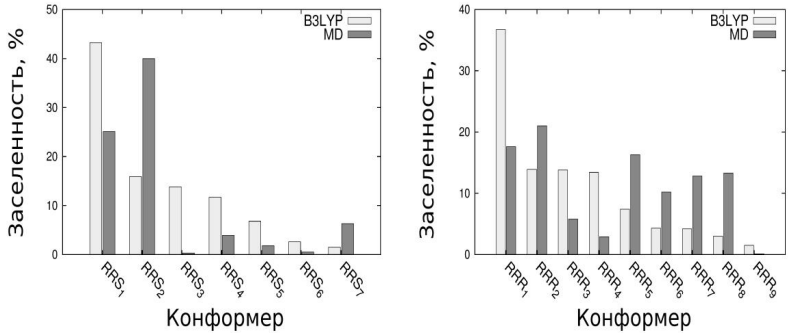


Рисунок 2. Населенности конформеров RRS_i молекулы брассинолида и RRR_i молекулы 24-эпибрассинолида по данным кванто-химических (B3LYP) и молекулярно-динамических (в воде) (MD) расчетов

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ (–)-СПАРТЕИНА

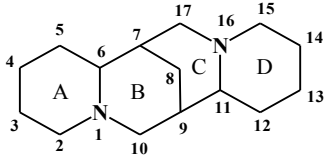
Арабей С.М.[1], **Павич Т.А.**[2]

[1]*Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь*
[2]*Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Алкалоиды люпина, одним из которых является (–)-спартеин, известны главным образом из-за их биологической и биохимической активности [1]. Кроме того, молекулы данного класса алкалоидов являются естественными бидентантными лигандами и находят различные применения в координационной химии и практике, что требует систематических исследований их спектрально-люминесцентных свойств. Цель настоящей работы – интерпретация ИК и КР спектров (–)-спартеина на основе результатов квантово-химических расчетов, а также выявление спектральных проявлений особенностей его молекулярной структуры.

(–)-Спартеин является бисхинолизидиновым алкалоидом с ограниченной конформационной гибкостью (структура изображена ниже). Он представляет собой бесцветную маслянистую жидкость.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm



Спектр ИК поглощения жидкого (–)-спартеина зарегистрирован на ИК-фурье-спектрометре NEXUS с программным обеспечением OMNIC при спектральном разрешении 2 $см^{-1}$ и усреднении 256 сканирований при использовании инфракрасного микроскопа. ИК спектр получен для тонкослойного жидкого образца между таллий бромид-йодидными пластинами КРС-5. КР спектр (–)-спартеина был получен на спектрографе «SpecrtaPro 500i» путем накопления сигнала от 30 сканирований ($\lambda_{возб}$ = 532 нм). Для регистрации КР спектра (–)-спартеин использован жидкий образец, помещенный в капиллярную стеклянную трубку. Анализ колебательных состояний спартеиновой части молекулы был выполнен на основе квантово-химических расчетов частот и формы нормальных колебаний с привлечением полуэмпирического метода PM3 на базе стандартной компьютерной программы HyperChem с использованием полученных в работе результатов оптимизации геометрической структуры низкоэнергетического конформера спартеина [2].

Как показал эксперимент, большинство колебаний (–)-спартеина активно проявляются как в ИК, так и в КР спектре (на рисунке 1 приведено их сравнение). Видно, что практически для всех колебательных линий можно найти соответствие в двух спектрах. Этот факт свидетельствует о том, что результаты расчетов ИК спектров (частот нормальных колебаний и их форм) можно использовать и для интерпретации КР спектров. В ИК спектре (–)-спартеин в области 200–1750 $см^{-1}$ проявляется большое количество линий высокого спектрального разрешения (рисункок 1 (кривая 1). КР спектр жидкофазного образца (–)-спартеина также имеет богатую колебательную структуру (рисунок 1, кривая 2). Отметим, что литературе, данные по КР спектрам практически не использовались для изучения колебательных состояний алкалоидов люпина, и только в работе [3] представлен КР спектр спартеина сульфата пентагидрата в KBr.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

