

DISS. B 1009

L A C Z K Ó I L O N A

D-ÉS DL-HIDROXI-FENILALANIN IZOMÉREK KONFORMÁCIÓJA  
VALAMINT FLUORESzcENCIA TULAJDONSÁGAIK OPTIKAI  
AKTIVITÁSUK FÜGGVÉNYÉBEN

Egyetemi doktori disszertáció

S Z E G E D

1974

K é s z ü l t

a Magyar Tudományos Akadémia Szegedi Biológiai Központja  
Biofizikai Intézetében Dr. G a r a y András akadémikus  
vezetésével





## Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Bevezetés .....	1
2. Irodalmi áttekintés .....	3
2.1. Átmeneti elektromos és mágneses dipolus momentum .....	3
2.2. Emissziós jelenségek, triplet állapot .....	12
2.3. Az extended Hückel módszer .....	18
3. Kísérleti módszerek és eszközök leírása .....	23
4. Eredmények .....	25
4.1. Molekula szerkezet és permanens dipolus momentum kvantumkémiai meghatározása .....	25
4.2. Kísérleti eredmények .....	30
5. következtetések .....	36
Irodalomjegyzék .....	37



## 1. Bevezetés

A Pasteur elv kimondja, hogy azok a molekulák, amelyek aszimmetrikusak, tehát nem tartalmaznak szimmetria síkot vagy centrumot, optikailag aktívak. A természetben előforduló összes élő szervezet /kivéve néhány, az evolúció alsó fokán lévő előlényt/ a két lehetséges / L és D / optikai módosulat, un. enantiomerek közül kizárólag csak az egyiket tartalmazza. Így a fehérjék csak L-aminosavat, a nukleinsavak pedig csak D-ribózt tartalmaznak. Ezzel szemben a szervetlen világban vagy laboratóriumban szintetizált szerves vegyületek körében ez a kitüntetettség, un. optikai tisztaság nem tapasztalható [ 1 ]. Az optikai tisztaság kialakulása az evolúció során fontos lépés, lehetővé tesz egy olyan rendezett strukturát, amely nélkül az információ átadás lehetetlen volna. Ulbricht [ 2 ] szerint: "Az élő szervezetek a növekvő rendezetlenség törvénye ellen fejlődnek és egyre rendezettebbek lesznek ..." Az optikai tisztaság a rendezettség legfontosabb része ... Képzeljük el egy olyan DNS molekulát, amelyben a 2-D-deoxyribóz felét 2-L-deoxyribózzal helyettesítjük: egy rendezett struktúra, amely alapja a bázispáros kettős helix kialakulásának, elképzelhetetlen." De azon túl, hogy optikai tisztaság nélkül nem képzelhető el az élet magasrendű funkcióinak megléte, a helikális molekulák jelentős szerepet tölthetnek be az élő szervezet biokémiai folyamata-

iban.

Doktori disszertációm anyagát az orto-, meta-, para-D-illetve DL-tirozin oldataiban végzett kísérletek képezik, amelyeket kvantumkémiai számításokkal egészítettünk ki. Témája két csoportra bontható:

1. A molekuláris aszimmetriának a szerkezet energia háztartásában betöltött szerepét optikailag tiszta és racem tirozin oldatok fluoreszcenciájának koncentrációs kioltásával tanulmányoztuk.
2. Egy másik kísérlet sorozatban azt vizsgáltuk meg, hogy miként vesz részt az optikailag aktív molekula gerjesztett elektronja a triplet állapot kialakításában. Feltételezhető, hogy helikális molekulában a gerjesztett elektron által indukált átmeneti mágneses momentum kölcsönhat az elektron saját mágneses momentumával emelve a spinflip valószínűségét, amely viszont a triplet állapot populációját növeli. Mivel a kibocsátott fény intenzitása függ a molekula triplet szintjeinek betöltöttségétől is, a kérdés a lumineszcencia kvantumhatásfoka és az átmeneti mágneses momentum összehasonlításával tanulmányozható. A triplet állapot a biokémiai folyamatokban igen fontos. Ugyanis a szinglet gerjesztett állapotok élettartamai túl rövidek ahhoz, hogy közben kémiai reakció megvalósulhasson. Egyetlen kivétel a legalacsonyabb triplet állapot, amelynek elegendően hosszú élettartama már lehetővé teszi, hogy a molekula a reakcióban részt vegyen [ 3, 4, 5. ].

## 2. Irodalmi áttekintés

Egy optikailag aktív molekula lehet intrinzikusan aszimmetrikus, vagy intrinzikusan szimmetrikus. 1./ Az intrinzikusan aszimmetrikus molekula nem tartalmaz sem szimmetria síkot vagy centrumot, és optikai aktivitást mutat a szomszédos csoportok perturbáló hatásától függetlenül is. 2./ Az intrinzikusan szimmetrikus kromofor azonban csak aszimmetrikusan elhelyezkedő polarizált csoportokkal való kölcsönhatás következtében válik optikailag aktívvá. Poláros fényvel besugározva a két csoportba tartozó molekulákban ugyanazon jelenségek játszódnak le. Nevezetesen a fény síkját hullámhossz függvényében elforgatják /ORD/, valamint a jobbra ill. balra cirkulárisan poláros fényt különböző mértékben abszorbeálják /OD/. A két jelenséget együttesen Cotton-effektusnak nevezzük. A következőkben azokkal a fizikai paraméterekkel foglalkozunk, amelyek a királis molekulákban lejátszódó fent említett folyamatokat kvalitatíve leírják.

### 2.1 Átmeneti elektromos és mágneses dipolus momentum

Legtöbb molekula pozitív és negatív töltéseinek súlypontja nem esik egybe alapállapotban; a molekula permanens elektromos dipolmomentummal rendelkezik [6]. Fény abszorpciójakor a kromofor atommagjainak és elektronjainak relatív helyzete megváltozik: a töltéseloszlás ezen megváltozását nevezzük átmeneti elektromos dipolmomentumnak [7]. Az indukált dipolmomentum vektor mennyiség, nagysága a megfelelő



elektron átmenet abszorpciós spektrumából számítható ki. Ha feltételezzük, hogy az abszorpciós sáv Gaussi eloszlású, akkor az indukált elektromos dipolmomentum:

$$|\mu_{ei}| = 1,28 \cdot 10^{-19} \left( \frac{\epsilon_i^0 \Delta_i}{\lambda_i} \right)^{1/2} \quad / 1 /$$

ahol:  $\epsilon_i^0$ : a moláris dekadikus extinciókoefficiens az i-dik átmenet maximumánál;

$\lambda_i$ : az i-dik átmenet maximumának helye nm-ben

$\Delta_i$ : a sáv félszélessége  $\epsilon_i^0/e$ -nél.

Az átmeneti elektromos dipolmomentum egysége a Debye /D/, 1 Debye =  $10^{-18}$  el.sztat. egységet jelent.

A molekulák optikai aktivitásának vizsgálatára síkban polarizált fényt alkalmazunk, amely egymással fázisban levő jobbra és balra cirkulárisan poláros fénykomponens vektori összegeként írható le. Ha a molekula, amelyen a síkpolarizált fény áthalad aszimmetrikus, akkor az egyik cirkulárisan poláros komponens sebessége lecsökken, mivel kölcsönhatása a molekulával erősebb [ 8 ]. Külső megfigyelő számára ez egy jelentkezik, hogy a közeg törésmutatója,  $n$  erre a fénykomponensre nézve megnő, mivel:

$$n_L = \frac{c}{v_L} \quad \text{és} \quad n_R = \frac{c}{v_R}$$

ahol:  $c$ : a fény sebessége

$v_L$  és  $v_R$ : a balra ill. jobbra cirkulárisan poláros fény sebessége.

A kilépő fény továbbra is síkpolarizált lesz, de mivel komponensei fáziskésésben vannak, a belépő fény irányához képest elfordul / 1.a ábra /.

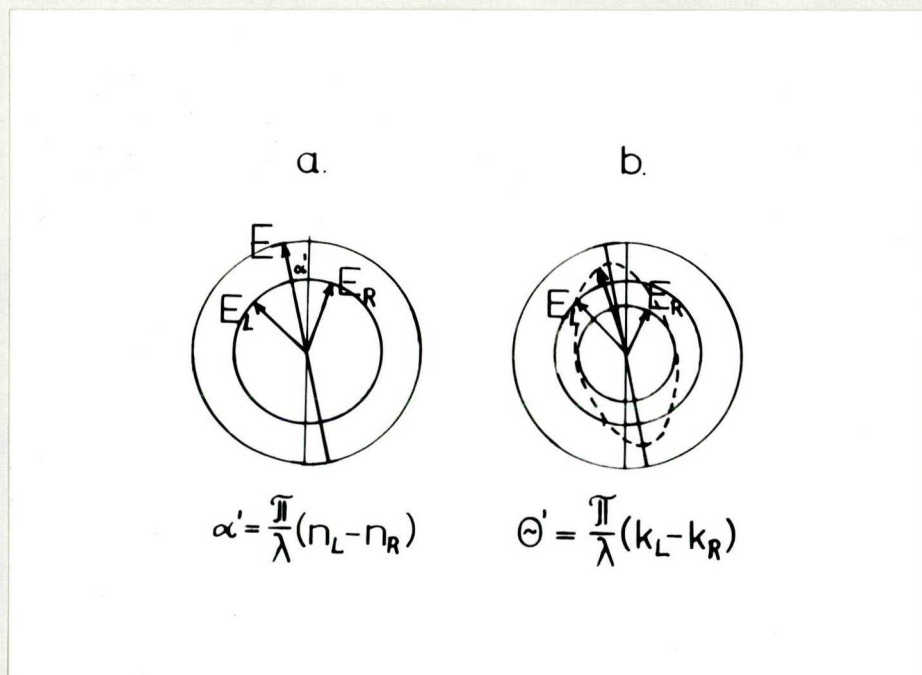
A forgatás szöge radiánokban:

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R) \quad / 2 /$$

A moláris forgatóképesség pedig:

$$[\phi] = \alpha \frac{18M}{\pi c} \quad / 3 /$$

ahol  $M$  a molekulaszúly,  $c$  az oldott anyag koncentrációja  $\text{gr/cm}^3$ -ben.



