

УДК 535.71

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТРУН, СПОНТАННО ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ

Литвин Я.А.¹, Щеголихин А.Н.², Скоблин А.А.¹, Стовбун С.В.¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

Аннотация. Методом ИК-спектроскопии, включая спектроскопию поляризованного ИК-излучения на частично ориентированных струнах, определен диаметр элементарных струн, являющихся основными структурными составляющими микроскопических струн, спонтанно формирующихся в растворах хиральных трифторацетилованных аминок спиртов (ТФААС). Установлено, что элементарные струны являются молекулярно тонкими, то есть их диаметр не превышает 1-2 нм, а длина составляет не менее 200-300 нм (оценка длины снизу по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм), но скорее всего, достигает 1 мм (оценка длины, исходящая из гладкости микроскопических струн, состоящих из элементарных струн, а также оценка, исходящая из времени, в течение которого наблюдается эффект памяти). Установлено, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарных струн вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большого диаметра.

Ключевые слова: хиральность, гомохиральный раствор, супрамолекулярная струна, элементарная струна, ИК спектроскопия. ¹

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE DIAMETER OF ELEMENTARY STRINGS SPONTANEOUSLY FORMED IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUOROACETYLATED AMINO ALCOHOLS

Ya. Litvin¹, A. Schegolihin², A. Skoblin¹, S. Stovbun¹

¹N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia;

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia

Abstract. Based on IR spectroscopy, including spectroscopy of polarized infrared radiation on partially oriented strings, we have determined the diameter of elementary strings, which are the main structural components of microscopic strings spontaneously formed in solutions of chiral trifluoroacetylated amino alcohols (TFAAS). It is found that the elementary strings are molecularly thin, i.e., their diameter is less than 1 – 2 nm, and the length is at least 200 – 300

© Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В., 2016.

nm (estimate of the length by the bottom width of the peaks of X-ray diffraction patterns), but most likely, up to 1 mm (evaluation of the length based on the smoothness of microscopic strings consisting of elementary strings, as well as evaluation based on the time during which the memory effect is observed). It is found that the amplitude of the thermally activated flexural oscillations of elementary strings is sufficient to cause an overlap of elementary strings and subsequent formation of supercoiled strings of larger diameter.

Key words: chirality, homochiral solution supramolecular string elementary string, IR spectroscopy.

Ранее было установлено [7], что: а) в растворах гомохиральных ТФААС в органических растворителях и воде спонтанно формируются струны диаметром $d \sim 1$ мкм и длиной $L < \sim 1$ мм; б) струны не имеют изломов вдоль всей длины, и их диаметр вдоль всей длины постоянен; в) длина прямолинейных участков струн составляет, как правило, десятки и сотни диаметров, что указывает на их механическую упругость; г) струны хиральны и суперспирализованы, т.е. спирально сплетены из хиральных струн меньшего диаметра; д) наблюдается несколько уровней иерархии струн с диаметром от нескольких десятков нм (наименьшие наблюдавшиеся с помощью атомно-силовой микроскопии струны) до нескольких десятков мкм («жгуты», состоящие из свободно расположенных микрометровых струн), так что струны последующего уровня иерархии сплетены из струн предыдущего уровня. Эти результаты поставили вопрос об элементарных струнах, то есть о струнах наименьшего диаметра, из которых остальные струны спирально сплетены (возможно, через несколько уровней иерархии).

Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей растворов ТФААС, состоящих из струн, имеют вид, характерный для кристаллов с малой аморфной составляющей: система острых

максимумов на слабом фоне. Следовательно, молекулы, входящие в состав элементарных струн, характеризуются упорядоченностью кристаллического типа [7-8]. Значения максимумов на дифрактограммах для фиксированного ТФААС не меняются при смене растворителя (циклогексан, гептан, вода), но меняются при смене ТФААС. Это означает, что кристаллическая решетка элементарных струн, формирующихся в растворах ТФААС, не зависит от растворителя. Следовательно, молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн, то есть последние состоят исключительно из молекул ТФААС [8].

Морфология микроскопируемых струн чрезвычайно сильно зависит от растворителя. В циклогексане микрометровые струны имеют вид плотных однородных цилиндров, часто прямолинейных на всей длине; в гептане микрометровые струны более гибкие и состоят из хорошо различимых при большом увеличении, не слишком плотно прижатых друг к другу струн диаметром ~ 0.1 мкм; в воде струны более толстые, они ветвятся и часто рвутся; в хлороформе короткие фрагменты струн образуют щетки, кристаллиты и т.п. Это указывает, что растворитель проникает в структуру микроскопических струн, окружая субмикроскопические струны, возможно, вплоть до

окружения каждой отдельной элементарной струны [7].

