

"СКРЫТАЯ" ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛ

В.Л.Макаров

Рассматривается вопрос о появлении оптической активности у ансамбля ориентированных симметричных молекул, оптически неактивных при хаотической ориентации. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие существование такой "скрытой" оптической активности и демонстрируются возможности этого метода исследования молекул.

Спектроскопия кругового дихроизма (КД) зарекомендовала себя как эффективный метод исследования структуры молекул и нашла широкое применение в физике, химии и биологии. Однако, круг исследуемых этим методом объектов, ограничивался до сих пор асимметричными молекулами. Вращательная сила R_{oa} , характеризующая знак и интенсивность полосы КД для перехода молекулы из основного состояния o в возбужденное a в случае изотропного распределения молекул описывается формулой [1]

$$R_{oa} = \text{Im}(\vec{\mu}_{oa} \mathbf{m}_{ao}), \quad (1)$$

где $\vec{\mu}_{oa}$ и \mathbf{m}_{ao} – матричные элементы перехода операторов электрического и магнитного дипольного момента. Выражение (1) накладывает ограничение на симметрию молекул: оптически активны лишь те молекулы, в которых отсутствует центр инверсии и плоскости симметрии. Ситуация меняется при переходе к ориентированным системам. Изучение спектров КД ориентированных молекул позволяет получать более полную информацию о их структуре, и именно это обстоятельство привлекло внимание исследователей к данной проблеме. Однако, как ни странно, вне внимания остался другой, не менее важный аспект, а именно то, что ориентация позволяет значительно расширить число исследуемых молекул.

Оптическая активность ансамбля ориентированных молекул описывается тензором вращательной силы \mathcal{R}_{ij} , который может быть представлен в виде суммы двух тензоров \mathcal{R}^M_{ij} и \mathcal{R}^Q_{ij} [2]

$$\mathcal{R}_{ij} = \mathcal{R}^M_{ij} + \mathcal{R}^Q_{ij}, \quad (2)$$

$$\mathcal{R}^M_{ij} = \frac{3}{2} \text{Im} [(\vec{\mu}_{oa} \mathbf{m}_{ao}) \sigma_{ij} - m_{iao} \mu_{joa}], \quad (3)$$

$$\mathcal{R}^Q_{ij} = - \left(\frac{3 \omega_{ao}}{4c} \right) \text{Re} (\epsilon_{ikl} \vec{\mu}_{loa} Q_{kjao}), \quad (4)$$

где \mathcal{R}^M_{ij} и \mathcal{R}^Q_{ij} – тензоры вращательной силы, связанные с магнито-дипольным и электрическим квадрупольным переходными моментами \mathbf{m}_{ao} и $(Q_{kj})_{ao}$, соответственно; ϵ_{ikl} – символ Леви –

Чевита, σ_{ij} — символ Кронекера, ω_{oa} — частота перехода, c — скорость света. При пространственном усреднении тензор R_{ij}^M вырождается в псевдоскаляр (1), а тензор R_{ij}^Q усредняется до нуля. Выражения (3) и (4) накладывают на молекулу более слабые ограничения, чем (1), они требуют лишь отсутствия у нее центра инверсии и допускают существование плоскостей симметрии. Таким образом, введение ориентации может, в принципе, приводить к проявлению оптической активности у молекул, оптически неактивных при хаотической ориентации. Этот феномен мы будем называть "скрытой" оптической активностью.

Остановимся на той части тензора R_{ij} , которая связана с магнитодипольным переходным моментом. Для молекул без центра инверсии, но с плоскостями симметрии первый член в (3) равен нулю, поэтому

