

УДК 539.6

*Стовбун С.В., Михайлов А.И., Занин А.М., Костяновский Р.Г.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)*

ХИРАЛЬНОСТЬ ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ СТРУН В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И ПРИНЦИПЫ ЭКОНОМИИ В ПРИРОДЕ

*S. Stovbun, A. Mikhailov, A. Zanin, R. Kostyanovsky
N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of RAS (Moscow)*

CHIRALITY BY SELFORDERING OF STRINGS IN LIQUID PHASE AND LEXPARSIMONIAE IN NATURE

Аннотация. Рассмотрены физико-химические механизмы формирования струн в «модельных» предбиологических системах, в том числе и водном растворе фенилаланина. Обсуждается биологическое значение струн как элементов межклеточной коммутации, цитоскелета и других анизометрических конструкций. Оцененная энергия активации струн из условия кинетического равновесия при наблюдаемых порогах образования составляет ~ 0.5 эв.

Показана существенная роль хиральности молекул гелатора при образовании струн, а также конкурирование межмолекулярных «слабых» взаимодействий в процессах формирования супрамолекулярной структуры, что позволяет рассматривать струны как элементы управления в биологических системах.

Ключевые слова: струны, анизометрические структуры, предбиологические системы, межклеточная коммутация, цитоскелет.

Abstract. We have studied the physical and chemical mechanisms of strings formation in the “model” prebiotic systems including aqueous solutions of phenylalanine. We discuss the biological significance of the strings, as elements of intercellular commutation, cytoskeleton and other anisometric structures.

The estimated energy of the strings activation from kinetic balance condition under the observed formation thresholds made ~ 0.5 ev.

We have shown the considerable importance of chirality of gelator molecules when strings are formed as well as competitiveness of “weak” intermolecular interactions in production of the supramolecular structure which allows of considering strings, as control elements in the biological systems.

Key words: strings, anisometric structures, prebiotic systems, intercellular commutation, cytoskeleton.

Зачем нужна хиральность многим биомолекулам? Это одна из старых нерешенных загадок молекулярной биологии 20-го века. [1, 1-50; 4, 5-86; 5, 59-111]. В настоящей работе для более яркого проявления эффекта было исследовано действие хиральности при гелеобразовании сильно полярных, «небиологических» фтор производных аминокислот в органических растворителях (циклогексан, бензол и др.). Ранее авторами [3] были обнаружены эффекты обратимого гелеобразования ($T=320-330\text{K}$) при концентрациях гелаторов $c=10^{-3}-10^{-2}$ моль. литр⁻¹ в ряду N-трифторацетатных производных хиральных β -аминокислот (Табл.1, рис.1), с молекулярными массами 170-260 Дальтон (т. е. самыми малыми из описанных в литературе).

Как известно, порог гелеобразования или формирования непрерывного кластера «3d-связей» в системах, содержащих низкомолекулярные и потому изометрические компоненты с хорошей точностью дает теория протекания, учитывающая топологию узлов решеток и геометрию их связей [2]. В объемных долях это $n=(0,1-0,2)$ при самых раз-

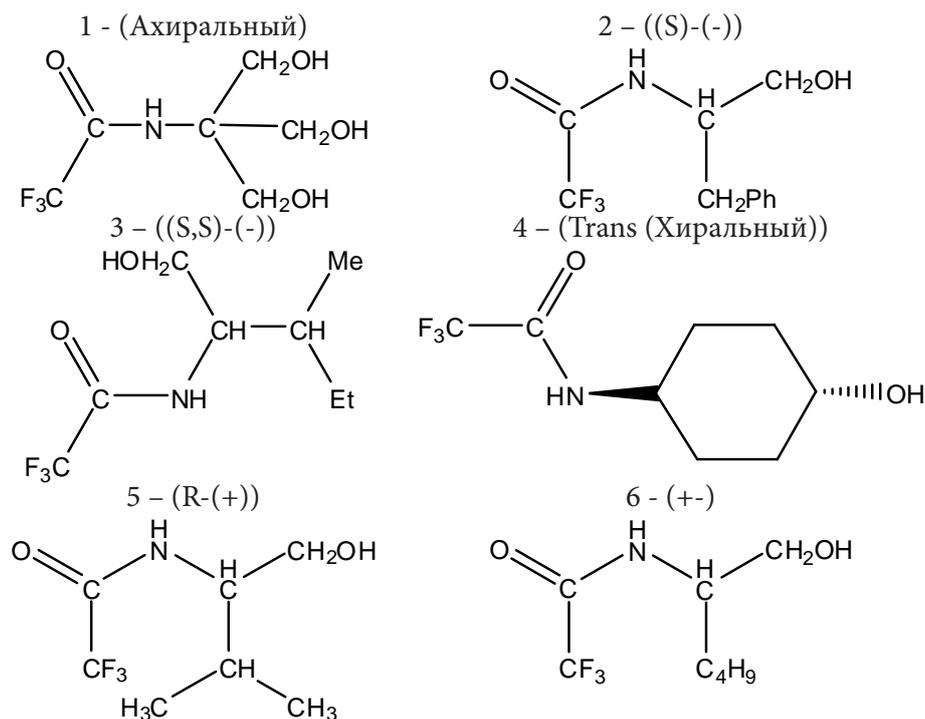


Рис.1. Органогелаторы (1-5) и гидрогелатор (6)