1. ábra

a./ Síkpolarizált fény síkjának elforgatása

b./ Síkpolarizált fény elliptikus polarizáltsága

A két cirkulárisan poláros fény nemcsak különböző sebességgel halad át a közegen, de az egyik komponens nagyobb mértékben is abszorbeálódik. Emiatt a kilépő fény a két vektor  $E_L$  és  $E_R$  nem lesz egyenlő, s mint az 1/b ábrán látható az eredő  $E$  vektor egy ellipszist ír le. A jelenséget cirkuláris dichroizmusnak nevezzük, és kvalitatíve az ellipticitással adjuk meg:

$$\Theta = \frac{\pi}{\lambda} (k_L - k_R) \quad / 4 /$$

$k$ : abszorpciós koefficiens a következő összefüggésből fejezhető ki

$$I = I_0 e^{-k l} \quad / 5 /$$

ahol:  $I$ ,  $I_0$ : a ki és belépő fény intenzitása

$l$ : a vizsgált minta rétegvastagsága

A moláris ellipticitás pedig:

$$[\Theta] = 3300 (\epsilon_L - \epsilon_R) \quad / 6 /$$

Több információt nyerhetünk a molekula sztereokémiájáról a rotációs erősség ismeretében, amely a cirkuláris dichroizmus görbékből számítható ki, feltételezve a sáv Gaussi eloszlását [ 8 ]. Ekkor:

$$R_i \approx 1.23 \times 10^{-42} \frac{[\Theta]_i \Delta_i}{\lambda_i} \quad / 7 /$$

De az  $i$ -dik átmeneti rotációs erőssége megadható az átmeneti elektromos és mágneses momentumok, mint vektor mennyi-



ségek skaláris szorzataként is

$$R_i = \mu_{e_i} \cdot \mu_{m_i} \cdot \cos \alpha$$

/ 8 /

Mivel a  $\mu_e$  egysége  $1D = 10^{-18}$  CGS, az  $\mu_m$  egysége 1 Bohr magneton  $\mu_B = 10^{-20}$  CGS, ezért a rotációs erősség  $10^{-38}$  CGS körüli értékkel rendelkezik. Meg kell jegyezni azonban, hogy ilyen nagyságrendű forgatás csak az intrinzikusan aszimmetrikus kromoforra jellemző, míg a perturbáció okozta optikai aktivitás rotációs erőssége kb  $10^{-40}$  CGS [ 8 ].

A fentiek figyelembe vételével tehát egy optikailag aktív kromofor gerjesztett elektronja helikális pályán mozdul el, miközben a spirál tengelyében az elektromos dipol momentummal kollineáris mágneses momentum indukálódik. Ha két vektor párhuzamos egymással, akkor pozitív Cotton effektus jön létre, míg antiparallel beállítás esetén negatív. A legintenzívebb Cotton effektust akkor kapjuk, ha az elektronátmenet mind elektromosan mind mágnesesen megengedett. Valamely átmenet megengedettségét kvantummechanikai alapokon bizonyos szimmetria feltételek teljesülésével magyarázhatjuk. Az átmeneti elektromos dipol definíciója:

[ 9 ].

$$\mu_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_G^* E_{x,y,z} \Psi_E d\nu$$

/ 9 /

ahol:  $\Psi_G^*, \Psi_E$  : a kromofort leíró hullámfüggvény alap, és gerjesztett állapotban,

$E_{x,y,z}$  : a gerjesztett elektron elektromos dipol operátora.

Ahhoz, hogy a  $\mu_e$  értéke nullánál nagyobb legyen, tehát az elektromos dipol megengedett legyen, az alap és gerjesztett állapotnak különböző szimmetriával kell rendelkeznie [7].

Az átmeneti mágneses dipol momentum kvantummechanikai definíciója:

$$\mu_{mi} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_G^* M_{x,y,z} \Psi_E d\tau \quad / 10 /$$

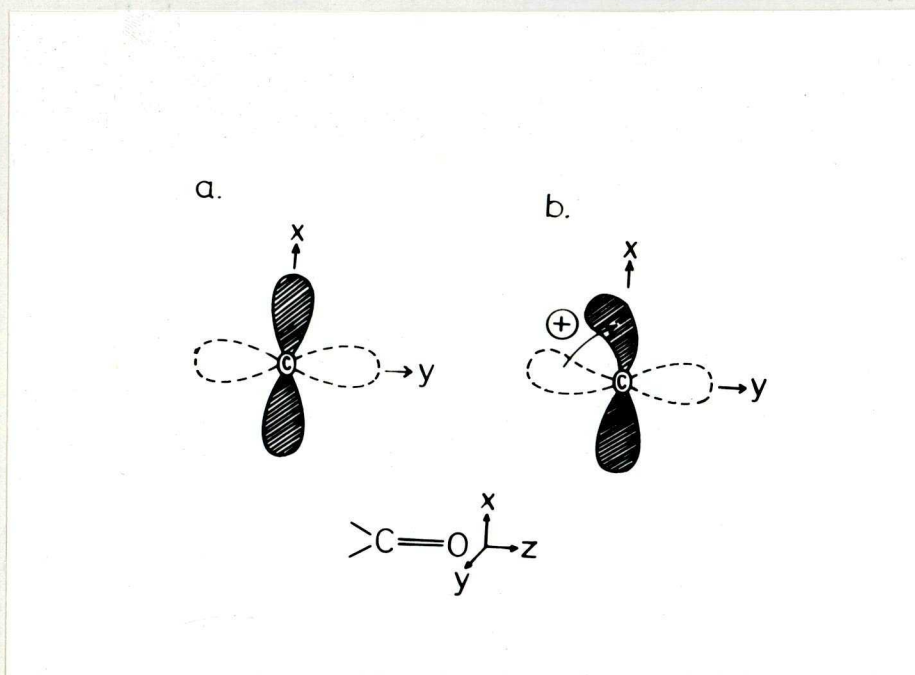
ahol az  $M_{x,y,z}$  a mágneses dipolmomentum operátor. Ahhoz, hogy egy elektron átmenet mágnesesen is megengedett legyen, az alap és gerjesztett állapotnak ugyanazon szimmetriával kell rendelkeznie [7].

Ezek után már könnyen megadható a rotációs erősség kvantummechanikai egyenlete [9]:

$$R_i = \left( \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_G^* E_{x,y,z} \Psi_E d\tau \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_G^* M_{x,y,z} \Psi_E d\tau \right) \quad / 11 /$$

Nyilvánvaló, hogy legnagyobb mértékű forgatást akkor kapunk, ha a két integrál, az elektromos és mágneses dipol momentum változása nagy. Erre példa az intrinzikusan aszimmetrikus hexahelicen. De jelentős forgatás jön létre akkor is, ha az elektron átmenet elektromosan kevésbé viszont mágnesesen jobban megengedett, mint például az intrinzikusan szimmetrikus vegyületek esetén, ahol az átmeneti elektromos dipol momentum tiltott az alap és gerjesztett állapotú töltéseloszlás nagyfokú és azonos szimmetriája miatt. Ez a szimmetria természetesen aszimmetrikus perturbáció következtében csökken.

A 2. ábrán a szimmetrikus karbonil csoport  $n \rightarrow \pi^*$  átmenetét mutatjuk be. Gerjesztéskor az oxigén kémiai kötésben részt nem vevő  $n$  elektronjai gerjesztődnek egy  $2p_y$  pályáról egy nem kötő  $2p_x \pi^*$  pályára [lo]. A pályák nem fedik át egymást, de ha aszimmetrikusan elhelyezett polarizált csoport kerül közelükbe kismértékű átfedés létrejöhet. Az az elektron egy helikális pályán mozdul el, és mágneses momentum indukálódik a C — O tengely mentén.



2. ábra

a./ A karbonil csoport  $n$  / $2p_y$ / és  $\pi^*$  pályái / $2p_x$ /

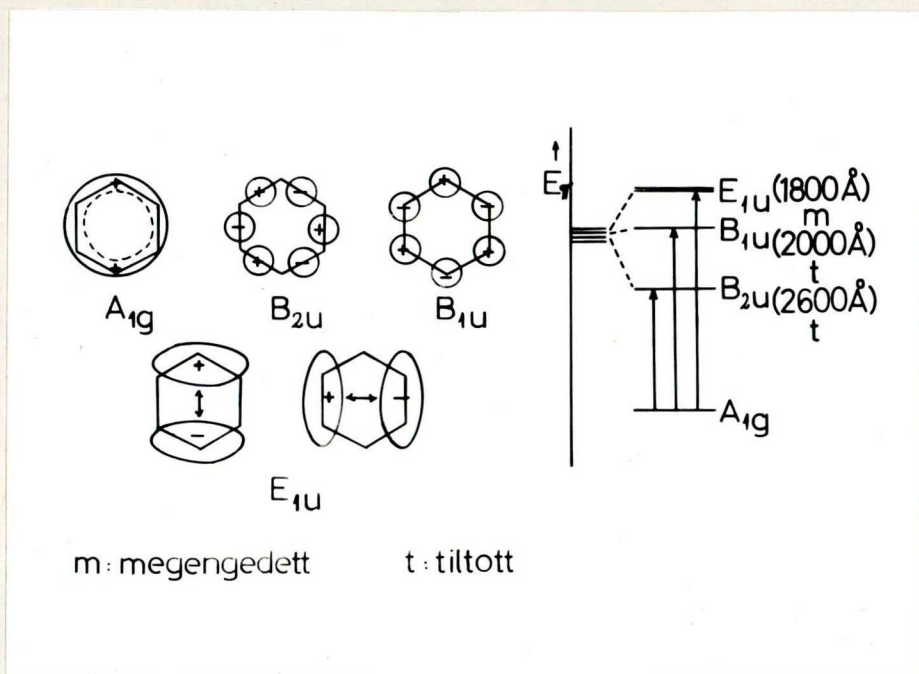
b./ A pályák torzulása aszimmetrikus perturbáció következtében

Jelentős forgatást kapunk olyan esetben is, amikor erős átmeneti elektromos dipollal gyenge mágneses dipol párosul,



