

2. Khatypov R.A., Khmel'nitskiy A.Yu., Khristin A.M., Fufina T.Yu., Vasilieva L.G., Shuvalov V.A. Primary charge separation within P870* in wild type and heterodimer mutants in femtosecond time domain // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2012. – V. 1817. – P. 1392–1398.

ХАРАКТЕР НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ МАКРОЦИКЛА NH ТАУТОМЕРОВ КОРРОЛА

Кленицкий Д.В., Крук Н.Н.

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, e-mail: krukmiakai@yahoo.com*

В последние два десятилетия исследование корролов получило новый импульс в силу развития новых эффективных методов их синтеза. Как известно, в макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в мезо-положении, вследствие чего два пиррольных фрагмента соединены непосредственно C_α - C_α связью. Это приводит к изменению контура π -сопряжения и характера альтернирования связей в макроцикле. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов. Расстояние между протонами, присоединенными к атомам азота на противоположных пиррольных кольцах, оказывается близким к сумме их Ван-дер-Ваальсовских радиусов, что приводит к нарушению плоскостности макроцикла. Вместе с тем, уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирроленинового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая является фактором, способствующим планаризации макроцикла.

В основе анализа неплоскостных искажений лежит расчет величины отклонений Δz атомов от средней плоскости макроцикла, которая определяется как плоскость с наименьшим среднеквадратичным отклонением скелетных атомов макроцикла. Для корролов выбор средней плоскости макроцикла затруднен, так как из-за асимметрии молекулы не все атомы макроцикла эквивалентны. Кроме этого, средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т.е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации. В результате проведенного анализа молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) 5,10-метил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррола (AB₂ коррола), полученной в

результате квантово-химических расчетов [1], было показано, что 7 атомов углерода C1, C4, C5, C6, C9, C16, C19 практически остаются в одной плоскости для двух таутомеров (нумерация согласно номенклатуре IUPAC). Поэтому в качестве средней плоскости макроцикла использована плоскость, определяемая минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16, и C19 (7C плоскость). Эту же плоскость мы использовали для анализа 5,10,15-фенил-18-нитро-коррола (A_3 коррола), для которого методами рентгено-структурного анализа установлена молекулярная структура NH таутомера T1 [2].

Наблюдаемый асимметричный характер неплоскостных искажений макроцикла NH таутомеров корролов (рис. 1, а-в) аналогичен асимметричному искажению макроцикла порфиринов, у которых объемные периферические заместители локализованы на одной половине макроцикла (рис. 1, г).

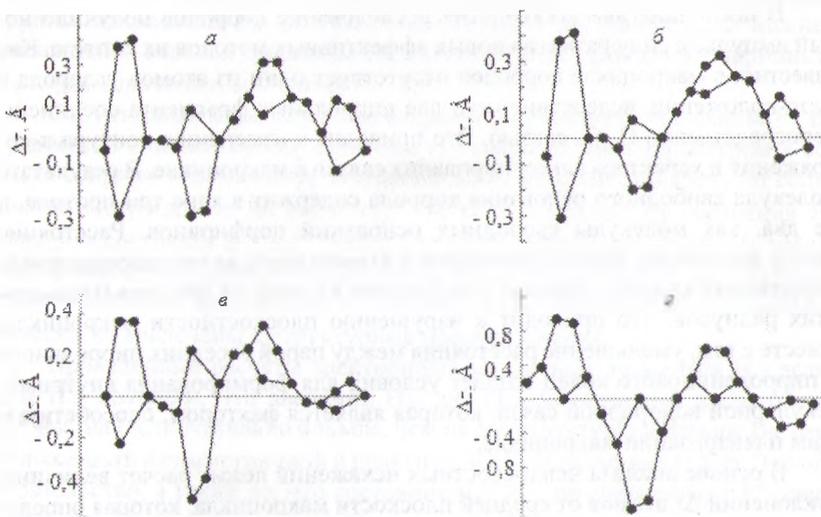


Рисунок 1 – Диаграмма отклонений атомов от средней плоскости макроцикла: а) T1 таутомер AB_2 коррола; б) T2 таутомер AB_2 коррола; в) T1 таутомер A_3 коррола; г) 2,3,7,8-этил-5,10,15,20-фенилпорфирин. Пиррольные (пирролениновые) кольца *A, B, C, D* изображены слева направо

Молекула порфирина формирует конформер седлообразного типа, у которого все атомы азота остаются в средней плоскости макроцикла. А в

случае корролов атомы азота пиррольных колец *B*, *C*, и *D* находятся вне средней плоскости макроцикла по одну сторону от нее. В результате формируется волнообразно искаженная молекулярная структура макроцикла. Следует отметить, что направление данного волнообразного искажения остается неизменным при NH таутомеризации.