Ранее было также установлено, что в циклах «нагревание – охлаждение» образцов р-ров ТФААС, содержащих струны, происходит микроскопически наблюдаемое исчезновение и последующее формирование струн. При этом имеет место эффект памяти, а именно: положение отдельных струн воспроизводится по координатам точно до температуры, характерной для конкретной струны и находящейся в диапазоне (40 – 50)°С [6]. Это указывает, что микроскопическая струна при нагреве вначале расплетается на элементарные струны (немикроскопируемые в силу малости их диаметра), которые при охлаждении вновь сплетаются в исходную микроскопируемую струну, и лишь при большем нагревании элементарные струны растворяются. В свою очередь, это указывает, что элементарные струны представляют собой компактные, достаточно сильно связанные комплексы молекул ТФААС, которые относительно слабо связаны друг с другом в составе микроскопической струны.

До настоящего времени не были выяснены размеры элементарной струны. На ее диаметр d была получена только оценка сверху: $d < \sim 20\text{--}50$ нм (прямое атомно-силовое микроскопирование). Однако является ли струна молекулярно тонкой, или ее диаметр на 1-2 порядка превосходит размер молекулы ТФААС, составляющий ~ 0.5 нм, не было известно. Кроме того, не было установлено, сопоставима ли длина элементарной струны с длиной микроскопируемых струн $L \sim 1$ мм, или элементарные струны существенно короче и сопрягаются друг с другом

по длине, обеспечивая непрерывность микроскопической струны.

Решению этих вопросов, то есть определению размеров элементарных струн, и посвящена настоящая работа.

Материалы и методы. Методом фурье-ИК-спектроскопии исследовали гели и ксерогели струн, полученные в результате самосборки из растворов трифторацетилованных аминокспиртов (ТФААС) (методика получения – см. [9]): гомохиральных ТФААС-6(R), ТФААС-5(S), ТФААС-8(S), а также ТФААС-4(S,S), имеющего два хиральных центра (структурные формулы – рис. 1). В качестве растворителей использовали четыреххлористый углерод, циклогексан, гептан, изопропанол (чистота растворителей 99.9%, поставщик – фирма Химмед).

Для того чтобы предотвратить искажение ИК-спектров, возможное при записи спектров гетерофазных образцов в кюветках из-за непредсказуемых потерь на рассеяние и отражение, которые возникают при взаимодействии пучка зондирующего ИК-излучения с частицами образца, по своим размерам сопоставимым или превышающим длину волны зондирующего излучения ($\sim 2\text{--}20$ мкм в средней ИК-области), фурье-ИК-спектры записывали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), с использованием соответствующей приставки фирмы Pike Technology (США), оснащенной НПВО-кристаллом на 10 отражений, изготовленным из ZnSe. Порцию «влажного» геля ТФААС объемом 50-100 мкл наносили пипеткой на поверхность кристалла НПВО, более или менее равномерно распределяли по всей рабочей поверхности кристалла и затем записывали серию спектров

по мере испарения растворителя до полного исчезновения вклада растворителя в результирующий спектр.

Спектры ксерогелей струн записывали в конце ИК-эксперимента по мере завершения испарения растворителя. Однако регистрацию спектра начинали вскоре после нанесения образца геля на поверхность кристалла НПВО и, таким образом, к концу эксперимента удавалось зарегистрировать несколько ИК-спектров геля струн ТФААС заодно со спектральным вкладом остатков растворителя.

Все спектры записывали на спектрометре Tensor 27 (Bruker) в интервале $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с оптическим разрешением 4 см^{-1} (цифровое разрешение интерферограммы 1 см^{-1}), обычно с аккумулярованием и усреднением 64 сканов. Для обработки спектров использовали пакет ПО OPUS 6.072 (Bruker).

Проводилось микрофотографирование гелей и ксерогелей растворов ТФААС с помощью оптических микроскопов МИКМЕД-6 (ЛОМО, Россия) и OM CARL ZEISS JENA (Германия), инвертированного оптического микроскопа Leica DMI 6000, а также атомно-силового микроскопа Solver HV (НД-МДТ, Россия).

Результаты и их обсуждение. Примеры полученных ИК-спектров приведены на рис. 2 и 3. Спектры струн, находящихся в состоянии геля, то есть в окружении молекул растворителя, обычно лишь незначительно отличались от спектров соответствующего ксерогеля. Характеристики полос поглощения для гелей и ксерогелей струн, сформировавшихся из ТФААС-4(S,S) и ТФААС-6(R) в разных растворителях, представлены наряду с отне-

сением полос поглощения различным колебательным модам в табл. 1 и 2 соответственно.