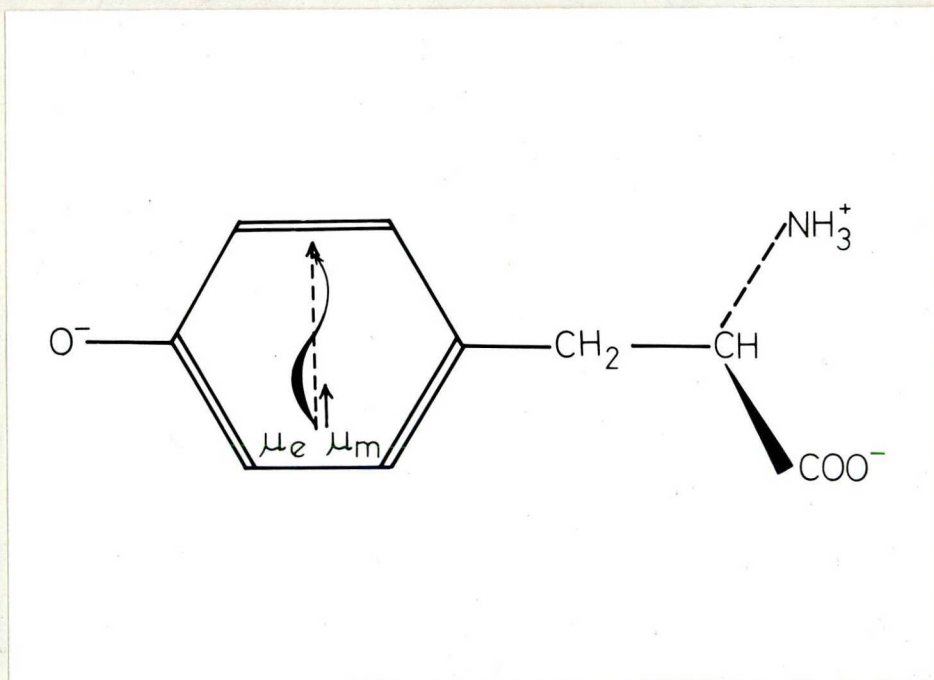
mint az intrinzikusan szimmetrikus vegyületek aszimmetrikusan perturbált  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmeneteiben [7]. Példaként a benzén kromofort említhetjük. A benzol hat elektronja alapállapotban egy teljesen szimmetrikus molekulapályát képez /  $A_{1g}$  /. Gerjesztett állapotban azonban az elektronok kölcsönhatása miatt három különböző energiájú pályára hasad fel, amelyek az  $E_{1u}$ ,  $B_{1u}$  és  $B_{2u}$  szimmetria csoportba tartoznak /3. ábra/. Az átmenetek közül az  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  és  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  átmenet tiltott, az  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$  megengedett. Ugyanis az alap és  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  gerjesztett állapotokat leíró hullámfüggvények mindhárom térkoordináta irányába páratlan függvény-sorozat eredményeznek, tehát az  $\mu_e = 0$  [11]. Az  $E_{1u}$  átmenet esetén viszont csak az x tengely irányában kapunk páratlan függvény-sorozatot tehát az  $A_{1u} \rightarrow E_{1u}$  átmenet megengedett és a gyűrű síkjában polarizált. A szubsztitúció megengedetté teszi a tiltott átmeneteket is, amelyek az abszorpció spektrumában igen nagy intenzitással jelenhetnek meg.

A benzol mindhárom  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenete aszimmetrikus perturbáció hatására optikailag aktív lesz. A tirozin molekula benzol gyűrűjének elektron átmenetét a gyűrű közelébe kerülő mozgékony alanil oldallánc pozitív és negatív töltésű csoportjai oly módon befolyásolják hogy az elektron egy spirális pályán mozdul el, miht az a 4. ábrán látható.



3. ábra

A benzol gyűrű  $\pi$  elektronrendszerének alap  $A_{1g}$  és gerjesztett állapotai a megfelelő elektronenergia szintekkel.



4. ábra

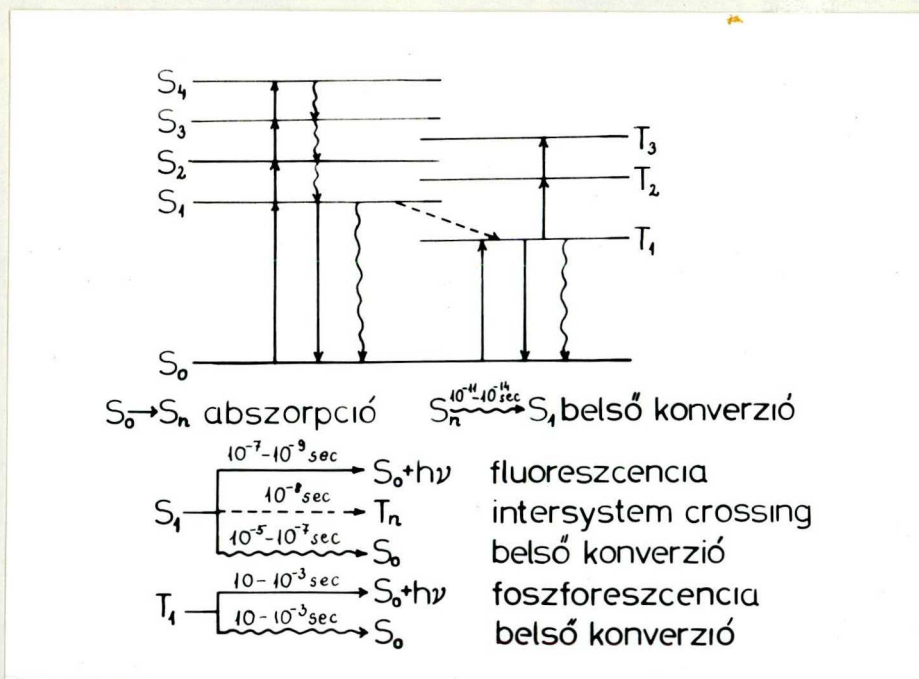
Az átmeneti elektromos  $\mu_e$  /és mágneses  $\mu_m$ / momentum fellépése a tirozin  $B_{2u}$  átmeneténél.



## 2.2 Emissziós jelenségek, triplet állapot

Ha egy molekula vagy atom fotont abszorbeál az elektron szinglet alapállapotból  $/S_0/$  szinglet gerjesztett  $/S_n/$ , vagy triplet gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett elektrón az 5. ábrán látható módokon, fénykibocsátással vagy sugárzás nélküli átmenettel kerülhet alapállapotba. Az emisszió típusa a folyamatban szereplő elektron szintek multiplicitásától függ [13].

Ha a sugárzásos átmenet azonos multiplicitású szintek között zajlik le  $/S_1 \rightarrow S_0/$  a folyamatot fluoreszcenciának, míg a különböző multiplicitású termeket  $/T_1 \rightarrow S_0; T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0/$  magába foglaló átmeneteket foszforeszcenciának nevezzük. A kétféle emisszió élettartama is különböző: a fluoreszcencia  $10^{-7}-10^{-10}$  sec, a foszforeszcencia  $10^{-3}-10$  sec-ig tartó világítást jelöl.



5. ábra

Sematikus energiaszint diagram a lehetséges átmenetekkel

A gerjesztett molekula fénykisugárzás nélkül is elvesztheti energiáját. A sugárzás nélküli átmenet éppugy létrejöhét ugyanazon energianívó rezgési szintjei között, mint intercrossing rendszerek révén különböző elektron energia szintek között. Ha a sugárzás nélküli átmenet az első szinglet gerjesztett és az első triplet gerjesztett szint között jön létre intersystem crossing-ról beszélünk az összes többi sugárzás nélküli átmenet belső konverzióként ismert. Ha a gerjesztés alatt nem játszódik le valamilyen fotokémiai reakció /pl. a molekula elbomlása/, akkor az egyes gerjesztett állapotot deaktiváló folyamatok abszolút kvantumhatásfokának összege egyet ad [ 13 ], azaz:

$$\sum_i \phi_i^{\circ} = \phi_F^{\circ} + \phi_P^{\circ} + \phi_{IC}^{\circ} = 1 \quad / 12 /$$

ahol a fluoreszcencia abszolút kvantumhatásfoka:

$$\phi_F^{\circ} = \frac{\text{kisugárzott fluoreszcencia kvantumok száma}}{\text{abszorbeált kvantumok száma}}$$

Az abszolút kvantumhatásfok mérése igen bonyolult. Méréseink során relatív kvantumhatásfokot számoltunk, amikor is egy lumineszáló anyag /pl. uránüveg/ konstans sugárzásához viszonyítottuk a kapott fluoreszcencia intenzitásokat. Az anyagra jellemző lum. kvantumhatásfok meghatározása olyan koncentráció tartományban történik, ahol a sugárzás intenzitása még lineárisan változik a koncentrációval. Benzol gyűrűt tartalmazó vegyületeknél  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Mol/l felett ez a linearitás nem érvényesül, de pl. kettős kondenzált gyűrűt tartalmazó vegyületeknél ez a határ  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Mol/l. A koncentrációs kioltás

