

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ДВУХ ПРОТОНОВ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ ДИФЛАВОНОИДА: ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ СРЕДЫ

Бондарев С.Л.¹, Тихомиров С.А.², Буганов О.В.², Пырко А.Н.³

¹Минский государственный высший радиотехнический колледж, Минск, Беларусь, bondarev@imaph.bas-net.by

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Международный государственный экологический университет им. Д.А. Сахарова, Минск, Беларусь

Внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ВППВС) органических соединений играет важную роль в фотобиологических процессах живых организмов. В качестве фотобиологических систем с ВППВС можно назвать излучающий зеленую флуоресценцию белок, в состав которого входят переносчики протонов на основе молекул воды и аминокислот [1], и ДНК, в которых происходит фотоиндуцированная мутация пар азотистых оснований [2]. Большинство ВППВС - реакций происходят посредством переноса одного протона, в результате чего в возбужденном состоянии образуется таутомер с перенесенным протоном (*кето*-форма). Так как *кето*-форма сильно отличается по своим фотофизическим и спектроскопическим свойствам от невозбужденной исходной *енол*-формы, то этот факт используется для различных применений соединений с ВППВС в качестве флуоресцентных зондов [3], активных сред для лазеров на красителях [4], а также для изучения процессов образования комплексов с металлами [5]. Возможны также реакции ВППВС, когда происходит перенос двух и более протонов. Такого рода процессы происходят в парах азотистых оснований, входящих в состав ДНК [2].

Кето-форма характеризуется спектром флуоресценции с аномально большим стоксовским сдвигом ($\sim 10\,000\text{ см}^{-1}$). Этот уникальный спектрально-люминесцентный эффект впервые был обнаружен и исследован для 3-гидроксифлавона в жидких и твердых растворах [6,7]. Время переноса протона в возбужденном синглетном состоянии S_1 располагается, по разным оценкам, в пределах 20 фс - 1 пс [8]. К настоящему времени проведено достаточно много спектрально-кинетических исследований процессов переноса одного и двух протонов. Однако до сих пор дискусион-

ным остается вопрос о механизме переноса двух протонов: ступенчатый (последовательный) [8] или одновременный (самосогласованный) [9].

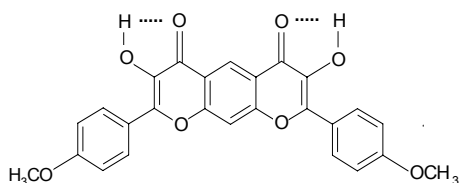


Рисунок 1 – Структура дифлавоноида (ДФВ)

В настоящем докладе представлены результаты исследований ВППВС в синтезированном нами дифлавоноиде (ДФВ) с двумя возможными центрами ВПП, представленном на рисунке 1, с использованием методов стационарной люминесценции (регистрация свечения с квантовым выходом $\Phi_f \geq 10^{-6}$) и фемтосекундной спектроскопии с генератором лазерных импульсов на Ti:Sp (длительность возбуждающего импульса 150 фс и $\lambda_{\text{возб}}=395$ нм). Исследования проводились как в жидких (толуол, диметилформамид - ДМФ, диметилсульфоксид, ацетонитрил) и твердых (этанол при 77 К) растворах, так и полимерных пленках полиметилметакрилата (ПММК), и поликристаллах.

Из представленных на рис. 2 спектров поглощения и флуоресценции ДФВ видно, что, если спектры поглощения в неполярном толуоле и полярном ДМФ практически совпадают, то спектры флуоресценции отличаются. Так, в толуоле спектр флуоресценции характеризуется одной полосой при 602 нм, а в ДМФ наряду с основной полосой при 595 нм в коротковолновой части спектра (440 – 500 нм) наблюдался бесструктурный спектр, обусловленный свечением ряда форм. Однополосные спектры флуоресценции наблюдались также в пленке ПММК и в поликристаллах при 293 и 77 К. Необходимо отметить сильное тушение флуоресценции в полярных растворителях, которое проявлялось в уменьшении интенсивности в 140 раз при переходе от толуола к ДМФ. Однако длительности флуоресценции при регистрации в максимумах полос мало отличались (6.0 нс в толуоле и 5.5 нс в ДМФ).

Результаты фемтосекундных измерений кинетик и спектров наведенного поглощения и усиления ДФВ в толуоле и ДМФ показали их существенное различие. Так, зависимости наведенной оптической плотности ДФВ в толуоле от времени задержки, приведенные на рис. 3б, показали, что при $\lambda_{\text{рег}} = 450$ и 715 нм в кинетике изменения оптической плотности наблюдаются две нарастающие экспоненты с временами $\tau_1^T = 0.6$ пс и $\tau_2^T = 3.1$ пс, а при $\lambda_{\text{рег}} = 525$ нм можно выделить затухающую компоненту с тем же характеристическим временем, что и τ_1^T при 450 и

715 нм (0.60 пс). Кинетика оптической плотности ДФВ в ДМФ, представленная на рис. 3г, существенно отличается от случая толуола. Так, кинетики затухания при 465 и 515 нм характеризуются временем 9.5 пс. В разгорании имеется задержка и её характеристическое время согласуется с временем наиболее быстрой компоненты (0.6 пс).