ИК-спектры на рис. 3 свидетельствуют, что полоса поглощения, принадлежащая колебаниям N-H в составе геля струн на основе ТФААС-6(R) (кривая 1), фактически имеет ту же частоту, что и в ксерогеле (кривая 2). Влияние растворителя (изопропанол) в данном случае сводится лишь к некоторому уширению полосы поглощения N-H с пиком вблизи 3290 см^{-1} . Такая же ситуация типична и для гелей/ксерогелей других изученных ТФААС в других растворителях (см. табл. 1 и 2). Из этих данных можно сделать вывод, что струны состоят из молекул ТФААС, которые в состоянии геля (в окружении молекул растворителя) ассоциированы лишь чуть меньше, чем в состоянии ксерогеля (без растворителя). При этом в большинстве случаев молекулы растворителя быстро и полностью покидают «влажный» гель, что свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия молекул растворителя с молекулами ТФААС, а также о том, что молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн, что подтверждает предыдущие результаты (см. выше).

Как видно из Рис. 2, 3 и из Табл. 1, 2, ИК-спектры варьируют (перераспределение интенсивностей и сдвиг максимумов на величину $\sim 3\text{--}10\text{ см}^{-1}$, что отвечает изменению энергии $<\sim 4\text{ К}$) при смене растворителя, при удалении растворителя из геля и при переходе от образца к образцу ТФААС, т.е. при всяких качественных или количественных изменениях в фазе растворителя, окружающего элементарные струны.

Далее заметим, что результирующий ИК-спектр системы струн в геле должен быть представлен суперпозицией спектрального вклада от возмущенных взаимодействием с растворителем молекул ТФААС и вклада от невозмущенных взаимодействием с растворителем молекул. Поскольку фактически мы не наблюдаем неварьированную (при высыхании растворителя) компоненту спектра, это означает, что практически все молекулы ТФААС, входящие в состав струн, находящиеся в геле, контактируют с растворителем. При этом, как было показано ранее (см. выше) и как подтверждено в настоящей работе (см. выше), молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн. Следовательно, контакт молекул ТФААС, входящих в элементарные струны, и молекул растворителя происходит на поверхности струн. Отсюда, в свою очередь, следует, что практически все молекулы ТФААС, входящие в состав элементарных струн, находятся на поверхности элементарных струн, то есть элементарные струны являются молекулярно тонкими. Это означает, что если струна является цилиндрической, то ее диаметр не может существенно превосходить 1 – 2 Ван-дер-Ваальсова диаметра молекул ТФААС, то есть величину ~ 0.5-1 нм.

Заметим также, что с экспериментально установленным отсутствием неварьированной компоненты в ИК-спектре струн согласуется построенная методом молекулярной динамики устойчивая модель элементарной струны, состоящей из молекул ТФААС-4(S,S), параметризованная по экспериментальным данным [2]. Указанная модель представляет собой шестич-

ленную спираль. Внешний диаметр струны составляет 1.9 нм, шаг спирали 0.54 нм. В центре модельной струны имеется канал, диаметром около 0.3 нм, который меньше Ван-дер-Вальсова диаметра молекул ТФААС. Стенки модельной струны сложены из одного слоя молекул ТФААС, так что каждая молекула ТФААС выходит на внешнюю поверхность цилиндра (см. Рис. 2 в [2]) и потому в растворе контактирует с растворителем. В случае полости большего диаметра струна, во-первых, как показывают расчеты, является неустойчивой [2]; во-вторых, она может быть заполнена растворителем, что не согласуется с одинаковым видом дифрактограмм ксерогелей растворов ТФААС в различных растворителях (так как включение молекул растворителя в квазиодномерные супрамолекулярные каналы обычно сопровождается формированием кристаллической решетки [10], что неизбежно ведет к вариабельности дифрактограмм при смене растворителей).

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют, что элементарная струна имеет в качестве огибающей своей Ван-дер-Вальсовой поверхности либо цилиндр, диаметр которого не может существенно превосходить величину ~ 1 нм, либо цилиндр с коаксиальной полостью, внешний диаметр которого меньше 2 нм.

Оценить длину элементарных струн можно, используя несколько подходов.

Во-первых, как было ранее отмечено, микроскопические струны не имеют изломов вдоль всей своей длины, и их диаметр постоянен. Это указывает, что длина составляющих их элементарных струн соответствует длине микроскопических струн, т.е. достигает ~1

мм. Действительно, наличие разрывов в структуре элементарных струн приводило бы к наличию дефектов, которые, как показывают модельные эксперименты на механических моделях молекул [1], в случае квазиодномерных структур не могут быть локальными и приводят к деформации значительной области квазиодномерной структуры.