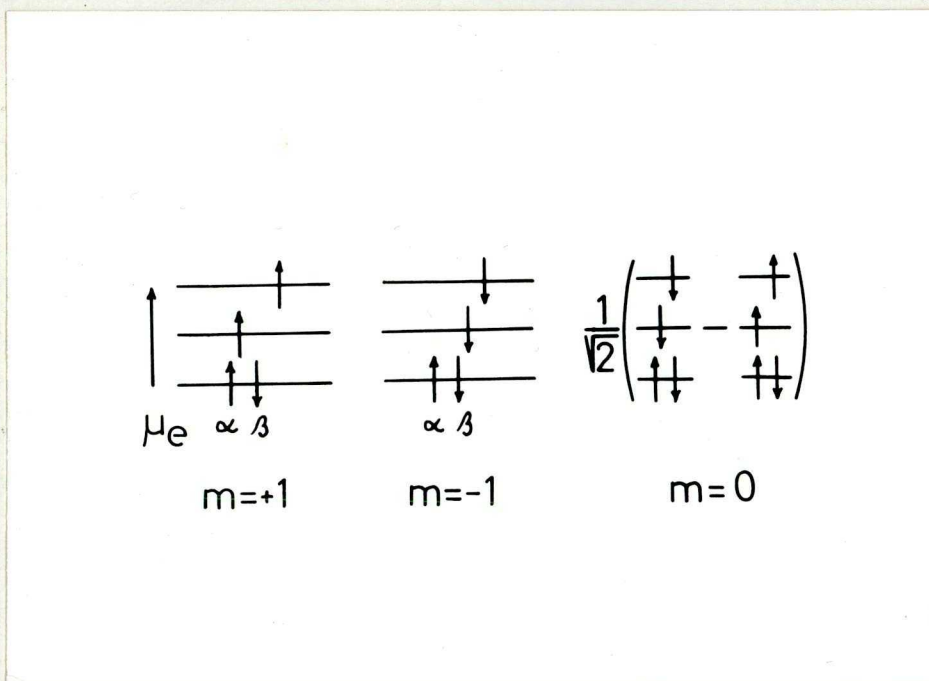


a molekulák asszociációjával és a gerjesztési energia rezonanciás uton való átadásával magyarázható [14]. Az elmélet szerint az induktív kötéssel kapcsolódó, gerjesztett és gerjesztetlen molekulák olyan asszociátumot képeznek, amely kioztóként szerepel. Ugyanis a gerjesztési energia rezonanciás uton való átadásáta legtöbb esetben nem követi kisugárzás, mivel az elektron energiája az atomok rezgési energiájába megy át.

Az általunk vizsgált,  $\pi$  elektronokat tartalmazó szerves molekulák alap állapotában a legfelső betöltött energianívón levő két ellentétes,  $\alpha$  ill.  $\beta$  spinű elektron teljes spinmomentuma  $S=0$ , multiplicitása  $2S+1=1$ . Ez azt jelenti, hogy külső mágneses térhez viszonyítva csak egyféle módon helyezkedhet el. Ez jellemző a molekula szinglet alapállapotára. Ha a gerjesztéskor az elektron spinje megmarad és továbbra is fennáll,  $S=0$  és  $2S+1=1$ , az elektron szinglet gerjesztett állapotát kapjuk meg. Ha viszont gerjesztéskor a spin iránya megváltozik, akkor a teljes spin  $S=1$  és az állapot multiplicitása  $2S+1=3$ , amely a triplet állapotra jellemző.

Izotrop rendszerekben a triplet állapot degenerált. Anizotrop rendszerekben viszont a molekula belső aszimmetrikus elektromos erőtere miatt a degeneráció megszűnik: a három triplet szint különböző energiával rendelkezve eltávolodik egymástól és spektroszkópai módszerekkel kimutatható lesz [15]. Külső mágneses térben egyrészt a triplet szintek további felhasadása várható [16,17], ugyanakkor a külső tér i-

rányához képest a spin-mágneses momentumok kétféle módon állhatnak be: parallel vagy antiparallel. Ilyen külső mágneses teret jelent a spirális pályán mozgó elektron keltette mágneses tér is, amely elegendően nagy /1Å távolságra kb. 1000 Gauss/ ahhoz, hogy kölcsönhatva az elektron saját mágneses momentumával spinflipet hozzon létre. A spinflip energia igényes folyamat, így az elektron a megfelelő alacsonyabb energiájú triplet szintre esik vissza [ 18 ]. A "spin-pálya" kölcsönhatás megnöveli tehát a triplet állapot populációját, optikailag aktiv rendszerekben. A 6. ábrán vázolt három lehetséges



6. ábra

A lehetséges triplet állapotok diagramjai



triplet állapot közül az egyik nagyobb valószínűséggel jön létre, mégpedig az, amelynek megfelelő spin-mágneses momentumok antiparallel állnak a külső mágneses tér irányához képest. Negatív Cotton effektusnál tehát az  $m=+1$  állapot jön létre nagyobb valószínűséggel, míg pozitív Cotton effektus esetén az  $m=-1$ -gyel jelzett állapot.

Molekulán belül a triplet szintek betöltöttségével párhuzamosan a fluoreszcencia intenzitás csökken, a foszforeszcencia pedig nő. Így az indukált mágneses momentum /amellyel a triplet populáció egyenesen arányos/ és a fluoreszcencia kvantumhatásfoka fordítottan arányos egymással. Erre az összefüggésre vonatkozóan már korábban történtek vizsgálatok.

Garay [ 18 ] a szimmetrikus MgDP és az aszimmetrikus klorofill-a és klorofill-b fluoreszcencia relatív kvantumhatásfokát és indukált mágneses dipol momentumát összehasonlítva, egy fordított összefüggést állapított meg. Egy másik kísérletsorozatot is végeztek menton és izomenton oldatokban [ 19 ] Az izomenton lényegesen nagyobb indukált mágneses dipollal rendelkezik, mint a menton. Ennek megfelelően a fluoreszcencia  $\phi_{f_{rel}}$  és foszforeszcencia  $\phi_{p_{rel}}$  relatív kvantumhatásfokai az I. táblázatnak megfelelő módon alakulnak.

SUBSTANCE	$\mu_m(\mu_B)$	$\phi_{f_{rel}}$	$\phi_{p_{rel}}$
MENTHONE	0,009	1,00	0,72
ISOMENTHONE	0,319	0,00	1,00

A hőmérséklet, ill. pH változás által indukált mágneses momentum változások és a lumineszcencia kvantumhatásfoka között a fentiekhez hasonló összefüggést állapítottak meg, [20, 21]. A kapott adatokat a II. táblázatban tüntettük fel.

II. táblázat

anyag <sup>+</sup>	T/°K/	$\mu_m / \mu_B /$	$\frac{f_q/310 \text{ nm/}}{f_q/310 \text{ nm/}}$	$\frac{I_q / 400 \text{ nm/}}{I_q / 310 \text{ nm/}}$
tirozin	130	0,042	1	0,35
pH 6,5	298	0,001	1	0,0
tirozin HCl	130	0,069	1	1,23
pH 3,5	298	0,001	1	0,0

+ oldószer EtOH: MeOH 4:1

E dolgozatban a két paraméter közötti összefüggést olyan biológiai szempontból fontos molekuláknál vizsgáltuk meg, amelyek egymástól csak konfigurációjukban különböznek. Ilyen szerkezeti izomerek az orto-, meta- és para-tirozin. Mivel e három vegyület összegképlete azonos, feltételezzük, hogy a mért mágneses momentum az -OH csoport helyzetétől függő aszimmetrikus perturbáció mértéke.



### 2.3 Az extended Hückel módszer

Több atomból álló molekula töltéseloszlása alap és gerjesztett állapotban az extended Hückel módszer segítségével kiszámítható.

Mint ismeretes a mikrofizikai rendszerek állapotát leíró Schrödinger egyenlet csak igen egyszerű molekulák esetén oldható meg pontosan. Több atomos molekulák esetén közelítő eljárásokat alkalmaznak, amelyek közül leggyakrabban a molekula pálya /MO/ és a vegyértékkötés módszere használatos.

Az MO módszer feltételezi, hogy a molekulapályák atomi pályákként is felfoghatók, azzal a különbséggel, hogy multicentrumosak. Azaz a molekulában minden elektron a magok és a többi elektron potenciál terében mozog [ 22 ]. A Pauli-elvnek megfelelően mindegyik molekula pályán legfeljebb két, antiparallel spinű elektron tartózkodhat.

Egy A-B kétatomos molekula esetén a molekula pályák minden egyes atom környezetében az illető atom egy atomi pályájához fognak hasonlítani. Így a molekula pálya az atomi pályák lineáris kombinációjával /LCAO/ közelíthető [ 23 ]:

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad / 13 /$$

ahol:  $\phi_A$  és  $\phi_B$  : az atomi pályákat leíró hullámfüggvények,  
 $c_A$  és  $c_B$  : állandók, melyeket úgy kell megválasztani, hogy a molekula pályára a legkisebb energiát kapjuk.

Csak azok az atomi pályák kezelhetők a fenti módon, a-

melyek teljesítik a következő feltételeket:

1.  $\phi_A$  és  $\phi_B$  egyenlő, vagy közel egyenlő energiájú atomi pályák,
2. az atomi pályák átfedése a lehető legnagyobb legyen,
3. az atomi pályáknak a két atomot összekötő tengelyre azonos szimmetria tulajdonsággal kell rendelkezniük.

Ha a két atom azonos, akkor  $\phi_A$  és  $\phi_B$  azonos sullyal vesz részt a molekulapálya kialakításában. Így  $c_A^2 = c_B^2$ , vagy  $c_A = \pm c_B$ . Ha  $c_A = 1$ , akkor  $c_B = \pm 1$ . Ebben az esetben két molekula pályát kapunk:

$$\Psi_I = \phi_A + \phi_B$$

$$\Psi_{II} = \phi_A - \phi_B$$

/ 14 /

A  $\Psi_I$  molekula pálya energiája alacsonyabb, mint a két szabad atompálya energiák összege, míg a  $\Psi_{II}$  esetén a molekulapálya energiája nagyobb, mint a szabad atomoké [ 24 ]. Az előbbi típusu molekula pályát kötő pályának a második típust lazító pályának nevezzük.

A szimmetriaviszonyokat figyelembe véve szintén két molekula pálya csoportot különböztetünk meg.

$\sigma$  pálya: s vagy p<sub>x</sub> pályák kombinációjaként jön létre és hengerszimmetrikus az A-B tengelyre.

$\pi$  pálya: a többi p pálya kombinációjaként jön létre és antiszimmetrikus az A-B tengelyen átmenő megfelelő síkra.

Ha a két atom nem azonos a két atom különböző elektronegativitása miatt  $c_A$  és  $c_B$  együtthatók szintén különbözni fog-



nak, mivel nagyobb a valószínűsége, hogy az elektront az elektronegativabb atom közelében találjuk. Ez esetben is kialakulnak kötő és lazító pályák:

$$\Psi_I = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

$$\Psi_{II} = c_A \phi_A - c_B \phi_B$$

/ 15 /

Igy mivel  $c_A \neq c_B$ , az elektron tartozkodási valószínűsége  $c_A^2/c_B^2$  egységtől különbözni fog, a molekulának tekintélyes permanens dipolmomentuma lesz.