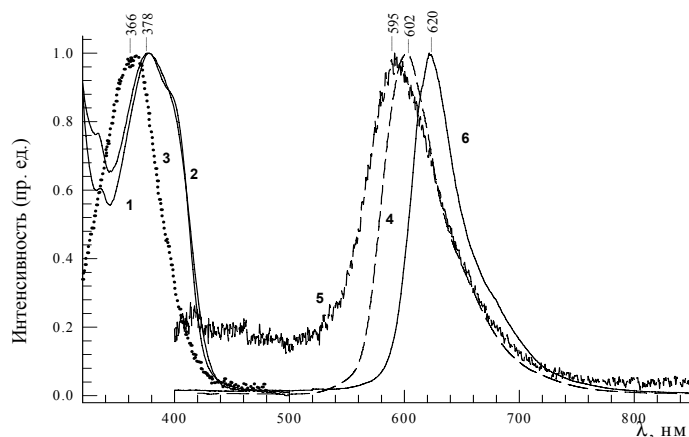


Рисунок 2 – Спектры поглощения(1,2), флуоресценции и возбуждения флуоресценции (3) в толуоле (1,4), ДМФ (2,3,5) и поликристаллах (6)

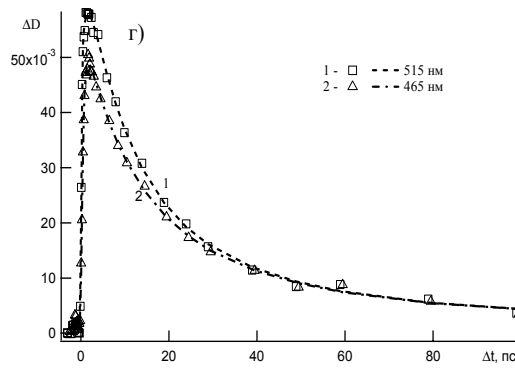
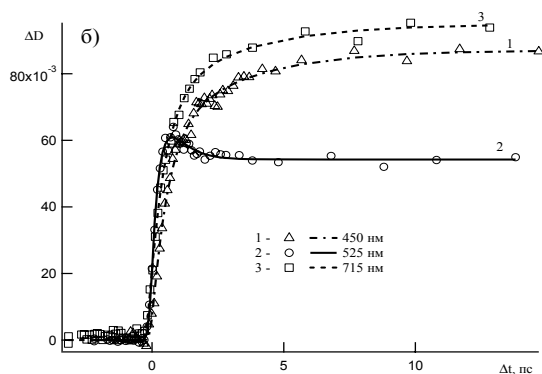


Рисунок 3 – Кинетики наведенного поглощения и усиления в толуоле (б) и ДМФ (г) (значки) и кривые глобального фитирования (линии) при разных длинах волн регистрации

Таким образом, в течение времени 0.6 пс как в толуоле, как и в ДМФ образуется первый продукт, который мы приписываем форме ДФВ с одним перенесенным протоном. Вторая форма ДФВ в толуоле возникает *последовательно* из первой формы с временем $\tau_2^T = 3.1$ пс, и она соответствует таутомеру с двумя перенесенными протонами. В ДМФ эта форма практически отсутствует из-за сильного тушения.

Литература

1. Chatteraj M.; King B. A.; Bublitz G. U.; Boxer S. G. Ultrafast excited-state dynamics in green fluorescent protein: multiple states and proton transfer // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.- 1996.- Vol. 93.- P. 8362–8367.
2. Crespo-Hernández C. E., Cohen B., Hare P. M., Kohler B. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids // Chem. Rev.-2004.-Vol.104.- P. 1977–2020.
3. Demchenko A. P. Visualization and sensing of intermolecular interactions with two-color fluorescent probes//FEBS Lett.-2006.-Vol. 580.-P. 2951–2957.
4. Chou P.T., Kasha M. The proton-transfer laser. Gain spectrum and amplification of spontaneous emission of 3- hydroxyflavone //J. Phys. Chem.-1984.- Vol. 88.-P. 4596-4599.
5. Chou H.-C., Hsu C.-H., Cheng Y.-M., Cheng C.-C., Liu H.-W., Pu S.-C., Chou P.-T. Multiple hydrogen bonds tuning guest/host excited-state proton transfer reaction: its application in molecular recognition // J. Am. Chem. Soc. – 2004.- Vol. 126.- P. 1650–1651.
6. Jatkar S.K.K., Mattoo B.H. Absorption and fluorescence spectra of flavonoids // J. Ind. Chem. Soc. -1956.- Vol. 33. - P. 641-646.
7. McMorro D., Kasha M. Intramolecular excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations // J. Phys. Chem.-1984.-Vol.88.-P. 2235-2243.
8. Kwon O.-H., Zewail A. H. Double proton transfer dynamics of model DNA base pairs in the condensed phase // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2007.- Vol. 104. – P. 8703–8708.
9. Catalán J. On the concerted mechanism of biprotonic transfer in C_{2h} 7-azaindole dimer // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2008.-Vol. 105.- P. E78.

ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ CO_2 НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОЙ ЦЕПИ

Гончарик Р.Г., Доманский В.П., Козел Н.В.

*Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Известно, что в отличие от многих видов одноклеточных водорослей повышение концентрации CO_2 в среде обитания высших растений не приводит к существенному повышению уровня фиксации углерода в хо-