

УДК 535.71

Стовбун С.В.* , Занин А.М.* , Скоблин А.А.* , Булыгин Ф.В. ,
Федоренко В.С.** , Лясковский В.Л.****

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (г. Москва);*

***Федеральное государственное унитарное предприятие
Всероссийский научно-исследовательский институт
оптико-физических измерений (г. Москва)*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АХИРАЛЬНЫХ, РАЦЕМИЧЕСКИХ И ГОМОХИРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

S. Stovbun* , A. Zanin* , A. Skoblin* , F. Bulygin , V. Fedorenko** , V. Lyaskovskiy****

**N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow*

***Federal State Unitary Enterprise 'All-Russian Scientific-Research Institute
of Optical and Physical Measurements, Moscow*

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF ACHIRAL, RACEMIC AND HOMOCHIRAL SOLUTIONS OF TRIFLUORO-ACETILATED AMINOALCOHOL BY DYNAMIC LIGHT SCATTERING

Аннотация. Ахиральные, рацемические и гомохиральные растворы трифторацетилованных аминок спиртов были исследованы методом динамического рассеяния света. Была выявлена сложная структура изучавшихся растворов, включающая объекты размером $10^2 - 10^3$ нм (по всей видимости, изометрические гранулы) для всех типов растворов, а для гомохиральных растворов – также линейные молекулярные ассоциаты ($10^0 - 10^2$ нм) и крупные, по-видимому, анизометрические объекты – струны ($10^3 - 10^4$ нм и более). Результаты хорошо согласуются с исследованиями с помощью оптической и атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: хиральность, рацемат, гидродинамический радиус, динамическое рассеяние света, ассоциат, струна.

Abstract. Achiral, racemic and homochiral solutions of trifluoro-acetylated aminoalcohols are studied by dynamic light scattering. A complex structure of the studied solutions, including objects as small as 102 – 103 nm for all types of solutions (apparently, isometric granules) is revealed; for the homochiral solutions – linear molecular associates (100 – 102 nm) and large, apparently, anisometric objects – strings (103 – 104 nm, and more) are observed. The results are in good agreement with investigations performed with the help of optical and atomic force microscopy.

Key words: chirality, racemate, hydrodynamic radius, dynamic light scattering, associate, string.

Физико-химическое моделирование одномерных структурных элементов, характерных для биологических систем [8], выявило исключительную роль хиральности как фундаментального структурообразующего фактора на супрамолекулярном уровне организации вещества. В настоящей работе уникальность фактора хиральности подтверждена путем прямого сравнительного исследования структуры ряда ахиральных, гомохиральных и рацемических растворов. Именно, ранее при исследовании растворов трифторацетилованных аминок спиртов (ТФААС) в органических растворителях было установлено, что во многих низкоконтентрированных ($10^{-3} - 10^{-2}$ М) гомохиральных растворах происходит спонтанное образование дис-

кретных анизометрических [отношение длины к диаметру $L/d \sim (10^2-10^5)$] структурных объектов с наблюдаемой механической жесткостью – струн [4, 7-9]. Тривиальным следствием формирования в растворах развитой системы струн является отверждение гомохиральных растворов при концентрациях на один – два порядка ниже перколяционного порога, являющегося границей формирования гелей с изометрической твердой фазой [1]. Для описанной выше отвержденной фазы предложено название «анизометрический гель» [3]. Отметим предельную неустойчивость механических и оптических свойств исследованных гомохиральных растворов, связанную, по-видимому, с медленными, занимающими от минут вплоть до нескольких суток, процессами образования, разрушения и седиментации струн, крайне чувствительными к внешним термическим, химическим (изменение концентрации) и механическим (перемещение и встряхивание образцов, перемешивание раствора) воздействиям [6].

В растворах ахиральных ТФААС струны не формируются. Отверждение существенно ниже перколяционного порога в них не наблю-

дается. При испарении растворителя ТФААС выпадает из таких растворов в виде изометрических гранул. В рацемических растворах образование струн и отверждение при низкой концентрации подавлены и носят неустойчивый характер. В свете перечисленных фактов актуальным является наблюдение молекулярных и супрамолекулярных структурных элементов в гомохиральных растворах, а также сравнительное изучение структуры рацемических растворов и ахиральных растворов близких по типу соединений. В настоящей работе гидродинамический радиус включений, присутствующих в различных ахиральных, гомохиральных и рацемических растворах ТФААС определялся методом динамического рассеяния света (ДРС). ТФААС были синтезированы в Лаборатории стереохимии, зав. лаб. проф. Р.Г. Костяновский, методика получения и свойства ТФААС приведены в [10]. Использовался растворитель – циклогексан (ЦГ) производства фирмы Химмед, чистотой 99,9%. Структурные формулы исследованных ТФААС приведены на рис. 1.

