

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗЕРКАЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

В.С. Горелик, А.И. Асанов, Л.И. Злобина,
Е.А. Козулин, А.Т. Козулин

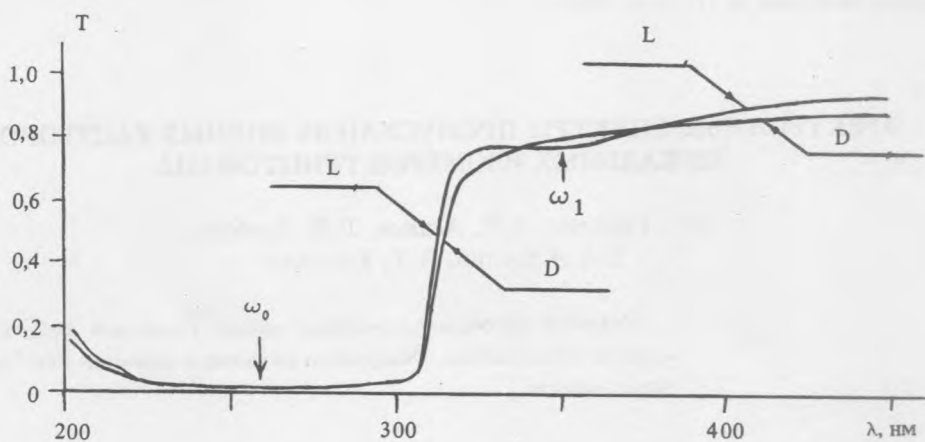
Получены спектры пропускания водных растворов зеркально-симметричных молекул триптофана. Обнаружено различие в спектрах для "левой" и "правой" форм молекул.

Молекулы триптофана относятся к гетероциклическому типу аминокислот и играют важную роль в белковых структурах и биологических процессах. Как и другие молекулы протеиновых аминокислот, триптофан может существовать в виде двух зеркально-симметричных форм: "левой" (L) и "правой" (D), характеризующихся высоким потенциальным барьером перехода между ними.

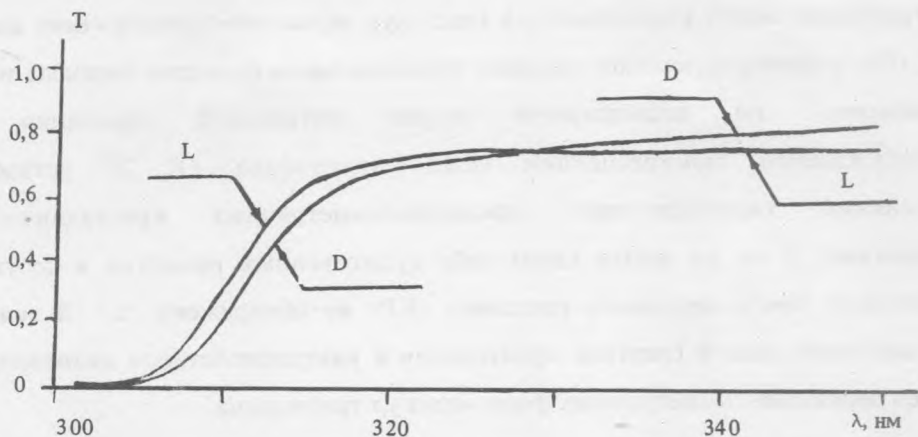
В экспериментах по исследованию второй оптической гармоники (ВОГ) и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) триптофана [1, 2] установлено, что нелинейно-оптические характеристики зеркально-симметричных кристаллических форм триптофана различны. В то же время каких-либо существенных различий в соответствующих спектрах решеточного комбинационного рассеяния (КР) не обнаружено [3]. В связи с этим в данной работе выполнен анализ спектров пропускания в ультрафиолетовом диапазоне частот для водных растворов зеркально-симметричных форм молекул триптофана.

Регистрация спектров пропускания проводилась на автоматизированной установке КСВУ-12 в диапазоне длин волн 200-450 нм. Регистрировался спектр испускания лампы возбуждающего излучения и спектр пропускания через кварцевую кювету с исследуемой жидкостью. В результате обработки полученных спектров с помощью ЭВМ строились истинные спектры пропускания растворов триптофана, разностные спектры для "левой" и "правой" форм молекул, а также спектры производных исходных спектров пропускания. Ошибка в полученных данных для коэффициента пропускания составляла не более 1—2%. Концентрация исследуемого вещества в растворе составляла 1 г/л.

На рис. 1 приведены спектры пропускания для водных растворов L- и D-форм триптофана в диапазоне 200-450 нм с учетом их корректировки на спектр излучения лампы. Кривая пропускания L-триптофана располагается выше соответствующей кривой D-триптофана во всей исследуемой области спектра (рис. 1а), за исключением небольшого интервала длин волн вблизи 350 нм.



а



б

Рис. 1. а) Спектральные зависимости пропускания водных растворов L- и D-триптофана. б) Участок той же спектральной зависимости в увеличенном масштабе.

Наблюдаемое отличие кривых пропускания превышает ошибку измерения. Из детального спектра этого участка в увеличенном масштабе (рис. 1б) видно, что точка пересечения обсуждаемых кривых со стороны коротких длин волн соответствует 326 нм.

На рис. 2 приведены спектр разности функций пропускания $T(\lambda) = T_L(\lambda) - T_D(\lambda)$ "левой" и "правой" форм, а также спектр производной $dT/d\lambda$. Разность функций пропускания $T(\lambda)$

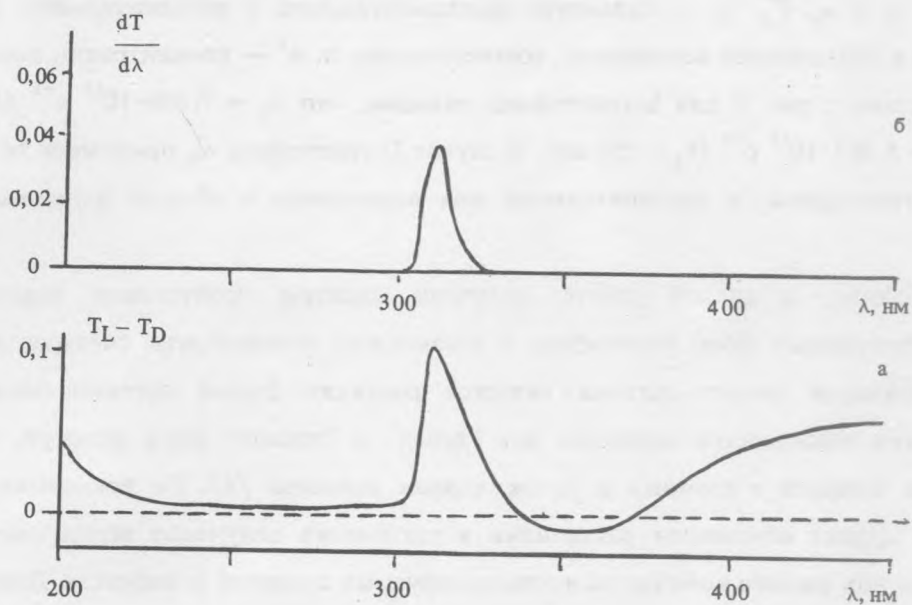


Рис. 2. а) Спектральная зависимость разности пропускания водных растворов L- и D-триптофана. б) Спектр производной разности пропускания.

оказывается везде положительной, за исключением интервала 340-370 нм; наибольшее значение эта разность принимает вблизи края полосы фундаментального поглощения для $\lambda = 310$ нм. Форма кривых производных для "левого" и "правого" изомеров практически не отличается, максимум этой кривой соответствует точке перегиба на кривых пропускания $T_L(\lambda)$ и $T_D(\lambda)$. Наблюдаемые отличия в спектрах пропускания водных растворов коррелируют с различиями в форме кривых двухфотонно-возбуждаемой люминесценции кристаллов L- и D-триптофана [1, 2].

Интенсивность светового пучка, прошедшего через кювету со слабо концентрированным раствором вещества, может быть представлена в виде: $I = I_0 e^{-\alpha l} \approx I_0(1 - \alpha l)$, где l — толщина поглощающего слоя, α — показатель поглощения. Показатель поглощения связан с мнимой частью диэлектрической проницаемости: $\alpha(\omega) = \omega \epsilon''(\omega) / c n_1$, где n_1 — действительная часть показателя преломления, слабо зависящая от частоты ω . С учетом фундаментального электронного поглощения, обусловленного примесями и дефектами, уровни которого расположены вблизи возбужденного электронного терма, выражение для $\epsilon''(\omega)$ можно представить в виде:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{e^2 F_0 n \gamma_0 \omega}{\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2]} + \frac{e^2 F_1 n' \gamma_1 \omega}{\epsilon_0 m [(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma_1^2 \omega^2]}$$

Здесь ω_0 , F_0 , γ_0 и ω_1 , F_1 , γ_1 — параметры фундаментального и дополнительного осцилляторов, дающих вклад в наблюдаемое поглощение, соответственно; n , n' — концентрации молекул.

В соответствии с рис. 2 для L-триптофана находим, что $\omega_0 = 7,246 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 = 260 \text{ нм}$) и $\omega_1 = 5,383 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda_1 = 350 \text{ нм}$). В случае D-триптофана ω_0 принимает то же значение, что и для L-триптофана, а дополнительный пик поглощения в области длинноволнового края отсутствует.

Таким образом, в данной работе получены спектры пропускания водных растворов зеркально-симметричных форм триптофана и установлено отличие этих спектров друг от друга. Возможной причиной такого отличия является различие формы потенциальных кривых и соответствующих вероятностей переходов для "левой" и "правой" форм молекул, что связано с несохранением четности в атомных и молекулярных явлениях [4]. Не исключено, однако, что наблюдаемый эффект обусловлен различиями в технологии получения зеркальных изомеров и присутствием в них разного количества неконтролируемых примесей и дефектов. Для однозначного объяснения наблюдаемого эффекта необходимо проведение дополнительных экспериментов с другими зеркальными изомерами и образцами, полученными в различных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агальцов А.М., Горелик В.С. Краткие сообщения по физике ФИАН, №2, 43 (1989).
2. Gorelik V.S., Agaltzov A.M., Zlobina L.I. Journ. of Molec. Structure, 266, 121 (1992).
3. Горелик В.С., Злобина Л.И. Краткие сообщения по физике ФИАН, №10, 23 (1988).
4. Хриплович И.Б. Несохранение четности в атомных явлениях. М., Наука, 1981.

Поступила в редакцию 6 ноября 1992 г.