

УДК 535.71

**Скоблин А.А.<sup>1</sup>, Литвин Я.А.<sup>1</sup>, Занин А.М.<sup>1</sup>, Компанец В.О.<sup>2</sup>, Лаптев В.Б.<sup>2</sup>, Рябов Е.А.<sup>2</sup>, Чекалин С.В.<sup>2</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН (г. Москва)

## ПОРОГОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

*Аннотация.* Методами измерения кругового дихроизма, вращения плоскости поляризации и УФ спектроскопии выявлены пороговые явления в хиральных растворах трифторацетилованных аминспиртов. Полученные результаты являются независимыми экспериментальными подтверждениями порогового характера процесса формирования струн и процесса термически активированного растворения струн в хиральных растворах, установленных ранее прямым микроскопированием и подтвержденных данными ИК спектроскопии и флуоресценции.

*Ключевые слова:* хиральность, гомохиральный раствор, струны, круговой дихроизм, вращение плоскости поляризации, УФ-спектроскопия.

**A. Skoblin<sup>1</sup>, Y. Litvin<sup>1</sup>, A. Zanin<sup>1</sup>, V. Kompanec<sup>2</sup>, V. Laptev<sup>2</sup>, E. Ryabov<sup>2</sup>, S. Chekalin<sup>2</sup>, S. Stovbun<sup>1</sup>**<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow<sup>2</sup>Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, Moscow

## THRESHOLD PHENOMENA IN CHIRAL SOLUTIONS

*Abstract.* The methods for measuring circular dichroism, optical rotation and UV spectroscopy revealed threshold phenomena in solutions of chiral trifluoroacetylated amino alcohols. The results obtained are an independent experimental confirmation of the threshold nature of the formation of the strings and the thermally activated process of dissolution of strings in chiral solutions, which was previously established by direct microscopic examination and confirmed by IR spectroscopy and fluorescence.

*Keywords:* chirality, homochiral solution, strings, circular dichroic, optical rotation, UV-spectroscopy.

В течение последних полутора десятилетий обозначился устойчивый интерес к процессам самоорганизации частично фторированных соединений, в частности, к самоорганизации фторированных спиртов [7; 9; 11] и фторированных аминокислот [8; 10]. Феномен уединенных супрамолекулярных струн,

© Скоблин А.А., Литвин Я.А., Занин А.М., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Рябов Е.А., Чекалин С.В. Стовбун С.В., 2014.

как частный случай самоорганизации в хиральных растворах, не связанный с гелеобразованием, установлен авторами на примере растворов трифторацетилованных аминспиртов (ТФААС) и некоторых аминокислот [4].

На примере ТФААС было экспериментально установлено, что спонтанное образование струн в хиральных растворах носит пороговый характер.

При комнатной температуре была определена пороговая концентрация образования струн ( $C^*$ ), ниже которой, при исходной концентрации раствора  $C < C^*$ , струны в ксерогеле, получаемом при испарении растворителя из исследуемого раствора, практически отсутствуют, а выше которой, при  $C \geq C^*$ , интенсивно образуются<sup>1</sup>. Было также установлено, что выше температуры 330-340°K струны растворяются, и раствор вновь становится гомогенным [4-6].

При исследовании ИК-спектров растворов ТФААС в гептане и циклогексане [1-2] установлено, что при малой концентрации растворов состояние связей характеризуется полосами поглощения, отвечающими группам, которые являются акцепторами или донорами протона, и коэффициенты поглощения, отвечающие этим полосам, растут с концентрацией линейно. При 60°С указанная линейность сохраняется для всех измеренных концентраций: от чистого раствора вплоть до 0,8 мг/мл. При 20-25°С для каждого исследованного раствора обнаружена пороговая концентрация  $C_n$ , при достижении которой рост интенсивности молекулярных полос поглощения замедляется и далее выходит на плато. При этом появляются (и далее линейно растут с концентрацией) новые полосы поглощения (исчезающие при 60°С), отвечающие возмущенным состояниям протонно-донорных и акцепторных групп. Указанный пороговый эффект

<sup>1</sup> Результаты описаны в исследовании «Структурные переходы в хиральных растворах и микроскопическая модель хиральной струны» С.В. Стомбуна, А.А. Скоблина, Ф.В. Булыгина и др., принятой к печати (2014) в ж. «Химическая физика».