Вторая оценка длины элементарных струн может быть сделана исходя из того, что эффект памяти (см. выше) экспериментально сохранялся в течение времени $t \gg 10^3$ с. Это означает, что ориентация элементарных струн, определяющих эффект памяти, сохранялась в течение указанного времени, то есть время установления их ориентационного равновесия τ существенно превышает t :

$$\tau \gg t \quad (1)$$

Но для квазиодномерных объектов длиной L и диаметром d , с $L/d \sim 10^2$, время τ составляет [5]:

$$\tau \approx \pi \eta L^3 / 6 k T \ln (L/d) \quad (2)$$

где: $\eta \sim 10^{-2}$ г/см сек – вязкость растворителя, k – постоянная Больцмана, T – температура. Подставляя (2) в (1) и разрешая численно полученное неравенство относительно L (при $L/d \gg 1$), получим оценку снизу на длину элементарных струн, определяющих эффект памяти:

$$L \gg 10^3 \text{ мкм}, \quad (3)$$

что по порядку величины сопоставимо с полной длиной микроскопических струн, обычно составляющей $\sim 10^3$ мкм. Эта оценка подтверждает описанный выше сценарий расплетения микроскопической струны на элементарные струны и указывает, что длина элементарных струн соответствует длине сплетенных из них микроскопических струн.

Еще одна оценка, на этот раз оценка снизу на длину элементарных струн может быть получена на основе проводившихся ранее рентгенструктурных исследований ксерогелей струн [7-8] (см. выше). Именно, размер гомохиральной области кристалличности, оцениваемый по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм ксерогелей, содержащих струны, составляет не менее 200-300 нм. Эта величина может соответствовать геометрической длине элементарных струн либо длине шага их не вполне регулярной (как показывает микроскопирование) спиральной закрутки при формировании структуры микроскопической струны.

Как показано выше в настоящей работе, элементарные струны являются молекулярно тонкими квазиодномерными структурными элементами. Они относительно слабо связаны в составе микроскопических струн (см. анализ эффекта памяти выше). Поэтому их термически активированное движение может быть значительным. Исследуем его.

В первом приближении элементарную струну можно рассматривать как изолированный упругий прямолинейный стержень с круговым цилиндрическим сечением; ρ – плотность материала стержня, E – модуль Юнга, d – диаметр сечения, $S = \pi d^2 / 4$ – площадь сечения, L – длина, x – координата вдоль стержня ($0 \leq x \leq L$), t – время. Термически активируемыми степенями свободы упругого стержня являются его колебания: продольные (сжатия – растяжения), крутильные и изгибные.

Исследуем изгибные колебания струны, как обладающие наибольшей амплитудой (расчет продольных и по-

перечных колебаний, приводящий к значительным, но существенно меньшим амплитудам, опустим). Изгибные колебания поперечны и имеют две компоненты, перпендикулярные оси струны (изгиб по осям ординат и аппликат, если струна расположена вдоль оси абсцисс). Так как эти колебания независимы и совершенно одинаковы, рассмотрим одно из них, пусть по оси ординат, которое принято обозначать $Y(x, t)$. Вначале рассмотрим изгибные колебания в рамках линейной теории упругости. Уравнение движения для $Y(x, t)$, в приближении линейной теории упругости, имеет вид [4]:

$$\rho S \partial^2 Y / \partial t^2 = E I_z \partial^4 Y / \partial x^4 \quad (4)$$

где I_z – момент инерции поперечного сечения струны при вращении вокруг оси аппликат. Для цилиндрической струны $I_z = \pi d^4 / 64$ [4]. Соответственно, уравнение (4) принимает в этом случае вид:

$$(16 \rho / E d^2) \partial^2 Y / \partial t^2 = \partial^4 Y / \partial x^4 \quad (5)$$

Дискретный спектр решений этого уравнения в виде стоячей волны, отвечающих свободным концам струны, имеет вид:

$$Y_n(x, t) = A_n \sin(\omega_n t) \sin(q_n x) \quad (6)$$

$n=1, 2, 3, \dots$ – номер моды колебания, A_n – амплитуда n -ной моды, $\omega_n = (\pi^2 d / 4L^2)(E/\rho)^{1/2} n^2$ – ее частота, $q_n = (\pi/L)n$ – величина ее волнового вектора. Длина волны n -ной моды: $\lambda_n = 2L/n$.