Таблица 1

Пороги отверждения растворов и воды для гелаторов 1-6 при T=305K

Гелатор	Растворитель	Порог гелеобразования ммоль/дм ³
1-5	бензол, толуол, хлорбензол, хлороформ бензол, толуол гексан, гептан, высококипящие фракции нефти	≈1-100
6	вода	≈ 0.05-0.10

личных параметрах дизайна молекулярной изотрии, а в эксперименте их соотношение составляет 10^{-3} - 10^{-2} , что означает невозможность появления классического изотропного (на масштабах, больших чем 10E) геля в этих сильно разбавленных растворах, и указывает на образование масштабных (по сравнению с размерами молекулы гелатора) анизометрических структур, таких как иглы, волокна, скелеты, струны и др. Действительно, данные оптической микроскопии подтверждают образование

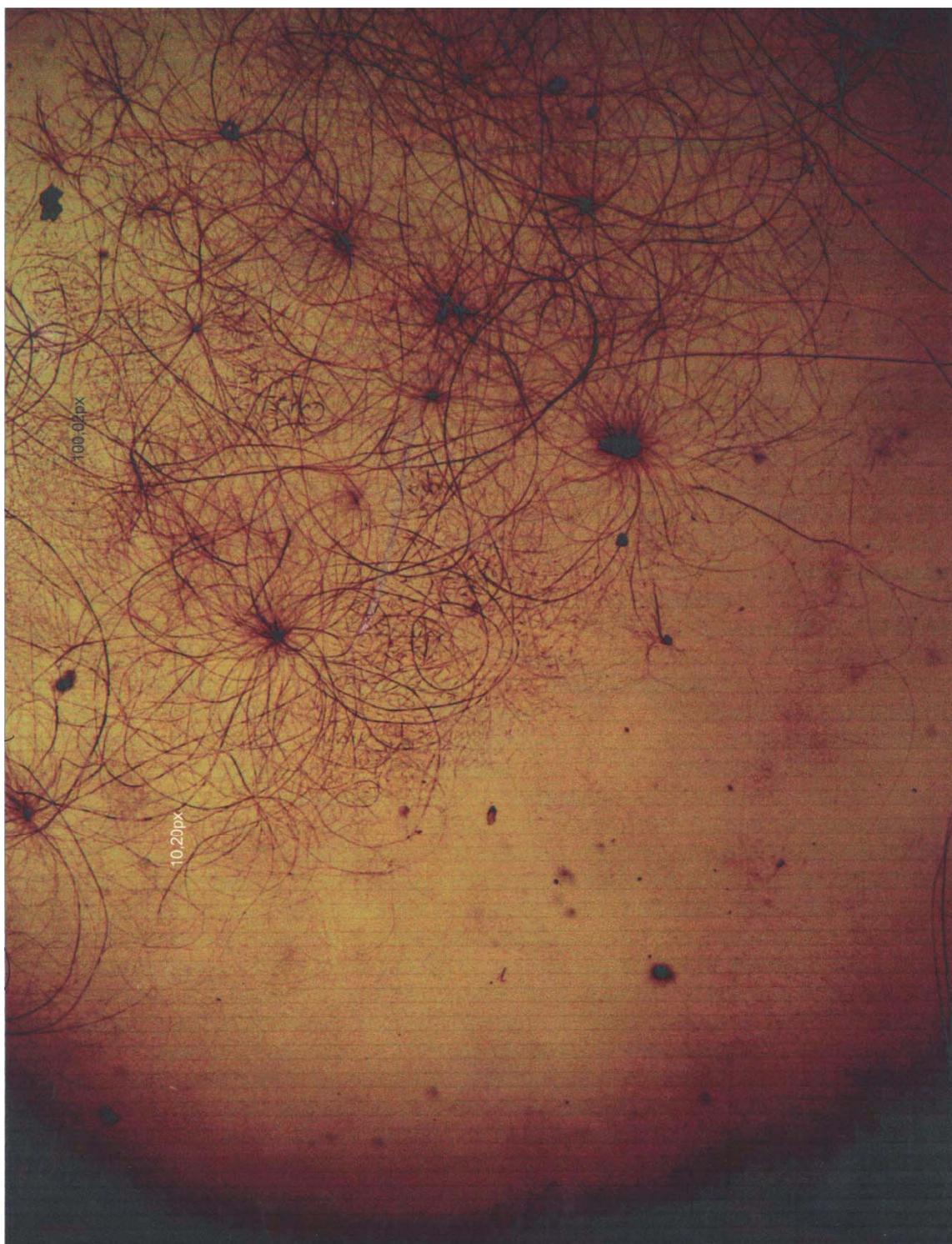
в этих системах струн с постоянным на длине до 0,5 см диаметром D около 1 мкм, имеющих прямолинейные участки $L \sim 0,1$ - $0,3$ см. Таким образом, наблюдаемое ранее отверждение жидких низкомолекулярных хиральных систем при концентрации гелатора 10^{-3} - 10^{-2} моль.литр⁻¹ принципиально связано с образованием супрамолекулярных анизометрических 1d-фазово обособленных структур.