Исследовались: водный раствор ахирального ТФААС 1, рацемический раствор ТФА-

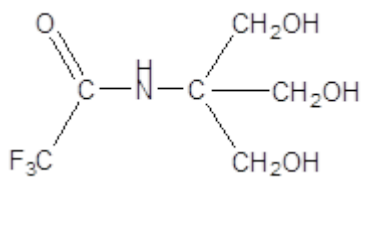
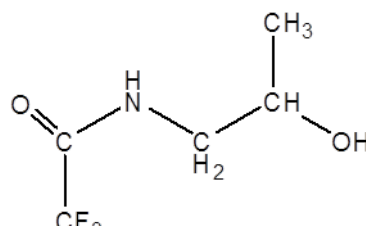
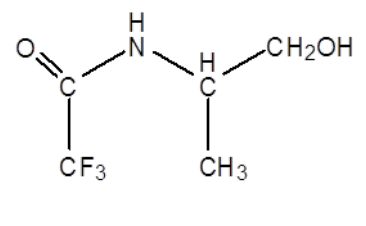
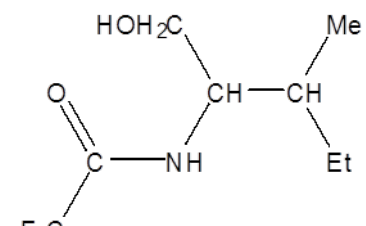
	
ТФААС 1 (ахиральный)	ТФААС 2 (содержит 1 хиральную группу)
	
ТФААС 3 (содержит одну хиральную группу)	ТФААС 4 (содержит две хиральные группы)

Рис. 1. Структурные формулы ТФААС, для растворов которых проводились ДРС измерения.

АС 2 в ЦГ, а также гомохиральные растворы ТФААС 3 (содержащего один хиральный атом углерода) и ТФААС 4 (содержащего два хиральных атома углерода) в ЦГ. Подчеркнем, что синтез гидрогелатора со столь малой молекулярной массой, как ТФААС 1, сам по себе является значительным техническим достижением. Поэтому мы включили в настоящую работу исследование соответствующего водного раствора. Сравнительное исследование растворов ТФААС в воде и ЦГ представляется правомерным, поскольку предыдущие исследования подтвердили качественное сходство растворов конкретных ТФААС в различных типах растворителей [4, 7-9]. Исследование производилось при следующих концентрациях растворов (в мг / мл):

- ТФААС 1: 0.0156; 0.0625; 0.25; 1.0;
- ТФААС 2: 0.00625; 0.025; 0.1;
- ТФААС 3: 0.00625; 0.025; 0.1; 0.4.
- ТФААС 4: 0.00625; 0.025; 0.1; 0.4;

Измерения проводились на анализаторе размеров частиц Zetasizer ZS Nano, изготовленным фирмой Malvern. Длина волны зондирующего излучения составила 633 нм. Измерения проходили при температуре 20 °С, относительной влажности 50 – 55 % и атмосферном давлении 745 мм рт. ст. Схема проведения экспериментов была следующей. Вначале изготавливались образцы растворов указанных выше концентраций. Вязкость образцов растворов соответствовала вязкости растворителя. Визуально коллоидные частицы в растворах не наблюдались. Без тер-

мической обработки образцов на них производилось первое (предварительное) ДРС измерение. Далее, для растворения возможно присутствующих в растворах элементов коллоидной структуры, все исследуемые образцы нагревались в водяной бане до 70 °С. Затем производилось ДРС измерение горячих (70 °С) образцов ТФААС 1, для дальнейшего сравнительного изучения структуры соответствующего раствора при различных температурах. Для остальных (также нагретых до 70 °С) образцов соответствующее измерение не проводилось, так как работать с ЦГ при 70 °С на используемом оборудовании не представлялось возможным из-за его активного испарения. Далее все исследуемые образцы охлаждались до 20 °С путем погружения в воду. После этого для каждого образца проводилось три ДРС измерения: непосредственно после охлаждения; через 0.5 часа после охлаждения; через 2 часа после охлаждения, для наблюдения за динамикой изменения их супрамолекулярной структуры.