Ha:  $\frac{c_A^2}{c_B^2} \leq 2$  a kötés ionos,

$$\frac{c_A^2}{c_B^2} = 1 \quad \text{a kötés kovalens.}$$

Az extended Hückel módszer, amelyet Hoffmann dolgozott ki [ 25 ] az egy elektrorra vonatkozó Schrödinger egyenletből indul ki, amely

$$H_{op} \Psi = E \Psi$$

/ 16 /

$H_{op}$  : a Hamilton operátor két energia operátorból tevődik össze: a kinetikus energia operátorból /  $T_{op}$  / és a potenciális energia operátorból /  $V_{op}$  /.

$E$  : energia sajátértékek, amelyek a vizsgált rendszer lehetséges energiáit jelentik.

$\Psi$  : sajátfüggvény: a rendszer elektronjainak lehetséges állapotát írják le.

Ha a Born-Oppenheimer közelítésben dolgozunk [ 22 ], amely az

atommagokat rögzítettnek tekinti, és az elektronok mozgását a rögzített atommagok terében vizsgálja, akkor a Hamilton operátor a következő alakban írható fel:

$$H_{op} = \sum_i -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i \sum_m \frac{z_m e^2}{r_{im}} + \sum_{i \neq j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad / 17 /$$

ahol:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad : \text{ a Laplace féle operátor,}$$

$m_e$ : az elektron tömege,

$r_{im}$ : az  $i$ -dik elektron távolsága az  $m$ -dik magtól, amelynek rendszáma  $z_m$ ,

$r_{ij}$ : az  $i$  és  $j$  elektron közötti távolság.

A / 17 / egyenlet egy elektronra érvényes. Több atomos molekulákra a molekula pályát leíró hullámfüggvény általánosan:

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad / 18 /$$

Célunk a  $c_i$  állandók meghatározása, amely számítógéppel könnyen elvégezhető ha az adott molekula pálya lineáris egyenletrendszerrel felírható. Ezek az állandók írják le, hogy a megfelelő atomi pályák milyen súllyal vesznek részt a molekula pálya felépítésében. Meghatározásuk legegyszerűbb módja a variációs számítás [ 22 ]. Ilyenkor egy  $\delta$  próbafüggvényt veszünk fel és azt behelyettesítjük a sajátenergia egyenletbe:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* H_{op} \Psi d\tau$$

/ 19 /

azaz:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \delta^* H_{op} \delta d\tau$$



ekkor mindig fennáll, hogy  $I > E$ .

Ha a  $\int$ -t úgy változtatjuk, hogy  $I$  értéke csökkenjen, egyre jobban megközelítjük az exakt energiaértéket és így a pontos hullámfüggvényt is. Az energia értékek ismeretében megkapjuk a  $c_1/c_2$  arányt, mivel pedig a teljes hullámfüggvénynek normálnak kell lennie, mindkét együttható értéke számszerűen is meghatározható.

Az LCAO koefficiensek ismeretében egy molekula töltéseloszlása a Mullikan-féle populáció analízis segítségével határozható meg [27]. Tételezzük fel bármely  $\psi$  molekula pályát egy kétatomos molekulában amelyet normalizált atomi pályák  $\phi_r$  és  $\phi_s$  lineáris kombinációjával közelítünk. Ha a molekula pályán  $N$  számú elektron tartózkodik /  $N=2; S=0$ /, akkor ezen elektron populáció három szubpopulációra bomlik. Az alábbi egyenlet e három tartózkodási valószínűséget foglalja magába:

$$N\psi^2 = Nc_r^2(\phi_r)^2 + 2Nc_r c_s S_{rs}(\phi_r \phi_s) / S_{rs} + Nc_s^2(\phi_s)^2 \quad / 20 /$$

Az egyenletet kiintegrálva kapjuk:

$$N = Nc_r^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} + Nc_s^2 \quad / 21 /$$

Az egyenletből az  $Nc_r^2$  és  $Nc_s^2$  kifejezést netto atomi populációnak nevezzük az  $r$  ill.  $s$  atomon, a  $2Nc_r c_s S_{rs}$  kifejezést pedig a két atom közötti átfedési populáció [26].

### 3. Kisérleti módszerek és eszközök leírása

Vizsgálatainkat orto-, meta és para-tirozinnal végeztük, melyeket Dr. Hooker és Dr. Schellman bocsátott rendelkezésünkre. A vegyületek tisztaságát különböző módszerekkel ellenőriztük. Az idegen szennyeződés jelenlétéről, vagy a tirozin esetleges elbomlásáról vékony réteg kromatográfiás teszttel győződünk meg. A futtatáshoz kétféle oldószer egyet használtunk: 1. butanol-ecetsav-viz, 2. butanol-piridin-ecetsav-viz. Ninhidrinnel való előhívás után a kromatogrammon egyetlen foltot kaptunk. A szénre, nitrogénre és hidrogénre végzett elemi analízis nem adott eltérést az elméletileg várható értéktől. A felhasznált eszközöket króm-kénsavval és tri-deszt.vizzel tisztítottuk.

Az anyagokat szobahőmérsékleten tri-deszt.vizben oldottuk /pH=7/. Az oldatok koncentrációja az abszorpciós és CD spektrumok mérésekor  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l volt, a fluoreszcencia relativ kvantumhatásfokának meghatározásához  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l töménységű oldatot használtunk. A fluoreszcencia koncentrációs kioltását hat különböző koncentrációju oldaton tanulmányoztuk, ezek rendre:  $2 \cdot 10^{-5}$  M/l,  $4 \cdot 10^{-5}$  M/l,  $8 \cdot 10^{-4}$  M/l,  $2 \cdot 10^{-4}$  M/l,  $4 \cdot 10^{-4}$  M/l és  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l.

Az abszorpciós és CD méréseket JASCO ORD/UV-5 spektropolariméteren végeztük. A CD feltét legfontosabb része a Pockel cella, amely a polarizátórból jövő, síkban polarizált fényt a cellára kapcsolt váltóáramu feszültség hatására jobbra, ill. balra cirkulárisan poláros komponensre bontja. A két komponens

az optikailag aktív mintán áthaladva különböző mértékben abszorbeálódik. Az abszorpció különbséget a  $\Delta \log I_0/I$  a fotoelektronsokszorozó méri.

Az emissziós szinkép felvételére OPTON spektrofluorimétert használtunk, amelynél a gerjesztő fény zavaró hatását a transzverzális elrendezés kiküszöböli. A lámpa fényintenzitás változása által okozott hibát a minta helyére tett uránüveg alkalmazásával ellenőriztük. Az uránüveg lumineszcencia spektrumának maximuma 555nm-nél van, és az emisszió intenzitás nagysága arányos a gerjesztő fény intenzitásával. Méréseink azt mutatják, hogy a lámpa fényintenzitás változása a mérés során elhanyagolható.

#### 4. Eredmények

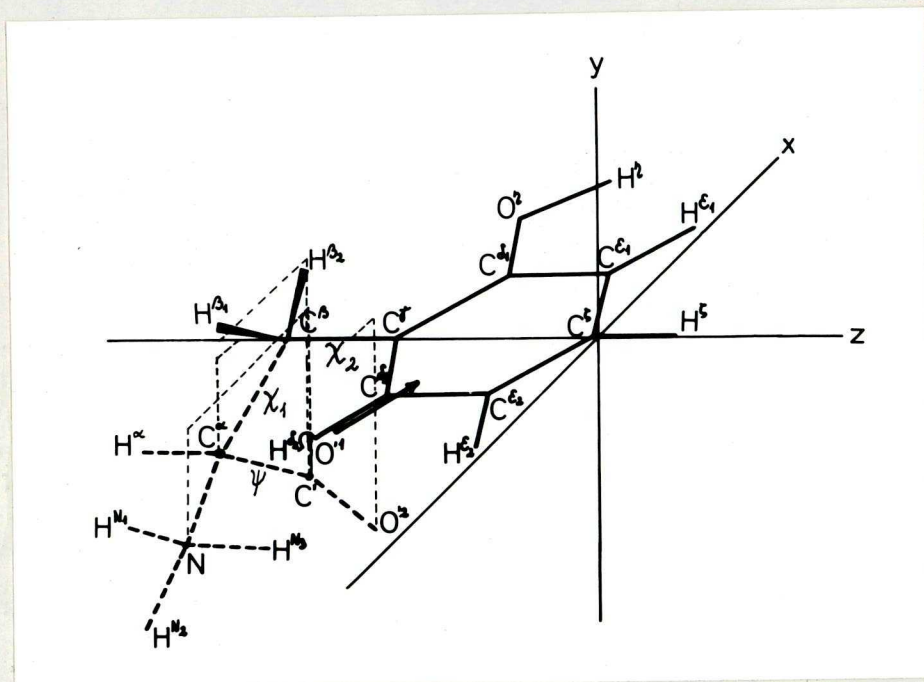
##### 4.1 Molekula szerkezet és permanens dipolmomentum kvantum- kémiai meghatározása

Az ismerttetett extended Hückel módszer felhasználásával meghatároztuk az orto-, meta- és para-tirozin netto atomi töltéseloszlásait a molekulák alap és első szinglet gerjesztett /B<sub>2u</sub>/ állapotában, valamint az atomi koordinátákat. Hasonló számításokat Hooker és Schellmann [12] már végeztek ezen vegyületek zérus fedési szögű konformációira. Zérus fedési szögű konformációban a molekulák síkban kimerevitettek. Ez a közelítés azonban csak para-tirozin esetére adhat megbízható eredményt, míg orto- és meta-tirozinra nem alkalmazható. A meta és orto helyzetű OH csoport valamint az alanil oldallánc közötti növekvő elektrosztatikus kölcsönhatás miatt egy síkban kifeszített molekula energetikailag valószínűtlen képződmény.