Амплитуды отклонений от средней плоскости отдельных атомов макроцикла NH таутомеров существенно различаются. В качестве меры неплоскостных искажений сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 скелетных атома, мы ввели величину Δz_3 :

$$\Delta z_3 = \sqrt{\frac{1}{23} \sum_{i=1}^{23} \Delta z_i^2},$$

где Δz_i – отклонение *i*-го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла. Анализ рассчитанных величин Δz_3 показывает, что оба NH таутомера АВ2 коррола обнаруживают одинаковые в пределах ошибки неплоскостные искажения (0,200 и 0,198 Å для таутомеров Т1 и Т2 соответственно). В то же время для АЗ коррола отмечается небольшое увеличение величины $\Delta z_3 = 0,215$ Å. По нашему мнению, данное изменение величины Δz_3 может быть объяснено различием во вращательной степени свободы арильных заместителей в мезо-положениях макроцикла у двух исследованных корролов. Действительно, в первом случае все заместители имеют объемные атомы (группы) в каждом орто-положении арильных колец (либо метильные группы, либо атомы хлора). Это препятствует свободному вращению заместителей. Во втором случае во всех мезо-положениях присоединены фенильные группы, у которых нет стерических ограничений для вращения, что позволяет молекуле коррола сформировать конформер с существенно меньшими двугранными углами между плоскостями фенильных групп и средней плоскостью макроцикла. Это согласуется с рассчитанными величинами двугранных углов для двух корролов [3]. Таким образом, можно предложить, что степень непланарности макроцикла коррола зависит от типа заместителей в мезо-положении.

Литература

1. W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes and M. M. Kruk, Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH tautomers // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118, №5. – P. 862–871.

2. R. Paolesse [et al.], β -Nitro-5,10,15-tritolylicorroles // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – P. 6928–6942.
3. Д. В. Клеицкий, Н. Н. Крук, Взаимосвязь типа периферического замещения макроцикла корролов и характера его неплоскостных искажений // *Труды БГТУ*. – 2015. – серия: химия, технология органических веществ и биотехнология. – № 4(177). – С. 24-28.

НАКОПЛЕНИЕ ФИКОЦИАНИНА И ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КЛЕТКАХ *SPIRULINA PLATENSIS* В УСЛОВИЯХ СВЕТОДИОДНОГО ОСВЕЩЕНИЯ РАЗНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА

Козел Н.В., Адамчик К.О., Мананкина Е.Е., Булда К.Ю.

Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Spirulina platensis является основным объектом промышленной биотехнологии водорослей и используется для получения биомассы, обогащенной различными ценными веществами – β -каротином, лютеином, токоферолом, полиненасыщенными жирными кислотами [1]. Известно, что среди синезеленых водорослей *Spirulina platensis* является рекордсменом по накоплению таких антиоксидантов, как фикоцианин и фенольные соединения [2]. Однако промышленное культивирование водорослей, в частности *Spirulina*, в климатических условиях Беларуси связано с большими затратами на освещение. Использование в процессе выращивания водорослей энергоэффективных источников света на основе светодиодов позволит снизить затраты на их производство, а оптимизация спектрального состава осветителей даст возможность не только увеличить продуктивность водорослей, но и добиться повышенного накопления в клетках биологически ценных веществ.

В работе исследовали влияние светодиодного освещения разного спектрального состава на накопление в клетках *Spirulina platensis* фикоцианина и фенольных соединений. В качестве объекта исследования использовали трихомную синезеленую водоросль (цианобактерию) *Spirulina (Arthrospira) platensis* (Nordstedt) Geitler (штамм IBCE S-2 из коллекции Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси). Водоросль выращивали на стандартной среде Зарроука в стеклянных емкостях в режиме 14 ч света – 10 ч темноты при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 7 дней.