Полная (кинетическая плюс упругая) энергия W_n струны, совершающей изгибное колебание на n -ной моде с амплитудой A_n , составляет (в приближении линейной теории упругости):

$$W_n = (\pi^5 d^4 E / 256 L^3) A_n^2 n^4 \quad (7)$$

Так как колебания термически активированы, указанная энергия равна kT , где k – постоянная Больцмана, T – температура среды. Подставляя это

значение в (7), находим амплитуду термически активированных продольных колебаний n -ной моды (в приближении линейной теории упругости):

$$A_n = A^* / n^2 \quad A^* = (256kTL^3 / \pi^5 d^4 E)^{1/2} \quad (8)$$

Наибольшей является амплитуда колебаний наиболее длинноволновой моды ($n=1, \lambda_1 = 2L$): $A_1 = A^*$.

Проведем формальный расчет (в приближении линейной теории упругости, по формуле (8)) амплитуды термически активированных изгибных колебаний элементарной струны. Выбранные значения параметров и результаты приведены в Табл. 3. Из нее видно, что формальные расчетные значения амплитуды оказываются гигантскими и при некоторых значениях параметров даже превосходят длину струны L . Из этого следует, что фактически изгибные термически активированные колебания элементарной струны настолько велики, что она в своем движении выходит за рамки, в которых возможно описание ее поведения с помощью линейной теории упругости, и потому соотношения (8) нуждаются в существенном уточнении.

Оценим длину элементарной струны, термически активированные изгибные колебания которой могут быть описаны в рамках линейной теории упругости. Для этого прежде всего должно выполняться элементарное геометрическое требование: амплитуда изгиба много меньше длины струны:

$$A^* \ll L \quad (9)$$

Пусть $b \sim 0.5$ -1 нм – расстояние между соседними молекулами в струне (отстоящими вдоль оси струны). Тогда в условиях выполнения (9), автоматически выполняется также неравенство:

$$\delta^* = A^*(\pi b/L) \ll \pi b \quad (10)$$

которое означает, что относительное смещение соседних молекул много

меньше исходного расстояния между ними. Это геометрически очевидное необходимое условие выполнимости линейного приближения для зависимости возвращающих сил от смещения, то есть необходимое условие для применимости линейной теории упругости.

Подставляя (8) в (9), приведем критерий (9) к виду:

$$L \ll L_0 = (\pi^5 d^4 E / 256 k T) \quad (11)$$

При $E = 10^{11}$ дин/см²: $L_0 \approx 3$ мкм, при $E = 10^{12}$ дин/см²: $E \approx 30$ мкм (все при $d = 1$ нм). Как видим, элементарные струны не удовлетворяют критерию (9), и их изгибные колебания практически во всех случаях следует описывать с учетом нелинейных и, по-видимому, неупругих членов.

Однако в рамках линейной теории упругости можно оценить амплитуду термически активированных изгибных колебаний снизу. Для этого достаточно заметить, что условие выхода за рамки линейной теории упругости можно сформулировать следующим образом: относительное смещение соседних молекул достигает величины 0.1 \AA :

$$\delta^* = A^*(\pi b/L) = \delta_0 = 0.1 \text{ \AA} \quad (12)$$

Амплитуда $\delta_0 = 0.1 \text{ \AA}$ характерна для термически активированных колебаний молекул в трехмерной решетке и отвечает диапазону линейных колебаний кристалла. Действительно, в соответствии с теоремой вириала [3], средняя кинетическая $\langle T \rangle$ и средняя потенциальная $\langle U \rangle$ энергии термически активированных гармонических колебаний молекулы относительно положения равновесия совпадают, и потому, в соответствии с теоремой о равном распределении энергии по степеням свободы, равны $(3/2)kT$ каждая:

$$\langle T \rangle = \langle U \rangle = (3/2) k T \quad (13)$$

Средняя кинетическая энергия $\langle T \rangle$ гармонических колебаний молекулы массой m в узле решетки составляет:

$$\langle T \rangle = (1/2) m \omega^{*2} \delta^2 \quad (14)$$

где m – масса молекулы, ω^* – собственная частота ее гармонических колебаний вокруг положения равновесия, δ – искомая амплитуда колебаний. Сопоставляя (13) и (14) и полагая $m = 200$ а.е.м., $\omega = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, получим:

$$\delta = (3kT/m\omega^2)^{1/2} \approx 0.1 \text{ \AA} = \delta_0 \quad (15)$$

Как следует из (8), относительные смещения соседних молекул в элементарной струне за счет термически активированных изгибных колебаний значительно превышают величину (15) (полагаем $b \approx 0.7$ нм):

$$\delta^* = A(\pi/L)b = (256kT L b^2 / \pi^3 d^4 E)^{1/2} > 3 \text{ \AA} \gg 0.1 \text{ \AA} \quad (16)$$