Mi a molekulák olyan konformációját vettük, melyek közel azonos energiatartalmúak. Az xz síkban elhelyezkedő benzol gyűrű mozgékony alanil láncának térbeli elrendeződését a  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\psi$  dihedrális szögek határozzák meg /lásd. 7. ábra/. Hooker és Schellmann három tirozin izomérre végzett konformációs energia számításai felvilágosítást nyújtottak, hogy melyek azok a  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\psi$  szögek, amelyek a legkisebb energiatartalmú és legvalószínűbb konformációt egyértelműen meghatározzák. Ezeket a szögeket felhasználva számítottuk ki a mole-

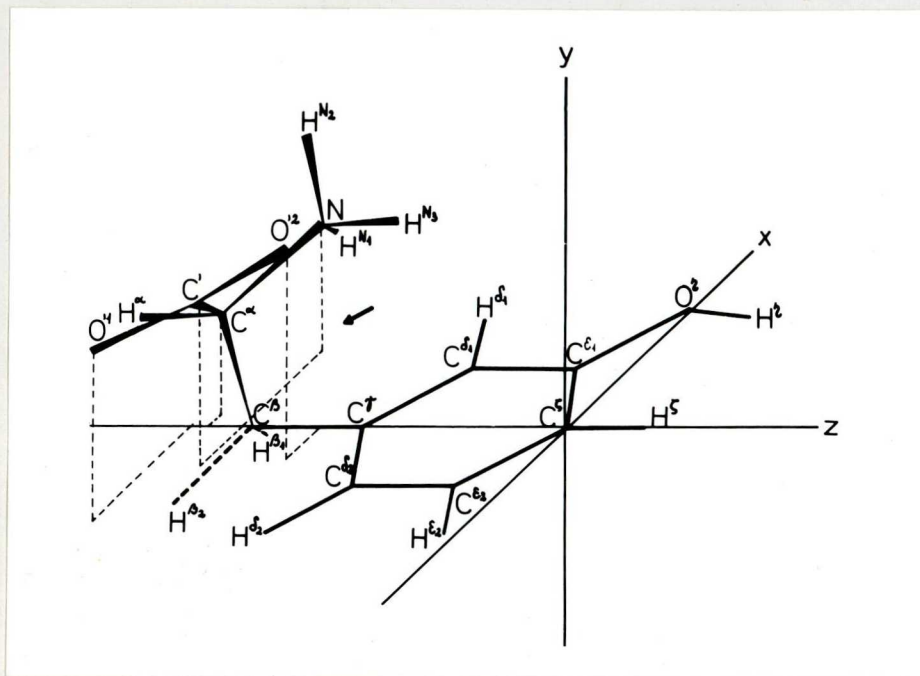


kulák statikus töltéseloszlásait és atomi koordinátáit. A kapott adatokat a III. táblázatban tüntettük fel, ahol az atomokat az 1966-ban javasolt standard konvenciók alapján jelöltük [ 28 ].



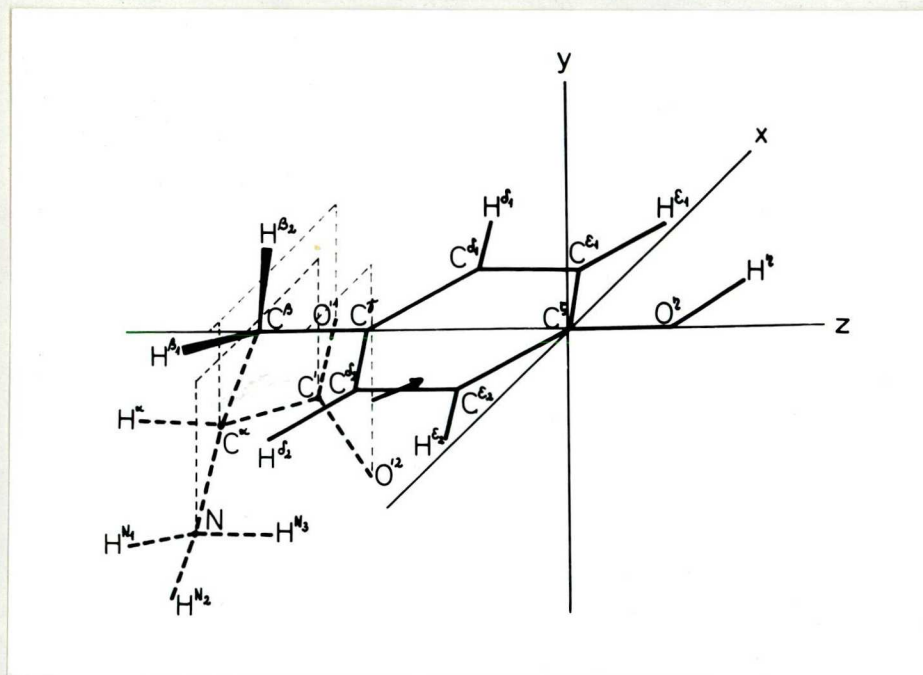
7. ábra

Orto-tirozin térbeli modelje



8. ábra

Meta-tirozin térbeli modelje



9. ábra

Para-tirozin térbeli modelje



Látható, hogy gerjesztett állapotban az alap állapothoz képest különösen nagy töltésváltozás a C' atomon történik, míg ezzel ellentétes irányu de kisebb töltésváltozás lép fel azokon a C atomokon, melyhez a O<sup>δ</sup>H<sup>δ</sup> kapcsolódik, valamint a C<sup>δ</sup> atomokon.

Az atomi koordináták ismeretében megszerkesztettük a három tirozin izomér térbeli modeljét, melyeket a 7, 8, 9. ábra mutat. Ha összehasonlítjuk a molekulák strukturális modeljeit, láthatjuk, hogy míg az orto- és para-tirozin konformációja az alanil lánc helyzetét tekintve hasonló, meta-tirozin esetén azoktól különböző. A permenes dipol momentum vektor helyzete és iránya, amelyeket az ábrákon szintén feltüntettünk, a lánc helyzetének megfelelően változik.

Az alapállapotú töltéseloszlás és az atomi koordináták ismeretében meghatároztuk a molekulák permanens elektromos dipolmomentumának nagyságát az alábbi egyenlet szerint:

$$\mu_p = \left[ \left( \sum_i \frac{(-e_i)x_i}{-e_i} - \sum_i \frac{e_i x_i}{e_i} \right)^2 + \left( \sum_i \frac{(-e_i)y_i}{-e_i} - \sum_i \frac{e_i y_i}{e_i} \right)^2 + \left( \sum_i \frac{(-e_i)z_i}{-e_i} - \sum_i \frac{e_i z_i}{e_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} / 22 /$$

ahol:  $e_i$  a netto töltéseloszlás az  $i$ -dik atomon,

$x_i, y_i, z_i$  az  $i$ -dik atom atomi koordinátái.

A három tirozin számított permanens dipolmomentumát Debye egységekben az V. táblázatban adtuk meg. Várhatóan a legnagyobb értéket az orto-tirozinra kaptunk, míg meta és para-tirozin dipolmomentuma alig különbözik egymástól.



III. táblázat

Molekula	orto-D-tirozin	meta-D-tirozin	para-D-tirozin			
Konfor- mációk	$\chi_1=60^\circ \psi=150^\circ \chi_2=280^\circ$	$\chi_1=60^\circ \psi=150^\circ \chi_2=105^\circ$	$\chi_1=60^\circ \psi=170^\circ \chi_2=85^\circ$			
	Netto atomi töltések					
Atomok	alap állapot	első gerjesz- tett állapot	alap állapot	első ger- jeszt.áll.	alap állapot	első ger- jeszt.áll.
H <sup>N1</sup>	+0.3253	+0.3263	+0.3249	+0.3254	+0.3240	+0.3247
H <sup>N2</sup>	+0.3268	+0.3279	+0.3263	+0.3280	+0.3259	+0.3267
H <sup>N3</sup>	+0.3417	+0.3414	+0.3368	+0.3370	+0.3294	+0.3299
H <sup>α</sup>	+0.0969	+0.0926	+0.0970	+0.0959	+0.1055	+0.0975
H <sup>β 1</sup>	+0.1174	+0.1310	+0.1171	+0.1199	+0.1133	+0.1176
H <sup>β 2</sup>	+0.1162	+0.1172	+0.1138	+0.1153	+0.1161	+0.1242
H <sup>ε 1</sup>	+0.0935	+0.0935			+0.0933	+0.0933
H <sup>δ 1</sup>			+0.1082	+0.1115	+0.0936	+0.0937
H <sup>δ 2</sup>	+0.1088	+0.1091	+0.0909	+0.0910	+0.0931	+0.0932
H <sup>ε 2</sup>	+0.0868	+0.0868	+0.0870	+0.0896	+0.0930	+0.0930
H <sup>η</sup>	+0.5444	+0.5444	+0.5443	+0.5446	+0.5443	+0.5443
C <sup>ε</sup>	-0.1050	+0.0284	+0.1878	+0.0294	+0.5674	+0.8070
C <sup>ε 1</sup>	-0.1606	-0.1679	+0.5950	+0.7563	-0.1568	-0.1556
C <sup>δ 1</sup>	+0.5509	+0.7756	-0.2039	-0.2082	-0.1239	-0.1606
C <sup>γ</sup>	+0.0150	+0.2118	+0.0946	+0.1969	+0.0471	+0.2857
C <sup>δ 2</sup>	-0.1259	-0.1326	-0.1726	+0.0820	-0.1179	-0.0906
C <sup>ε 2</sup>	-0.1250	+0.0379	-0.0748	-0.0732	-0.1580	-0.1831
C <sup>β</sup>	-0.1938	-0.1785	-0.1980	-0.1826	-0.2031	-0.1815
C <sup>α</sup>	+0.1936	+0.2510	+0.1957	+0.2454	+0.1975	+0.2500
C'	+1.5402	+0.8425	+1.5407	+0.8313	+1.5372	+1.0663
O <sup>η</sup>	-0.9743	-0.9446	-0.9770	-0.9545	-0.9788	-0.9462
O' 2	-1.2924	-1.3512	-1.2926	-1.3558	-1.2933	-1.3351
O' 1	-1.2966	-1.3558	-1.2966	-1.3574	-1.2992	-1.3390
N	-0.2707	-0.2736	-0.2624	-0.2637	-0.2500	-0.2454
H <sup>δ</sup>	+0.0869	+0.0879	+0.0934	+0.0959		