$$R_{ij}^M = -3/2 \text{Im} [m_{i\alpha\alpha} \mu_{j\alpha\alpha}]. \quad (5)$$

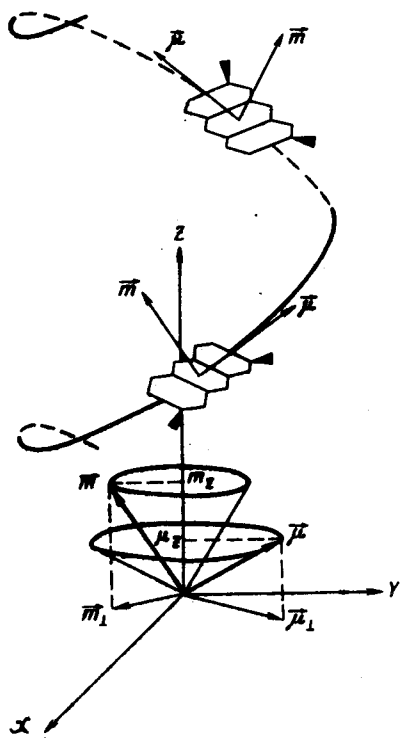


Рис. 1. Схема расположения молекул в спиральной матрице и ориентации переходных моментов $\vec{\mu}$ и \vec{m}

Рассмотрим ситуацию, когда молекулы расположены на спиральной матрице, как показано на рис. 1. Такое расположение молекул моделирует, например, укладку лигандов в спиральных биополимерах и холестерических жидких кристаллах. В силу аксиальной симметрии системы вдоль оси z , тензор R_{ij}^M частично усредняется и принимает диагональный вид (в координатах $x; y, z$)

$$R^M = \begin{pmatrix} R_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & R_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & R_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$R_{\perp}^M \equiv R_{xx}^M = R_{yy}^M = \frac{3}{4} \operatorname{Im} [\mu_{z0a} m_{z0a}], \quad (7a)$$

$$R_{\parallel}^M \equiv R_{zz}^M = \frac{3}{2} \operatorname{Im} (\vec{\mu}_{\perp 0a} m_{\perp 0a}), \quad (7b)$$

а $\vec{\mu}_{\perp 0a}$ и $m_{\perp 0a}$ — проекции векторов $\vec{\mu}_{0a}$ и m_{0a} на плоскость xy . Если расположение молекул в матрице таково, что вектор m_{0a} лежит в плоскости векторов $\vec{\mu}_{0a}$ и z , то выражения (7) принимают вид:

$$R_{\perp}^M = \frac{3}{8} \sin 2\alpha \operatorname{Im} [\mu_{0a} m_{0a}], \quad (8a)$$

$$R_{\parallel}^M = -\frac{3}{4} \sin 2\alpha \operatorname{Im} [\mu_{0a} m_{0a}], \quad (8b)$$

где α — угол наклона вектора $\vec{\mu}_{0a}$ к плоскости xy . Как видно из выражений (8), максимальное по абсолютной величине значение компонент R_{\perp}^M и R_{\parallel}^M достигается при угле $\alpha = 45^\circ$. В этом случае, при наблюдении вдоль оси z , будет проявляться и максимальный эффект "скрытой" оптической активности. При $\alpha = 0$ и $\alpha = 90^\circ$ компоненты тензора вращательной силы равны нулю, что соответствует возбуждению либо только электрического, либо только магнитного дипольного момента. Ниже приводятся экспериментальные данные, подтверждающие существование "скрытой" оптической активности у плоских молекул и демонстрирующие потенциальные возможности предлагаемого метода.