Типичные ДРС сигнатуры, полученные в результате измерений, приведены на рис. 2-6. Сигнатуры, отвечающие всем измерениям, имеются на сайте по адресу <http://stringresearchesgroup.org/>. Ниже дается описание полученных результатов. При каждом измерении на ДРС сигнатуре наблюдается от 1 до 3 максимумов различной ширины, отвечающих размерам наиболее часто встречающихся частиц. Значения и ширины максимумов, а также общая форма графиков сильно

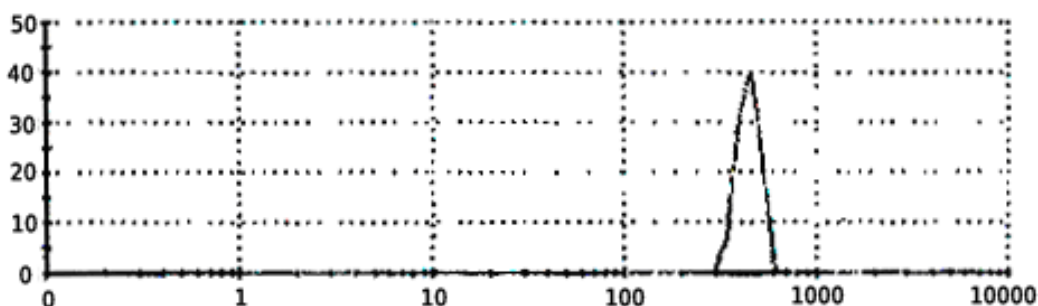


Рис. 2. Типичная ДРС сигнатура водного раствора ахирального ТФААС 1.
Горизонтальная шкала – логарифмическая, размер рассеивающих свет частиц в нанометрах.
Вертикальная шкала – счетная доля частиц данного размера в процентах.

и немонотонно зависят от всех исследованных параметров, то есть от концентрации, времени и температуры. В отдельные моменты некоторые максимумы исчезают или уширяются и сливаются, но затем общая картина восстанавливается. В совокупности это указывает на крайнюю неустойчивость структуры исследуемых растворов по отношению к внешним воздействиям.

Для водного раствора ахирального ТФААС 1, практически во всех проведенных экспериментах, график распределения частиц по размерам имеет единственный, четко выраженный максимум в районе сотен нанометров на нулевом фоне (рис. 2), то есть включения в таком растворе представлены, по-видимому, одним типом частиц. Размер частиц сильно меняется от опыта к опыту, от 130 нм до 640 нм при 20° С.

Судя по всему, обнаруженные частицы являются изометрическими гранулами. Это представление хорошо согласуется с исследованием ксерогелей ахиральных растворов ТФААС, формирующихся при испарении растворителя. Ахиральные ксерогели исследовались с помощью оптического и атомного силового микроскопов. Выявлено, что они состоят в основном из изометрических гранул размером порядка микрона (а также из конгломератов гранул, которые формируются, по-видимому, на стадии испарения растворителя) [5]. Имеется тенденция, согласно которой размер частиц в несколько раз уменьшается

при нагревании, а затем со временем постепенно восстанавливается. Она характерна для концентраций (в мг/мл) 0.0625, 0.25, 1.0, однако не для концентрации 0.0156. Существенно, что включения диаметром от 50 нм и более (то есть не менее чем 10^2 диаметров молекул ТФААС, содержащие не менее, чем 10^6 молекул) наличествуют в горячем растворе, то есть нагревание до 70° С не разрушает макроскопические частицы. Это, по-видимому, связано с наличием у молекул ТФААС 1 большого числа функциональных групп, образующих сильные водородные связи.