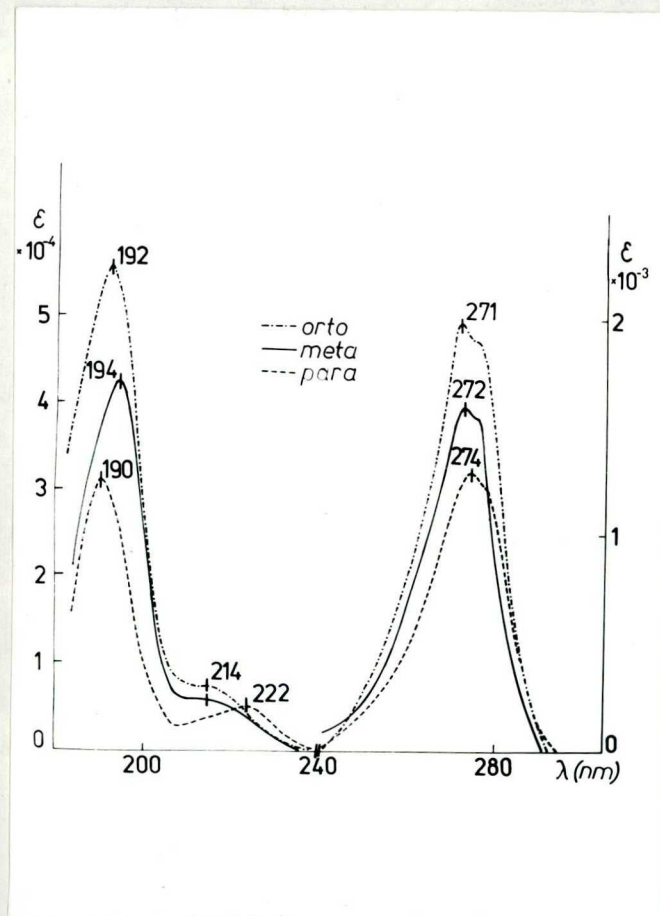


## 4.2 Kisérleti eredmények

### Abszorpciós mérések:

A tirozin molekula két kromoforja, a benzol gyűrű és a karboxil csoport közül az aromás kromofor elektronátmeneteivel foglalkoztunk. A közeli ultraibolyában a benzolnak 3 abszorpciós sávja van, amelyek aszimmetrikus környezetben optikailag aktívak.

Az első kísérletsorozatban felvettük az o-, m-, p-tirozin abszorpciós spektrumát a 190-300 nm spektrális tartományban. A kapott görbéket a 10. ábra mutatja. Az aromás gyűrű  $3 \pi - \pi^+$  átmenetét a következő táblázatban foglaljuk össze.



10. ábra

orto-, meta és para-tirozin abszorpciós spektruma



## IV. táblázat

átmenet	orto-D-tirozin		meta-D-tirozin		para-D-tirozin	
	$\lambda_{\max}$ /nm/	$\epsilon_{\max}$ /x10 <sup>-3</sup> /	$\lambda_{\max}$ /nm/	$\epsilon_{\max}$ /x10 <sup>-3</sup> /	$\lambda_{\max}$ /nm/	$\epsilon_{\max}$ /x10 <sup>-3</sup> /
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	271	1,980	272	1,580	274	1,290
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	214	5,750	214	7,500	222	5,000
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	192	55,750	194	42,250	190	31,000

Az ábrán látható, hogy a  $B_{2u}$  ill.  $E_{1u}$  sáv mindhárom tirozin esetében közel azonos hullámhosszon helyezkedik el, míg az  $B_{1u}$  sáv az o- ill. m-tirozinnál a két tartomány felé tolódik el. az -OH gyök mezomer effektusa következtében. A  $B_{2u}$  sávra /amelynek aszimmetriás perturbációjával részletesen foglalkoztunk/ kiszámítottuk az átmeneti elektromos dipolus momentumokat és az V. táblázatban adtuk meg. Látható, hogy a  $\mu_e$  nagysága az o-, m-, p-, irányítái szubsztituenseknek megfelelően csökken.

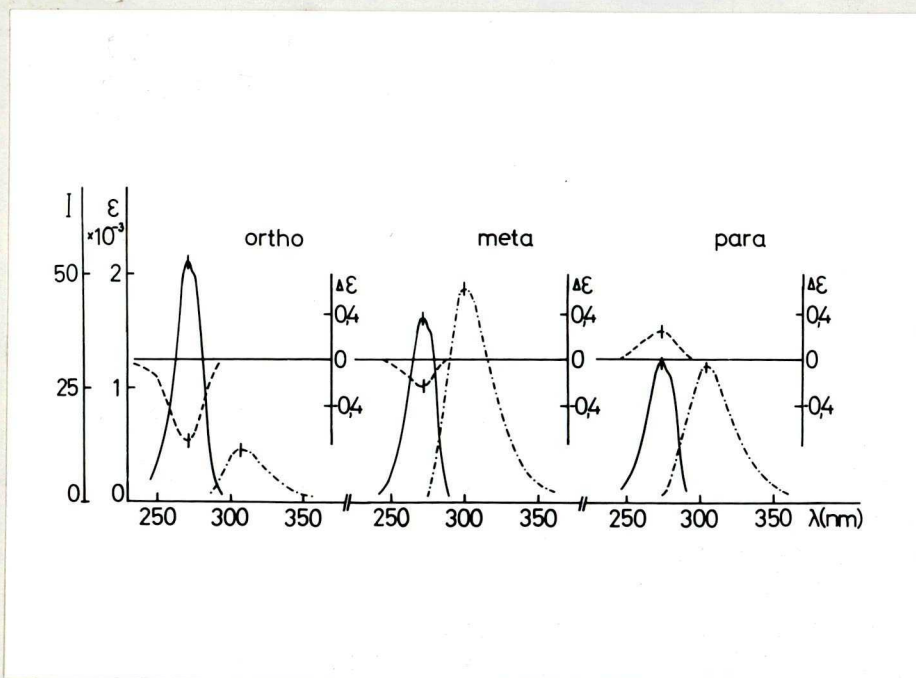
CD spektrumok

Az o-, m-, és p-tirozin  $B_{2u}$  abszorpciós sávhoz tartozó spektrumokat a 11. ábra mutatja. A 274 nm-nél levő Cotton-effektus negatív mind az orto, mind a meta tirozin esetében, az orto-tirozin Cotton-effektusa azonban lényegesen nagyobb. A para-tirozin pozitív Cotton-effektussal rendelkezik. A CD spektrumokból számított átmeneti mágneses dipolmomentumokat az V. táblázatban tüntettük fel. Az orto tirozin esetében kaptuk a legnagyobb átmeneti mágneses dipolmomentumot, míg a legkisebbet a meta-tirozinban.

Az átmeneti elektromos és mágneses dipolmomentumok nagyságát meghatározva a 12. ábrán bemutatjuk azok egymáshoz viszonyított i-



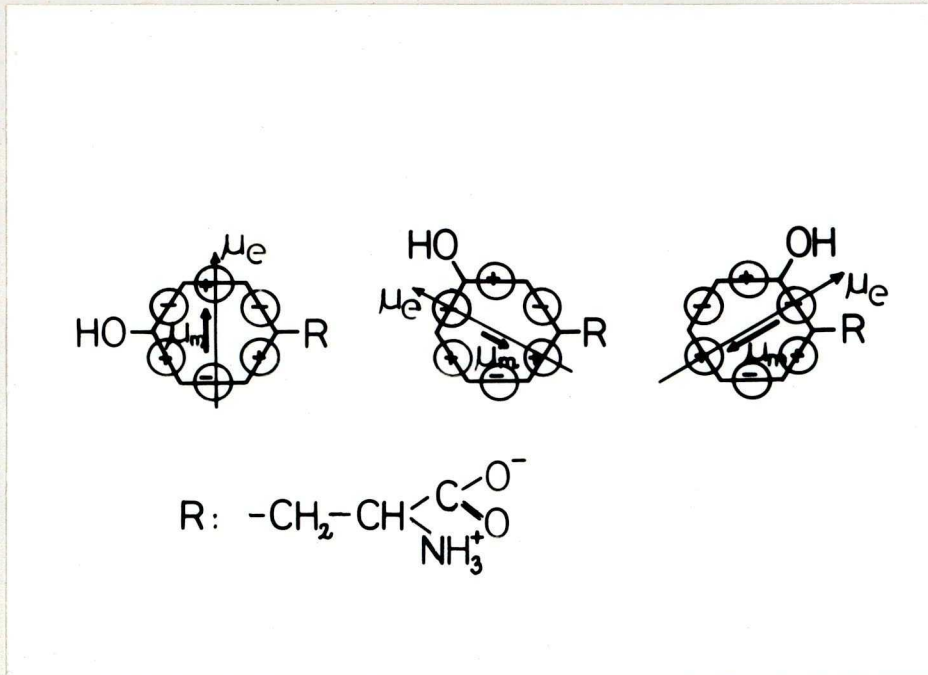
rányát. Az átmeneti elektromos momentum iránya a gyűrű síkjában, az -OH csoport helyzetének megfelelően változik. Az átmeneti mágneses momentum a gyűrű síkjára merőleges síkban helyezkedik el, és csak az elektromos dipolmomentumra való vetületét /  $\mu_m \cdot \cos \alpha$  / tudjuk megadni. Ez pedig pozitív Cotton-effektus esetén /para/ párhuzamos, negatív Cotton-effektus esetén /orto,meta/ antipárhuzamos az átmeneti elektromos dipolmomentummal.