Это еще раз подтверждает, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарной струны настолько велика, что последние перестают быть линейными. При этом оценка (12) приводит к следующему соотношению:

$$A \approx (\delta_0 / \pi b) L \approx 3 \cdot 10^{-3} L \quad (17)$$

Как следует из соотношения (17), амплитуда изгибающих колебаний достаточно длинных элементарных струн ($L = 100$ мкм – 1 мм) заведомо превышает характерный диаметр микроскопических струн $d \sim 1$ мкм. Так как величина амплитуды изгибающих колебаний элементарных струн существенно больше диаметра формирующейся из них микроскопической струны, эта амплитуда вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большого диаметра, а также, возможно, и реализацию других кооперативных процессов в гелях.

Экспериментально установлено, что элементарные струны, спонтанно образующиеся в растворах гомохиральных ТФААС, из которых (как установлено ранее) все струны большего диаметра формируются в виде иерархической системы путем последовательного, уровень за уровнем, спирального скручивания, являются молекулярно тонкими и макроскопически длинными, то есть их диаметр не превышает 1-2 нм (оценка диаметра по данным ИК-спектроскопии), а длина составляет не менее 200-300 нм (оценка длины снизу по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм), но скорее всего, достигает 1 мм (оценка длины

исходя из гладкости микроскопируемых струн, состоящих из элементарных струн, а также оценка, исходящая из времени, в течение которого наблюдается эффект памяти). Подтвержден полученный ранее результат, что элементарные струны не содержат в своем составе растворителя, но окружены им и в таком виде входят в состав струн большего диаметра. Установлено, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарных струн вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большего диаметра.

Таблица 1.

Характеристики полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах гелей и ксерогелей струн на основе ТФААС-4(S,S).

Мода колебаний	Растворитель					
	CCl ₄		Циклогексан		Гептан	
	гель	ксерогель	гель	ксерогель	гель	ксерогель
ν (O-H) несвяз	3550					
ν (O-H) связан	3424					
ν (N-H) «амид А»	3287	3287	3295	3292	3286	3287
2 ν «амид II»	3101	3106	3093	3107	3107	3106
$\nu_{\text{асим}}$ (CH ₃)	2969	2967			2958	2958
$\nu_{\text{асим}}$ (CH ₂)	2934	2921	2923	2922	2922	2918
$\nu_{\text{сим}}$ (CH ₃)	2882	2884			2873	
$\nu_{\text{сим}}$ (CH ₂)	2860	2851	2851	2853	2854	2849
ν (C=O) «амид I»	1700	1699	1699	1701	1699	1699
ν (C=O) «амид I» (втор. структура или связан.)	1677		1676+ 1646		1672	
«амид II»	1557	1560	1560	1562	1560	1561
δ CH ₃ , CH ₂ (ножничн.)	1464	1464		1465	1465	1463
δ (CH ₃)	1385	1372	1378	1379	1379	1377
ν (C-N)	1254	1257	1257	1260	1278	1258
$\nu_{\text{асим}}$ (CF ₃)	1205	1205	1208	1210	1207	1208
$\nu_{\text{сим}}$ (CF ₃)	1186	1183	1183	1185	1183	1183
ρ (CF ₃)	1164	1159	1163	1165	1163	1164

Мода колебаний	Растворитель					
	CCl ₄		Циклогексан		Гептан	
	гель	ксерогель	гель	ксерогель	гель	ксерогель
$\nu(\text{C-O})$	1068	1068	1066	1070	1070	1069
$\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$	1036		1039	1041		1040
$\delta(\text{C=O})$		868		870		869
$\delta(\text{CF}_3)$		726	726	729		728
$\rho \text{ CF}_3$	1164	1159	1163	1165	1163	1164
n	1068	1068	1066	1070	1070	1069
n	1036		1039	1041		1040
	980			975		973
$\delta(\text{C=O})$		868		870		869
$\delta(\text{N-H})$ амидн						
$\delta \text{ CF}_3$		796				
$\delta \text{ CF}_3$		726	726	729		728

Примечания к Табл.1 и 2: ν - валентное колебание; 2ν - первый обертоп валентного колебания; δ - деформационное колебание; ρ - деформационное маятниковое колебание; сим - симметричное колебание; асим - асимметричное колебание; несвяз - колебания хромофора, несвязанного водородными связями; связан - колебания хромофора, связанного водородными связями; ножничн - внутривалентное деформационное «ножничное» колебание; втор структура - колебание C=O в составе квази-пептидной цепи (C=O, связанная водородными связями); (+) - расщепление полосы при переходе из геля в ксерогель.

Таблица 2.

Характеристики полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах гелей и ксерогелей струн на основе ТФААС-6(R)

Колебательная мода	Растворитель					
	CCl ₄		Циклогексан		Гептан	
	гель	ксерогель	гель	ксерогель	гель	ксерогель
$\nu(\text{O-H})$ несвяз						
$\nu(\text{O-H})$ связан						
$\nu(\text{N-H})$ «амид А»	3292	3296	3293	3293	3293	3292
2ν «амид II»	3109	3108	3108	3108	3106	3107
$\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_3)$	2960	2969	2960	2957	2958	2958
$\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$	2918	2918	2922	2919	2923	2921
$\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_3)$		2886			2873	
$\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$	2850	2849	2851	2850	2857	2851
$\nu(\text{C=O})$ «амид I»	1699	1700	1699	1699	1699	1699
$\nu(\text{C=O})$ «амид I» (втор. структура или связан.)	1672	1672	1672			
«амид II»	1560	1560	1561	1561	1562	1561
$\delta \text{ CH}_3, \text{CH}_2$ (ножничн.)	1463	1465	1463	1463	1460	1464
$\delta(\text{O-H})$		1425				
$\delta(\text{CH}_3)$	1375	1374	1375	1376	1379	1376

Колебательная мода	Растворитель					
	CCl ₄		Циклогексан		Гептан	
	гель	ксерогель	гель	ксерогель	гель	ксерогель
ν (C–N)	1264	1265	1258	1265	1267	1265
$\nu_{\text{асим}}$ (CF ₃)	1211	1209	1210	1210	1209	1211
$\nu_{\text{сим}}$ (CF ₃)	1183	1180	1182	1182	1183	1183
ρ (CF ₃)	1164	1156	1164	1164	1165+1140	1162
ν (C–O)	1059	1072+ 1058	1058	1058	1059	1058
ν (CH ₂ –OH)		1003		1004		1003
δ (C=O)		899		888	900	887
δ (N–H)	866	865		865	865	865
δ (CF ₃)		726	726	726	723	726
η		1003		1004		1003
		927		926	931	926
δ (C=O)		899		888	900	887
δ (N–H) амидн	866	865		865	865	865
δ CF ₃	778	794				783
δ CF ₃		726	726	726	723	726

Таблица 3.

Формальный расчет (в приближении линейной теории упругости по формуле (8)) амплитуды в ангстремах длинноволновых собственных термически активированных изгибных колебаний цилиндрической струны диаметром $d = 1$ нм при температуре $T = 300$ К. Расчет произведен при двух значениях модуля Юнга E , характерных для кристаллических тел. L – длина струны.

$L, \text{мкм} \rightarrow$ $E, \text{дин/см}^2 \downarrow$	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
10^{11}	50	$1.5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^6 > L$	$5 \cdot 10^7 > L$
10^{12}	15	$5 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^7 > L$

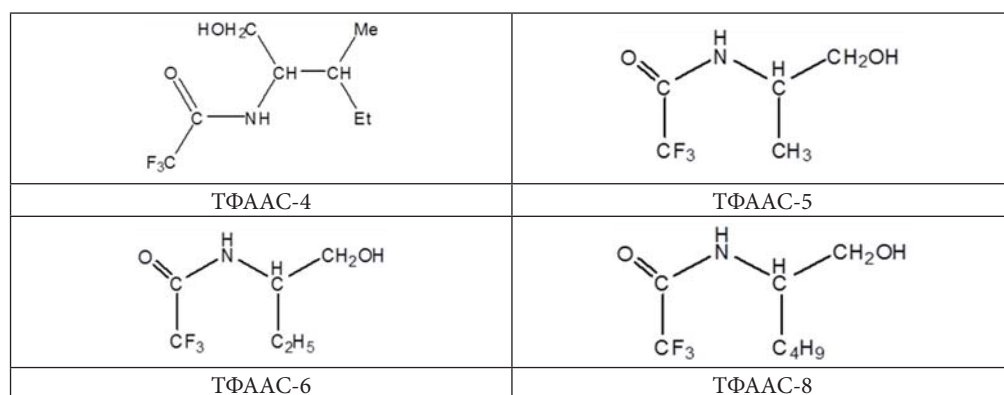


Рис. 1. Структурные формулы ТФААС-4, ТФААС-5, ТФААС-6, ТФААС-8.