Типичная для различных растворителей и гелаторов картина проявляющихся при

высыхании растворителя струн приведена на рис. 2. Радиус корреляции даже для жесткоцепных полимеров не более 100. А это означает, что механизм межмолекулярного связывания в «бесконечно» длинных струнах характеризуется значительно меньшей «шарнирностью» (например, упаковки в стопки с поворотом для компенсации отталкивания полярных групп), нежели связывание мономерных звеньев в полимерах, а величина отношения L к D свидетельствует о значительно более высокой скорости диффузионно-контролируемого аксиального роста струны (более чем в $\sim 10^3 \cdot 10^4$ раз) по сравнению со скоростью ее диффузионно-контролируемого радиального роста.

Оба этих обстоятельства определяются стереоспецифичностью молекул и многоцентровостью их слабых межмолекулярных взаимодействий и, понятно, могут усиливаться за счет хиральности. При этом специфические межмолекулярные контакты асимметричных хиральных молекул обеспечивают устойчивость низкоразмерных структур по принципу «стопочной модели тарелок», объединенных в своеобразно свитые жгуты-струны, о чем свидетельствуют данные атомно-силовой микроскопии и КД-спектроскопии. Топологические особенности таких анизометрических структур (струн, скелетов, дендритов и др.),

наблюдаемых (рис.3) для систем (табл.1) позволяют предположить при их образовании существенную роль конкуренции растворителя за образование водородных, полярных и других «слабых» связей. Наблюдаемые эффекты «растворения» струн в H_2O и других сильно полярных растворителях могут быть использованы для регулирования геометрии и динамических характеристик струнных конструкций. При этом полученное из порога отверждения значение энергии активации $E \sim 0,3 \cdot 10^5$ эв характерно для обратимых процессов с Н-связями. Как видно из рис.3, для полярного хлороформа и бензола эффективного Н-акцептора наблюдаемые анизометрические структуры представляют собой дендриты и скелеты или их смесь с короткими (оборванными) струнами (рис.3). Представляется важным, что молекулярная хиральность в образовании струн имеет, по-видимому, ключевую роль, так как для ахирального гелатера (табл.1), даже в не конкурирующих растворителях, циклогексане и четыреххлористом углероде, наблюдаются только дендритные структуры. Здесь явления коллективных межмолекулярных взаимодействий и направляющей роли «слабых» водородных связей проявились наиболее ярко.



100 мкм

Рис.2. Рост струн из изометрической фазы (микрокристаллов) в растворе N-3-фторфцетил-(R) - (+)-валинол в циклогексане. Концентрация $\sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль, масштаб в 1 см – 100 мкм



40 мкм

Рис.3. Кристаллиты, дендриты в хлороформе.
Масштаб в 1 см 40 мкм Концентрация $3 \cdot 10^{-3}$ моль. Соединение 5. Микрофотография ксерогеля.

Следует отметить, что обнаруженное нами образование струн в хиральных низкомолекулярных жидких системах может иметь общие молекулярно-динамические механизмы с образованием анизометрических структур в клетке, таких, как цитоскелет, элементы межклеточной коммутации и др., и, вообще говоря, может объяснить требование хиральности биологических молекул обязательным в природе принципом экономии, позволяющим в сильно разбавленных растворах формировать самоорганизующиеся микро- и даже макроскопические структуры. По-видимому, на этом направлении может быть решен обсуждавшийся выше вопрос о роли хиральности молекул при формировании и эволюции биологических молекулярных систем. Действительно, в самое последнее время нами обнаружено формирование струн и других высоко анизометрических структур в водных растворах канонической аминокислоты – фенилаланина.

Таким образом, в работе из низкомолекулярных хиральных гелатеров при низких концентрациях (10^{-3} - 10^{-2} моль.литр⁻¹) в неполярных растворителях получены анизометрические струнные структуры одинакового диаметра (около 1 мкм) по всей длине, до-

стигающей до 0,1 см и более. Показана определяющая роль хиральности молекул гелатера при формировании низкоразмерных 1-d анизометрических структур. На примере фенилаланина впервые обнаружено существование анизометрических структур типа струн в водных растворах аминокислот. Это, возможно, указывает на природу и необходимость хиральности при функционировании и эволюции биомолекул.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии в природе и происхождение жизни // Усп. физич. наук. 1989. Т. 157. № 1.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. М.: Мир. 1982.
3. Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М., Ско-робогатько Д.С., Костяновский Р.Г. Экспериментальное наблюдение анизометрических структур в растворах с низким содержанием гелатера. М., Химическая физика, в печати
4. Шредингер Э. Что такое жизнь? С точки зрения физика. М., 1972.
5. Bonner William A., Origin and amplification of biomolecular chirality, Origins of Life and Evolution of Biospheres. V. 21. N. 2.