связан с температурно обратимой агрегацией ТФААС, имеющей характер многоцентрового межмолекулярного взаимодействия при формировании супрамолекулярных структур. Концентрация образования струн  $C^*$  и пороговая концентрация  $C_n$  совпали в пределах ошибки измерений для растворов, в которых обе они были измерены.

В настоящей работе выявлены пороговые явления в спектрах кругового дихроизма (КД), вращения плоскости поляризации (ВПП) и УФ. Поскольку все пороговые явления происходят практически при одних и тех же концентрациях и одинаковым образом изменяются с ростом температуры, они являются независимыми экспериментальными подтверждениями качественной перестройки супрамолекулярной структуры хиральных растворов при пороговых концентрациях и дают дополнительную информацию о характере формирующейся фазы.

### Материалы и методы

Исследовались растворы ТФААС-3,-4,-5 (структурные формулы см. рис. 1), приготовленных по методике [3], в циклогексане и гептане (чистота – 99.9%, поставщик – фирма Химмед). Для измерения спектров КД в диапазоне длин волн (250-750) нм, при температуре 25°С, применялся анализатор СКД-2 (ООО «Биоаналитические технологии», Москва). Для измерения ВПП в интервале длин волн 400-600 нм, при температуре 25°С использовался поляриметр Palomat-A. Для повышения чувствительности использовалась кювета длиной 2 дм. Для измерения

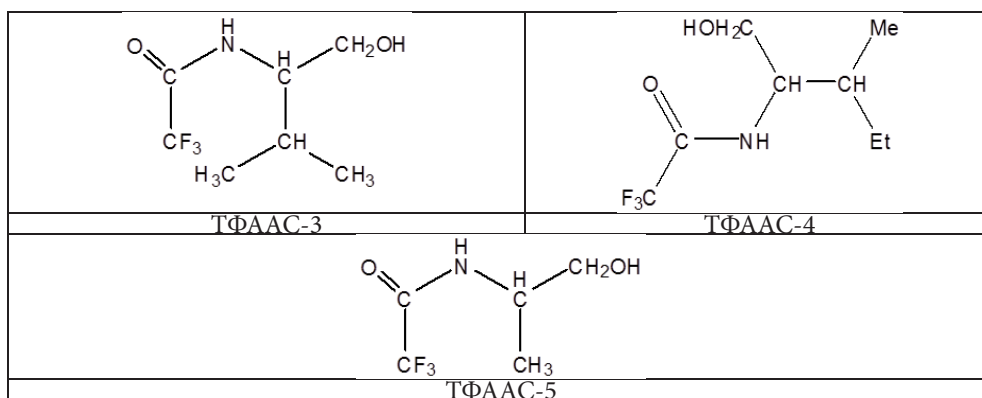


Рис 1. Структурные формулы исследовавшихся ТФААС

УФ-спектров в диапазоне длин волн 190-250 нм, при температуре 22°C и 60°C, применялся двухканальный УФ-спектрофотометр SPECORD-250. Образцы нагревались в водяной бане до 70°C, затем свободно охлаждались до необходимой температуры, после чего производилось измерение. Все измерения проводились при относительной влажности 50-55% и атмосферном давлении 745-750 мм рт. ст.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было проведено измерение КД для раствора ТФААС-3 в циклогексане. Зависимость молярной эллиптичности в максимуме поглощения, при длине волны проходящего света  $\lambda=220$  нм, от концентрации раствора приведена на рис. 2. Выявлена пороговая зависимость эффекта от концентрации. Значение порога приблизительно со-