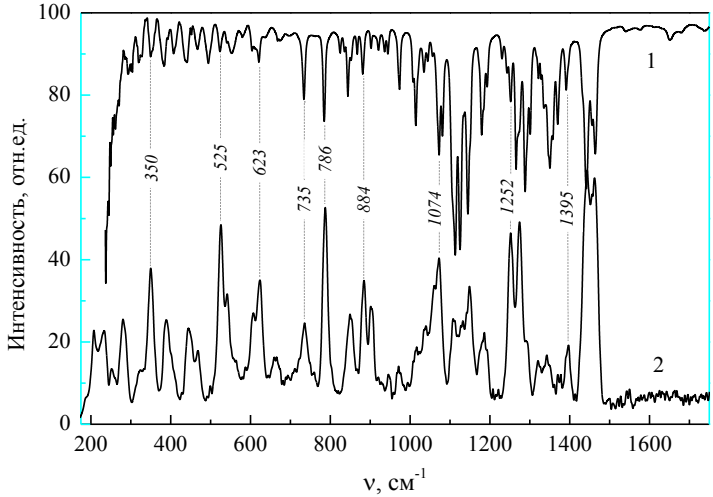


Рисунок 1 – ИК (1)и КР (2) спектры жидкого (–)-спартеина.

Как показали результаты расчета, в области 1480–900 см$^{-1}$ ИК и КР спектров (–)-спартеина проявляются в основном деформационные C–N–C и C–C–C колебания сложной формы. Так, колебание с экспериментальной частотой 1465 см$^{-1}$ соответствует вырожденным плоским деформационным C–N–C колебаниям (расчет дает две колебательные частоты: 1468 см$^{-1}$ для C17–N16–C15 деформационного колебания и 1467 см$^{-1}$ для C2–N1–C10 деформационного колебания). Колебания с частотами 1442 и 1430 см$^{-1}$ имеют аналогичные по форме деформационные колебания, но с заметным вкладом валентных N16–C11 и N1–C6 колебаний соответственно. В области 1390–1350 см$^{-1}$ проявляются деформационные C–C–C колебания различных пиперидиновых колец. Колебания с частотами около 1200 см$^{-1}$ соответствуют, согласно расчетам, неплоским колебаниям атомов N16 и N1 соответствующих колец. Сложным деформационным колебаниям атомов A-кольца и A/B-системы соответствуют колебания с экспериментальными частотами 1035 и 973 см$^{-1}$. Колебание с частотой 938 см$^{-1}$ принадлежит деформационному C7–C8–C9 колебанию метиленового мостика. Низкочастотные колебания (494 и 441 см$^{-1}$) имеют существенный вклад сложных деформаций D- и A-колец соответственно. Расчеты показывают, что колебания с частотами в области 200–400 см$^{-1}$ обусловлены неплоскими или крутильными колебаниями A/B-системы как единого целого.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

Полученные экспериментальные сведения о связи химической структуры спартеина со спектральными свойствами (ИК и КР спектры) могут быть использованы при разработке научных основ спектрального экспресс-метода контроля алкалоидности (количественная и качественная оценка) различных природных и техногенных продуктов.

Литература

1. Wink, M. Quinolizidine alkaloids: biochemistry, metabolism and function in plants and cell suspension cultures / M.Wink // Planta Medica. – 1987. - Vol.53, Issue 6. - P.509-514.
2. Павич А.А. Теоретические исследования структуры и стабильности конформеров молекулы спартеина / А.А. Павич, С.М. Арабей // Сборник статей Межд. научной конференции "Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем", Минск, Беларусь, – 2012. – Ч.1. – С.65-68.
3. Павич А.А. Перспективы разработки спектрального метода анализа алкалоидов люпина в природных и техногенных продуктах / А.А. Павич, С.М. Арабей, В.А. Чернявский // Агропанорама. – 2011. – №4. – С.33-37.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРКАЛЯТОРОВ С ДНК

Вардеванян П.О., Антонян А.П., Саакян В.Г.

Ереванский государственный университет, Факультет Биологии, Кафедра Биофизики, Ереван, Армения

Изучение особенностей связывания лигандов, содержащих группу ароматических колец с ДНК, имеют практическую важность, поскольку многие из этих соединений проявляют ярко выраженную биологическую активность [1-3]. В последнее время различные лиганды, в том числе бромистый этидий (БЭ), метиленовый синий (МС), все чаще применяются также в качестве биосенсоров, активных редокс молекул, для обнаружения повреждений в ДНК. Эти лиганды являются подходящими сенсорами для обнаружения ДНК в различных образцах, в которых она присутствует в наномолярных концентрациях [2,3].

Важно отметить, что лиганды могут связываться с ДНК несколькими способами, один или несколько из которых могут скрываться под ос-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm