированных структур видно (рисунок 1), что у конформера **1b** неподеленные пары электронов двух азотов N1 и N16 направлены друг к другу, делая его эффективным бидентантным лигандом. Для конформера **1a** эти два атома азота имеют независимые монодентантные акты координации металла.

Литература

1. Wink M. Quinolizidine alkaloids: biochemistry, metabolism and function in plants and cell suspension cultures // *Planta Medica* – 1987. – Vol.53, N 6. – P.509-514.
2. Jasiewicz B.; Boczoń W.Ł., Kowalczyk A. Synthesis and spectral characterization of sparteine and α -isosparteine complexes with copper(II) sulfate // *J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol. 60, N 22. – P.2441–2448.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТА ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ С КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ

Павич Т.А.¹, Воробей А.В.¹, Арабей С.М.², Соловьев К.Н.¹

¹ *Институт физики имени Б.И.Степанова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, e-mail: pavich@imaph.bas-net.by*

² *Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь, e-mail: arabei.chemistry@batu.edu.by*

Комплексы некоторых редкоземельных элементов, в частности, европия (Eu^{3+}), с органическими хелатирующими аддендами обладают специфическими люминесцентными свойствами, позволяющими использовать их в качестве высокочувствительных люминесцентных зондов в биомедицинских исследованиях [1]. Одним из актуальных направлений современной медицины является разработка и синтез селективных к клеткам патологически измененных тканей (в частности, к клеткам опухолей) люминесцентных зондов. Такая селективность может быть осуществлена с использованием конъюгатов, включающих люминесцентный зонд, связываемых со специфическими рецепторами экспрессируе-