Приведем ниже результаты для гомохиральных растворов. Для ДРС измерения раствора ТФААС 3 в ЦГ во многих случаях характерны 3 максимума: наибольший, в интервале $10^3 - 10^4$ нм, средний – в интервале $10^2 - 10^3$ нм и наименьший, в интервале 1 – 10 нм (рис. 3). В целом ряде случаев правый край графика резко оборван, что указывает на то, что наибольший максимум должен быть расположен при значении, большем, чем 10^4 нм, однако возможности имеющейся аппаратуры не позволяют исследовать этот интервал размеров частиц. Наименьший из максимумов отвечает размеру от нескольких единиц до нескольких десятков молекулярных диаметров, то есть соответствует молекулярным ассоциатам. Наиболее вероятным представляется предположение, что эти ассоциаты, характерные именно для гомохиральных растворов, являются линейными и выступают

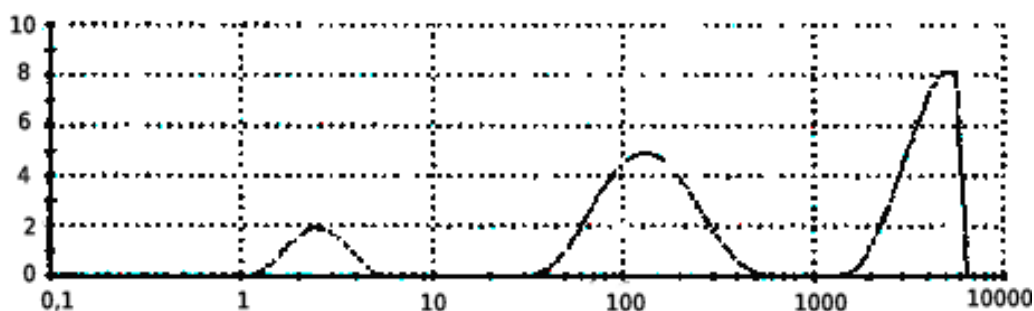


Рис. 3. Типичная ДРС сигнатура гомохирального раствора ТФААС 3 в ЦГ. Горизонтальная шкала – логарифмическая, размер рассеивающих свет частиц в нанометрах. Вертикальная шкала – счетная доля частиц данного размера в процентах.

как микроскопические предшественники существенно более крупных объектов – струн. Полученные результаты хорошо согласуются с измерениями вращения плоскости поляризации и кругового дихроизма [6], а также спектров ИК и УФ поглощения [2] в гомохиральных растворах, выявившими наличие в них молекулярных ассоциатов и рост количества последних с повышением концентрации растворов.

Наибольший из максимумов составляет несколько микрон или превышает 10 микрон, выходя за рамки возможностей эксперимента, что более чем на порядок превышает размер включений, обнаруживаемых в ахиральном растворе. Поэтому представляется естественным интерпретировать этот максимум как отвечающий анизометрическим объектам – собственно струнам, длиной несколько микрон и более. Средний максимум, имеющий порядок 100 нм, по-видимому, отвечает изометрическим гранулам. Эти представления хорошо согласуются с исследованием гомохиральных ксерогелей ТФААС с помощью оптического и атомного силового микроскопов, выявившего в них наличие струн и изометрических гранул [5]. Отметим, что указанные выше максимумы в большинстве случаев наблюдаются, в том числе, сразу после охлаждения раствора. Это означает, что либо нагревание до 70° С не смогло разрушить имеющиеся в растворе основные супрамолекулярные структуры, либо восстановление этих структур протекало непосредственно в ходе охлаждения раствора, без существенного отставания по времени.

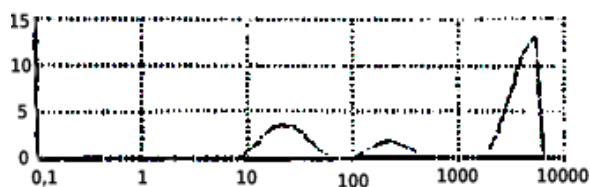


Рис. 4. Типичная ДРС сигнатура гомохирального раствора ТФААС 4 в ЦГ. Горизонтальная шкала – логарифмическая, размер рассеивающих свет частиц в нанометрах. Вертикальная шкала – счетная доля частиц данного размера в процентах.

Рассмотрим далее результаты для раствора ТФААС 4 в ЦГ. Для него в целом также характерны 3 максимума (рис. 4). При этом наименьший максимум тяготеет к интервалу 10 – 100 нм, то есть молекулярные ассоциаты ТФААС 4, по-видимому, содержат на порядок больше молекул, по сравнению с ТФААС 3. Такая существенная разница, по-видимому, связана с резким увеличением стереоспецифичности взаимодействия при наличии у молекул ТФААС дополнительного хирального центра, что хорошо согласуется с различием оптических свойств соответствующих растворов [6] и отличием в несколько раз концентрационного порога их гелеобразования [8]. Наибольший максимум, соответствующий, по-видимому, длине плавающих в растворе струн, как и в случае раствора ТФААС 3, тяготеет к нескольким микронам или превышает 10 микрон, выходя за границы возможностей измерения на используемой аппаратуре.