Исследовались спектры КД молекул профлавина (группа симметрии c_{2v}) адсорбированных на двухспиральных молекулах ДНК и РНК. Комплексы ДНК — ПФ и РНК — ПФ ориентировались в проточной кювете, устройство которой позволяло регистрировать КД в направлении преимущественной ориентации полимеров и избегать эффектов линейного дихроизма [3, 4]. На рис. 2 приводятся спектры КД указанных комплексов в области поглощения красителя с максимумом 460 нм . В обоих случаях при ориентации проявляется "скрытая" оптическая активность, причем наиболее ярко этот эффект выражен в случае комплекса профлавина с ДНК, о чем свидетельствует полное отсутствие эффекта КД для неориентированного раствора. Электрический дипольный момент перехода полосы 460 нм лежит в плоскости молекулы профлавина и направлен вдоль ее длинной оси. Соответствующий магнитный момент перпендикулярен плоскости молекулы. Сопоставление экспериментальных результатов с теорией (формулы (8)) приводит к следующим существенным выводам: а) плоскости молекул красителя в комплексах ДНК — ПФ и РНК — ПФ не перпендикулярны оси спирали полимеров, а составляют некоторый угол с нормальной к оси плоскостью; б) знак наклона красителя в комплексе ДНК — ПФ противоположен знаку наклона в комплексе РНК — ПФ; в) величина угла наклона красителя в комплексе РНК — ПФ примерно вдвое больше, чем в комплексе ДНК — ПФ. Такой результат качественно согласуется с моделью интеркаляции [5], согласно которой молекулы красителя прослаиваются между парами оснований ДНК и РНК и параллельны им. Используя известные значения угла наклона оснований в ДНК ($\alpha \approx 3^\circ$), величину дипольного момента μ_{0a} полосы 460 нм ($5,9 \text{ д}$) и выражение (8), получим оценку магнитного

перехода момента красителя : $m_{ao} \approx 4 \mu_B$. Разумеется, это лишь некоторая эффективная величина, включающая в себя и возможный вклад квадрупольного момента.¹⁾

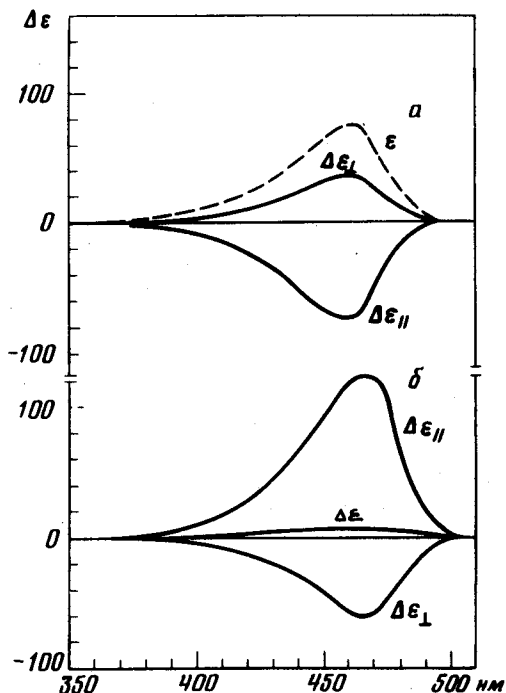


Рис. 2. Оптическая активность ориентированных молекул профлавина: *a* – спектры КД комплекса ДНК – профлавин, *b* – спектры КД комплекса РНК – профлавин, $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon_{||}$, $\Delta\epsilon_{\perp}$ – изотропный, продольный и поперечный круговой дихроизм, ϵ – поглощение (в молярных величинах)

Резюмируя, можно сказать, что явление "скрытой" оптической активности, тесно связанное с магнито-дипольными и квадрупольными переходными моментами, открывает новые возможности для изучения электронной структуры молекул и пространственного строения их комплексов с различными полимерами (в том числе и биологического происхождения).

Автор выражает искреннюю благодарность А.И.Полетаеву и П.Г.Свешникову за плодотворные дискуссии по затронутому вопросу и помощь в эксперименте.

Институт молекулярной биологии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30 июня 1977 г.

Литература

- [1] L.Rosenfeld, Z.Physik, 52, 161, 1928.
- [2] J.Snir, J.Schellman, J.Phys. Chem., 77, 1653, 1973.
- [3] S.Chung, G.Holzwarth, J. Mol. Biol, 92, 449, 1975.
- [4] A.J.Poletayev, L.E.Minchenkova, S.K.Zavriev, Mol. Biol. Rep, 3, 131, 1976.
- [5] L.S.Lerman, J.Mol. Biol., 3, 18, 1961.

¹⁾ Квадрупольная составляющая тензора вращательной силы в рассмотренном случае с точностью до коэффициента описывается выражением, аналогичным (8), где $\text{Im}(\mu_{oa} m_{ao})$ заменяется на $\text{Re}(\mu_{oa} Q_{ao})$.