11. ábra

orto-, meta- és para-tirozin  $B_{2u}$  átmenetének abszorpció / — /, CD / ---- / és fluoreszcencia / -.-.- / spektrumai





12. ábra

A tirozin izomérekben indukált átmeneti elektromos és mágneses momentumok

Lumineszcenciás mérések

Felvettük a molekulák első szinglet  $/B_{2u}/$  gerjesztett állapotának lumineszcenciá intenzitás görbéit abban a koncentrációs tartományban, ahol nem történik meg az emisszió kioltása. A spektrumokból kiszámítottuk a relatív kvantumhatásfokot, amelyet ugyancsak az V. táblázatban adtunk meg. A táblázatból látható, hogy a kvantumhatásfok sorrendje meta > para > orto, tehát nem áll egyenes arányban az átmeneti elektromos dipol momentummal, viszont fordított arányban áll az átmeneti mágneses dipol momentummal. Tehát a mágneses dipol növekedésével a fluoreszcencia kvantumhatásfoka csökken.



V. táblázat

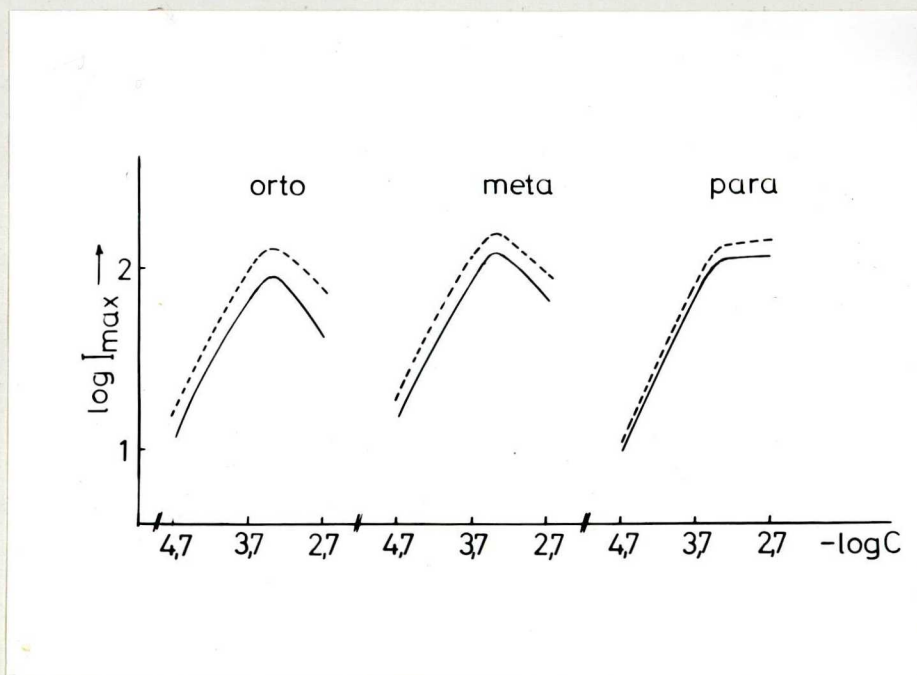
Molekula	$\mu_p/D/$	$\mu_e /D/$	$\mu_m/\mu_B/$	$Q_{rel}$
orto-D-tirozin	4,48	1.235	0.00622	0,37
meta-D-tirozin	3,41	1.136	0,0021	1.86
para-D-tirozin	3,48	0.881	0,0039	1,50

### Koncentrációs kioltás

A fluoreszcencia koncentrációs kioltását DL-ill. D-tirozin oldataiban tanulmányoztuk. A koncentrációs kioltás görbéit a 13. ábrán adtuk meg, ahol a vízszintes tengelyen a koncentráció, függőleges tengelyen pedig a fluoreszcencia intenzitások logaritmusát vettük fel. Látható, hogy a vizsgált koncentráció tartományban a racem aminosavat tartalmazó oldatok fluoreszcenciájának intenzitása nagyobb, mint a csak egyik enantiomert tartalmazó oldatoké.

A fluoreszcencia kioltás sorrendje; orto > meta > para, mind az LD - ill. D-tirozin oldatokban megegyezik az átmeneti elektromos dipolus momentum sorrendjével. Viszont a csak D izomert tartalmazó oldat fluoreszcencia kioltása annál nagyobb a racem oldathoz képest, minél nagyobb az enantiomer megfelelő elektronátmenetének mágneses momentuma.





13. ábra

A fluoreszcencia koncentrációs kioltása o-, m- és p-tirozin racem /—/ és optikailag tiszta /-----/ oldatában.



## 5. Következtetések

A tirozin izomérek  $B_{2u}$  átmenetének aszimmetrikus perturbációjára jellemző paraméterek és a lumineszcencia kvantumhatásfoka közötti összefüggésre vonatkozó kísérletek eredményeiből az alábbi következtetések vonhatók le:

- 1./ A tirozin molekulán gerjesztéskor történő töltésváltozás, valamint az átmeneti el dipol nem áll kapcsolatban a kvantumhatásfokkal.
- 2./ A permanens elektromos dipol momentum ugyanolyan rendben változik mint a kvantumhatásfok, azonban a para és meta-tirozin közti kis permanens dipol különbség nem oka a kvantumhatásfokban jelentkező nagy különbségnek.
- 3./ Az átmeneti mágneses dipol momentum és a kvantumhatásfok között fordított összefüggést figyelhetünk meg. Feltételezhetjük, hogy a mágneses dipolus momentum kölcsönhat az elektron spin mágneses momentumával növeli az intersistem crossing és így a triplet állapot betöltöttségének valószínűségét. A triplet állapot betöltöttségének növelése viszont csökkenti a fluoreszcencia kvantumhatásfokát.
- 4./ A koncentrációs kioltás sorrendje orto > meta > para megegyezik az átmeneti elektromos dipol momentum sorrendjével. Ez azzal magyarázható, hogy az excimérek létrejöttében a dipol kölcsönhatásoknak lényeges szerepük van. A koncentrációs kioltás ábráján az is látható, s ez ami lényeges, hogy a rezonanciás energia átadásnak kedvez az optikai tisztaság. Az energia azonos enantiomerek között könnyebben adódik át mint a különböző enantiomerek esetén.



Irodalomjegyzék

1. RUTTEN, M.G.: The origin of Life. Elsevier, Amsterdam /1971/.
2. ULBRICHT, T.L.V.: Comparative Biochemistry, 4, 1-25 /1962/.
3. McGLYNE, S.P., SMITH, F.J és GILENTO, G.: Photochem. Photobiol. 3, 269-294 /1964/.
4. PORTER, G.: The Triplet State in Fluid Solution. In: A Symposium on Light and Life /Ed. McElroy W.D. and Glass B./ John Hopkins Press, Baltimore, /1961/.
5. REID, E.: Excited States in Chemistry and Biology. Butterworths Publications, London, /1957/.
6. DAVIES, M.: Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour, Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt, /1965/.
7. URRY, D.W.: Spectroscopic Approaches to Biomolecular Conformation 33-121 /1970/.
8. MOSCOWITZ, A.: Theory and Analyses of Rotatory Dispersion Curves. In Djerassi C.: Optical Rotatory Dispersion. 150-278 /1960/.
9. KASHA, M. The Nature and Significance of  $n \rightarrow \pi^+$  Transitions A Symposium on Light and Life /Ed. McElroy W.D. and Glass B./ 31-68 /1961/.
10. BREWSTER, J.H.: Helix Models of Optical Activity. In: Topics in Stereochemistry 2. /Ed. Allingen and Eliel/ 1967/. 1-72.
11. VARSÁNYI, Gy.: A szerkezetfelderítés fizikai módszerei. I. kötet, 63-125 /1963/.



12. HOOKER, T.M. és SCHELLMANN, J.A: Biopolymers 9,  
1319-1348 /1970/.
13. BECKER, R.: Theory and Interpretation of Fluorescence and  
Phosphorescence. Wiley Interscience, New York-  
London-Sydney-Toronto /1969/.
14. LJOVSIN, V.L.: Folyékony és szilárd anyagok fotoluminesz-  
cenciája. Akadémiai Kiadó, Budapest /1956/.
15. WEISSBLUTH, M.: Electron Spin Resonance in Molecular  
Triplet States. 205-238, In: Molecular Biophysics  
/Ed. Pullman B. és Weissbluth M./ Academic  
Press, New York and London /1965/.
16. DOUZOU, P.: The Study of Transient Molecular Configuration  
in Some Biophysical Problems. 239-267. In:  
Pullman and Weissbluth: Molecular Biophysics  
Academic Press, New York-London, /1965/.
17. ROBINSON, G.W.: Electronic Excited States of Simple Molecules  
In: A symposium on Light and Life /Ed. McElroy  
W.D. and Glass B./ John Hopkins Press,  
Baltimore, /1961/.
18. GARAY, A.S.: Life Sciences, 10, 1393-1398 /1971/.
19. GARAY, A.S.: J. CZÉGÉ, L. TOLVAJ, M. TÓTH, M. SZABÓ: Acta  
Biotheoretica, XXII, 34-43 /1973/
20. LACZKÓ, I., TOLVAJ, L., CZÉGÉ, J. and GARAY, A.S.: On the  
coupling of Magnetic Transition Dipole and  
Electronspin in Excited Chiral Molecules. IV.  
Int. Biophysics Congress, Moscow /1972/.
21. GARAY, A.S.: I. LACZKÓ, J. CZÉGÉ, K.KOVÁCS, TOLVAJ, L.,  
TÓTH, and M. SZABÓ: Acta Biol. Acad. Sci. /in Press/.



22. LADIK, J.: Kvantumkémiai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest,  
/1969/.
23. LENNARD-JONES, J.E. Trans. Farad. Soc., 25, 668 /1929/.
24. LADIK, J.: Kvantumbiológia, Gondolat Kiadó Budapest, /1967/.
25. HOFFMANN, R.: J.Chem. Phys. 39, 1397 /1963/.
26. STREITWIESER, A.: Molecular Orbital Theory, John Wiley and  
Sons, Inc. New York, London
27. MULLIKEN, R.S.: J.Chem. Phys. 23, 1833 /1958/.
28. EDSALL, J.T.: Biopolymers, 4, 121 /1966/.



E helyen mondok köszönetet Dr. G a r a y András professzornak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott sokoldalú segítségéért.

Köszönettel tartozom Dr. M a t k o v i c s Béla és Dr. H e v e s i János egyetemi docenseknek disszertációm összeállításakor, illetve átnézésekor adott hasznos tanácsaikért.