Выше было указано, что ДРС сигнатуры, особенно в случае гомохиральных растворов, сильно и немонотонно меняются при измерении параметров эксперимента, так что яркая и простая картина, соответствующая рис. 3, 4, имеет место не во всех опытах. Отдельные пики могут исчезать, меняется их относительная высота и ширина. Пример, когда ДРС сигнатура сильно отличается от типичной, приведен на рис. 5. Однако при относительно небольших изменениях параметров эксперимента картина, как правило, вновь приближается к типичной, соответствующей рис. 3, 4.

Перейдем к ДРС измерениям для рацемического раствора ТФААС 2 в ЦГ. Наиболее ярким результатом для этого раствора является тот факт, что при концентрациях 0.00625 мг/мл и 0.025 мг/мл график распределения частиц по размерам имеет единственный, четко выраженный максимум в районе 10³ нм (иногда несколько больше, в отдельных случаях – на полпорядка меньше) на нулевом фоне (рис. 6), то есть практически повторяет результат для ахирального ТФААС (со значением максимума, обычно в несколько

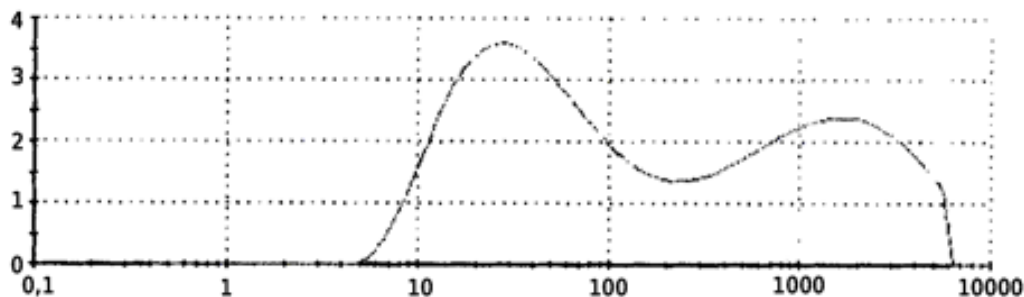


Рис. 5. Пример ДРС сигнатуры гомохирального раствора ТФААС 3 в ЦГ, сильно отличающейся от типичной. Горизонтальная шкала – логарифмическая, размер рассеивающих свет частиц в нанометрах. Вертикальная шкала – счетная доля частиц данного размера в процентах.

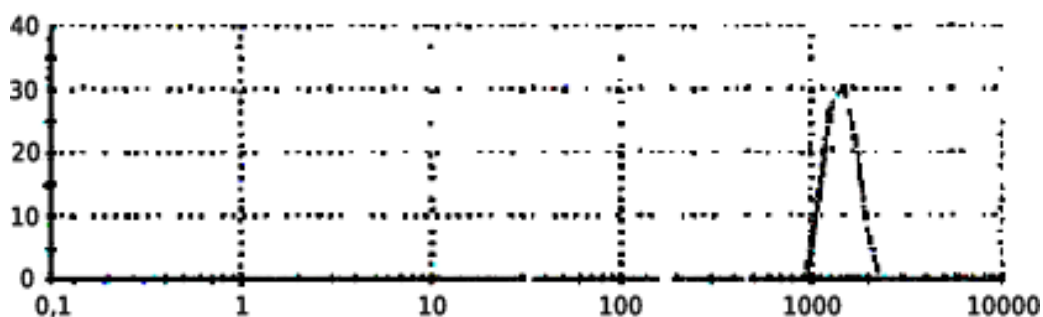


Рис. 6. Типичная ДРС сигнатура рацемического раствора ТФААС 2 в ЦГ. Горизонтальная шкала – логарифмическая, размер рассеивающих свет частиц в нанометрах. Вертикальная шкала – счетная доля частиц данного размера в процентах.

раз большим). При концентрации 0.1 мг/мл в рассматриваемом растворе появляется как невысокий максимум при размере частиц несколько менее 1 нм, то есть не более, чем 2-3 диаметра молекул ТФААС, так и, в ряде случаев, третий максимум, отвечающий размеру частиц в 10 мкм и более. По-видимому, эти максимумы соответствуют неустойчивому процессу (из-за значительной флуктуации плотности энантиомеров) формирования в рацемате молекулярных ассоциатов и струн, аналогичному неустойчивому процессу формирования струн, наблюдавшемуся в ряде экспериментов по получению ксерогелей рацемических растворов ТФААС.

Подведем итоги экспериментальных исследований растворов методом ДРС. ДРС измерения гомохиральных растворов ТФААС в

указанных растворах выявлено наличие:

- молекулярных ассоциатов размером в пределах (1 – 10) нм [для ТФААС с двумя хиральными центрами – (10 – 100) нм];
- объектов размерами в сотни нанометров, по видимому – изометрических гранул;
- объектов размерами в десятки микрон и более, по-видимому – собственно струн.

Таким образом, получены прямые экспериментальные аргументы, указывающие на то, что рассматриваемые растворы еще до начала процесса образования визуально наблюдаемых струн являются сложными дисперсными системами. Этот результат хорошо согласуется с измерениями вращения плоскости поляризации и кругового дихроизма [6], а также спектров ИК и УФ поглощения [2] в гомохиральных растворах. ДРС измере-

ния водного раствора ахирального ТФААС выявили в указанном растворе объекты диаметром в несколько сотен нанометров. При этом не выявлено никакого следа молекулярных ассоциатов существенно меньшего масштаба или более длинных струн. Полученные результаты хорошо согласуются с исследованием ксерогелей гомохиральных и ахиральных растворов ТФААС с помощью оптического и атомного силового микроскопов [5]. ДРС измерения рацемического раствора хирального ТФААС при низких концентрациях показали полное отсутствие молекулярных ассоциатов, характерных для гомохиральных растворов, и выявили объекты размером порядка микрона. Наличие в рацемическом растворе молекулярных ассоциатов и струн проявляется при больших концентрациях и, по-видимому, соответствует наблюдавшемуся ранее неустойчивому процессу формирования анизометрических гелей и струн в рацемических системах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. М.: Мир, 1982. 368 с.
2. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Рябов Е.А., Чекалин С.В.. ИК и УФ спектроскопия раствора хирального трифторацетилированного аминспирта в циклогексане. Хим. Физ. 2012. Принято к печати // URL: <http://stringresearchesgroup.org/>, статья 17 (дата обращения 21.01.2012).
3. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Михайлов А.И., Берлин А.А. Феноменологическое описание спонтанного образования макромолекулярных струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей. ДАН. 2012. Т. 442. № 5. С. 1-4. Принято к печати // URL: <http://stringresearchesgroup.org/>, статья 8 (дата обращения 21.01.2012).
4. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Михайлов А.И., Костяновский Р.Г., Гришин М.В., Шуб Б.Р. Макроскопическая хиральность струн // Хим. Физ. 2011. Т 30. № 12. С. 1-5.
5. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Шашкин Д.П., Михайлов А.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р. Компактизация межмолекулярных связей в макроскопической хиральной фазе струн. Хим. Физ. 2012. Принято к печати [Электронный ресурс] // URL: <http://stringresearchesgroup.org/>, статья 10 (дата обращения 21.01.2012).
6. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатко Д.С., Скоблин А.А., Литвин Я.А., Михайлов А.И., Крутиус О.Н., Костяновский Р.Г. Хироптические явления в слабых растворах гелаторов. Хим. Физ. 2012. Принято к печати [Электронный ресурс] // URL: <http://stringresearchesgroup.org/>, статья 11 (дата обращения 21.01.2012).
7. Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М., Скоробогатко Д.С., Костяновский Р.Г. Экспериментальное наблюдение анизометрических структур в растворах с низким содержанием гелатора // Хим. Физ. 2011. Т. 30. № 9. С. 1-4.
8. Стовбун С.В., Михайлов А.И., Занин А.М., Костяновский Р.Г. Хиральность при самоорганизации струн в жидкой фазе и принципы экономии в природе // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2011. № 3. С. 92-97.
9. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // Хим. Физ. 2011. Т 30. № 8. С. 3-10.
10. Kostyanovsky R.G., Lenev D.F., Krutius O.N., Stankevich A. A. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. Is. 4. P. 140-141.