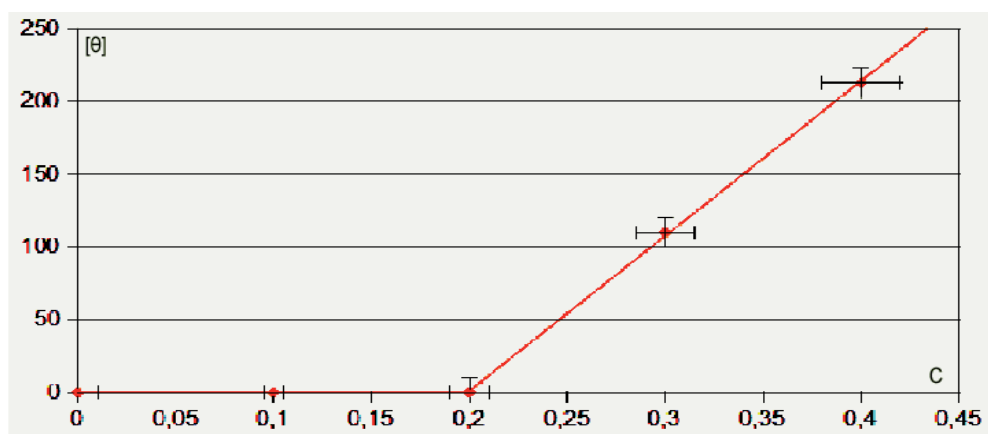


Рис. 2. Зависимость молярной эллиптичности  $[\theta]$  (град см<sup>2</sup> дмоль<sup>-1</sup>, вертикальная ось) раствора ТФААС-3 в циклогексане, при длине волны проходящего света  $\lambda=220$  нм, от концентрации  $C$  (мг/мл, горизонтальная ось). Экспериментальные данные аппроксимированы кусочно-линейной кривой

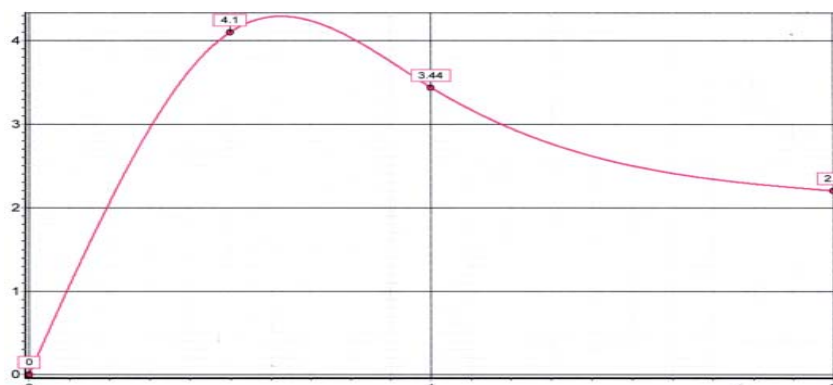


Рис. 3. Зависимость угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$  (град, вертикальная ось) от концентрации  $C$  (мг / 10 мл, горизонтальная ось) в растворе ТФААС-5 L в гептане, кювета длиной 2 дм, длина волны проходящего света  $\lambda=460$  нм

ответствует порогу образования струн ТФААС-3. Это указывает, что КД в хиральных растворах ТФААС связан с рассеянием света на струнах.

Было проведено измерение ВПП для раствора ТФААС-5 в гептане при низкой концентрации раствора. Зависимость угла поворота плоскости поляризации от концентрации для длины волны проходящего света  $\lambda=460$  нм приведена на рис. 3. Видно, что при концентрации близкой к 0,1 мг/мл (отвечающей порогу образования струн

в растворе ТФААС-5 в гептане – см. выше примечание 1), зависимость от концентрации перестает быть линейной и даже монотонной, то есть закон Био существенно нарушается, что указывает на процессы супрамолекулярного структурообразования.

Было проведено измерение спектров поглощения УФ излучения для растворов ТФААС-4 в гептане с концентрацией 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 мг/мл при температуре 22°C и 60°C. Результаты измерений приведены на рис. 5. УФ-

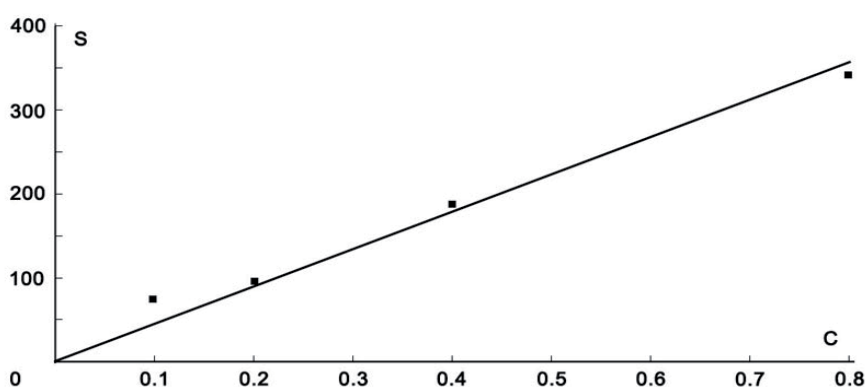


Рис. 4. Зависимость площади под контуром УФ-спектра  $S$  ( $\text{см}^{-1} \times \text{нм}$ , вертикальная ось) от концентрации раствора  $C$  (мг/мл, горизонтальная ось) при температуре 60°C. Экспериментальные данные приведены квадратиками и аппроксимированы прямой (1)

Таблица 1

**Зависимость площади под контуром УФ-спектра  $S$  от концентрации раствора  $C$  при температуре  $T$ , равной  $22^{\circ}\text{C}$  и  $60^{\circ}\text{C}$**

$T, ^{\circ}\text{C} \rightarrow$	22	60
$C, \text{мг/мл} \downarrow$	$S, \text{см}^{-1} \times \text{нм}$	$S, \text{см}^{-1} \times \text{нм}$
0.1	73	71
0.2	116	99
0.4	358	189
0.8	1366	345

спектры для концентраций 0,1 и 0,2 мг/мл не зависят от температуры в пределах  $(22-60)^{\circ}\text{C}$ , что указывает на отсутствие перестройки структуры раствора при нагревании. Из этого следует, что при таких концентрациях ассоциирование молекул ТФААС-4 при температуре  $22^{\circ}\text{C}$  практически не происходит. При концентрации 0,4 мг/мл и 0,8 мг/мл УФ-спектры сильно зависят от температуры, что указывает на перестройку структуры раствора при нагревании. Из этого следует, что при указанных концентрациях в растворе при  $22^{\circ}\text{C}$  интенсивно образуются супрамолеку-

лярные агрегаты, которые термически разрушаются при  $60^{\circ}\text{C}$ , что и приводит к различию спектров УФ-поглощения. Таким образом, согласно данным УФ-спектроскопии, порог образования супрамолекулярных структур для раствора ТФААС-4 в гептане находится в интервале 0,2-0,4 мг/мл, что соответствует экспериментально установленному для этого раствора порогу образования струн  $C^* = 0,2 \text{ мг/мл}$  (см. выше прим. 1).

Зависимость площади под контуром УФ-спектра ( $S$ ) от концентрации раствора ( $C$ ) (см. табл. 1) допускает при  $60^{\circ}\text{C}$  вполне удовлетворительную

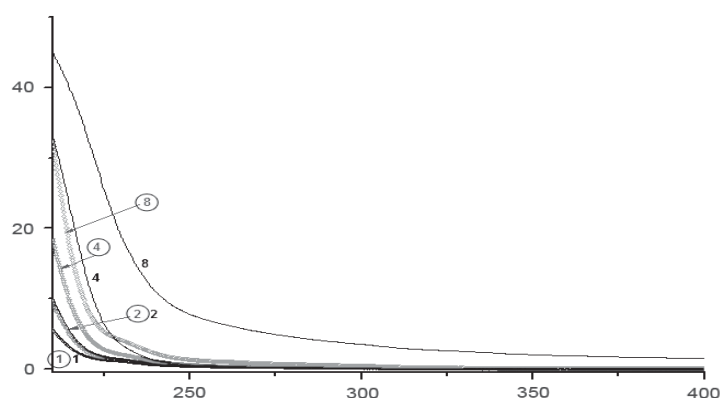


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента УФ-поглощения  $k$  ( $\text{см}^{-1}$  – вертикальная ось) при различных концентрациях ТФААС и различной температуре. Горизонтальная ось – длина волны, нм. Тонкие черные линии – спектры при температуре  $22^{\circ}\text{C}$ , толстые серые линии – спектры при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ . Цифры рядом с кривыми – величины концентрации ТФААС-4, мг/10 мл, без кружков – для  $22^{\circ}\text{C}$ , в кружках – для  $60^{\circ}\text{C}$

(со средней относительной погрешностью 14%) линейную аппроксимацию (рис. 4, коэффициент пропорциональности вычислен методом наименьших квадратов):

$$S [\text{см}^{-1} \times \text{нм}] = 445 C [\text{мг/мл}]. \quad (1)$$

Это подтверждает молекулярный характер УФ-поглощения при 60°C для всех рассмотренных концентраций, что согласуется с данными ИК-спектроскопии (см. выше прим. 1). В то же время, попытка линейной аппроксимации соответствующей концентрационной зависимости при 22°C приводит к средней относительной погрешности 85%. Последнее однозначно указывает на нелинейный характер зависимости и является следствием формирования в интервале концентраций 0,1-0,8 мг/мл при температуре 22°C супрамолекулярных агрегатов, которые разрушаются при температуре 60°C.

В настоящей работе экспериментально выявлены:

– порог появления КД в растворе ТФААС-3 в циклогексане при концентрации 0,2 мг/мл, приблизительно соответствующей порогу образования струн;

– порог появления нелинейности и немонотонности ВПП в растворе ТФААС-5 в гептане при концентрации около 0,1 мг/мл, что отвечает порогу образования струн в этом растворе 0,1 мг/мл ;

– порог температурной перестройки (при переходе от температуры 22°C к температуре 60°C) УФ спектра раствора ТФААС-4 в гептане в интервале концентраций 0,2-0,4 мг/мл, что отвечает порогу образования струн в этом растворе (при комнатной температуре) 0,2 мг/мл ;

– молекулярный (линейный по концентрации) характер УФ поглощения в растворе ТФААС-4 в гептане при температуре 60°C в интервале концентраций 0,1-0,8 мг/мл и существенно нелинейный по концентрации характер УФ поглощения при температуре 22°C в том же интервале концентраций, что указывает на интенсивное формирование в данном интервале концентраций, при температуре 22°C, супрамолекулярных агрегатов, которые разрушаются при температуре 60°C (этот результат согласуется с данными ИК-спектроскопии).

Таким образом, данные КД, ВПП и УФ-спектроскопии являются независимыми экспериментальными подтверждениями порогового характера процесса формирования струн и процесса термически активированного растворения струн в хиральных растворах, установленных ранее прямым микроскопированием [4-6] и подтвержденных данными ИК спектроскопии [1-2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. Исследование ИК- и УФ-спектров раствора хирального трифторацетилованного аминспирта в циклогексане // Химическая физика. – 2012. – Т. 31 (№ 11). – С. 17–21.
2. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. Свойства анизометрической конденсированной фазы (струн) в гомохиральных растворах // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2012. – № 2. – С. 55–59.
3. Стовбун С.В. Структурообразование в растворах хиральных биомиметиков: дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М., 2012. – 293 с.
4. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. Феноменологическое описание

- спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей // Доклады АН. – 2012. – Т. 442 (№ 5). – С. 645–648.
5. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатько Д.С. Хироптические явления в слабых растворах гелаторов // Химическая физика. – 2012. – Т. 31 (№ 5). – С. 11–17.
  6. Стовбун С.В., Скоблин А.А. Струны, анизометрические гели и растворы в химии и биологии // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2012. – № 4. – С. 3–15.
  7. Borges A.R. Self-Assembled Thermoreversible Gels of Nonpolar Liquids by Racemic Propargylic Alcohols with Fluorinated and Nonfluorinated Aromatic Rings / A.R. Borges, M. Hyacinth, M. Lum et al. // *Langmuir*. – 2008. – 24 (14). – P. 7421–7431.
  8. Marsh E.N.G. Towards the nonstick egg: designing fluororous proteins // *Chemistry & Biology*. – 2000. – V. 7 (Is. 7). – P. R153–157.
  9. Prakash Surya G.K. A Facile Stereocontrolled Synthesis of anti- $\alpha$ -(Trifluoromethyl)- $\beta$ -amino Alcohols / G. K. Surya Prakash, Mihirbaran Mandal, Stefan Schweizer et al. // *Organic Lett.* – 2000. – V. 2 (Is. 20). – P. 3173–3176.
  10. Qiu X.-L., Meng W.-D., Qing F.-L. Synthesis of fluorinated amino acids // *Tetrahedron*. – 2004. – V. 60 (Is. 32). – P. 6711–6745.
  11. Yang Xu. In Situ Gel-to-Crystal Transition and Synthesis of Metal Nanoparticles Obtained by Fluorination of a Cyclic  $\beta$ -Aminoalcohol Gelator / Yang Xu, Dr. Chuanqing Kang, Yu Chen, Dr. Zheng Bian et al. // *Chemistry: A European J.* – 2012. – V. 18 (Is. 52). – P. 16955–16961.