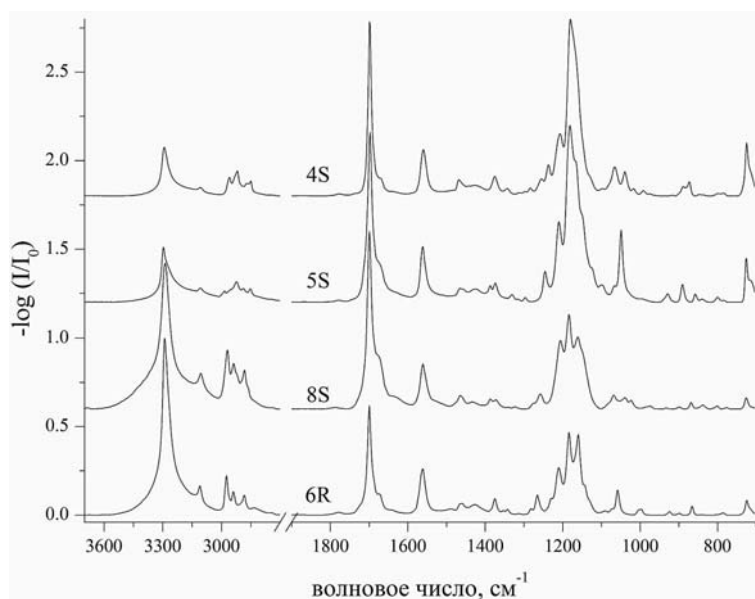


Рис. 2. Примеры ИК-спектров ксерогелей струн (после полного испарения растворителя). Приведены спектры ксерогелей гомохиральных растворов в четыреххлористом углероде соединений (снизу вверх): ТФААС-6R, ТФААС-8S, ТФААС-5S, ТФААС-4SS. Для улучшения обзора, спектры сдвинуты один относительно другого вдоль оси ординат.

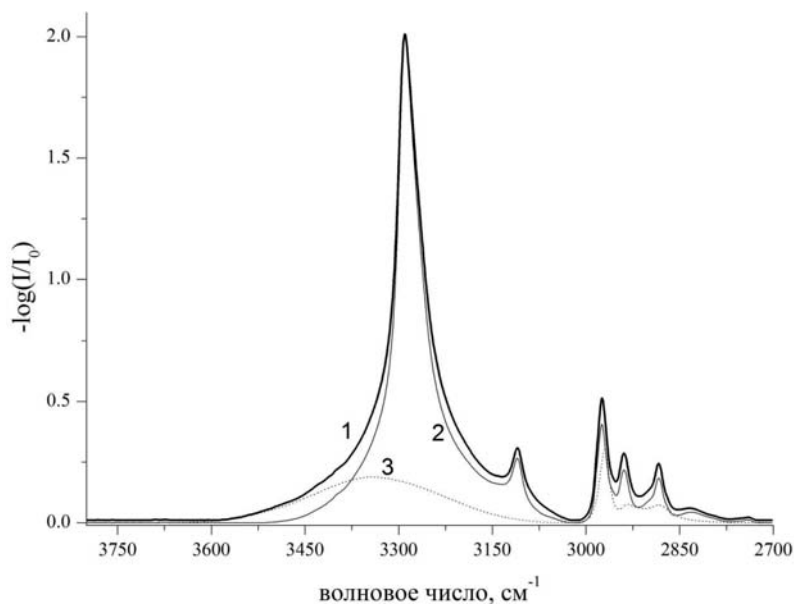


Рис. 3. Сопоставление полос поглощения, принадлежащих колебаниям $\nu(\text{N-H})$ и $\nu(\text{O-H})$, в ИК-спектрах струн на основе ТФААС-6(R). 1 – гель в изопропанол; 2 – ксерогель; 3 – спектр чистого изопропанола

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии в природе и происхождение жизни // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 1. С. 3–50.
2. Зленко Д.В., Стовбун С.В. Модель супрамолекулярной гомохиральной струны // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 3–10.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учебное пособие в 10-ти т. Т. VII: Теория упругости / 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1987. 246 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика (Теоретическая физика, т. I) / Под ред. Л.П. Питаевского; 4-е изд. М.: Физматлит, 2007. 224 с.
5. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. Т. 1. М.: КДУ, 2009. 568 с.
6. Стовбун С.В. Структурообразование в растворах хиральных биомиметиков: дис... докт. физ.-мат. наук. М., 2012. 293 с.
7. Стовбун С.В., Скоблин А.А. Струны, анизометрические гели и растворы в химических и биологических системах // Вестник Московского университета. Серия 3 «Физика и астрономия». 2012. № 4. С. 3–15.
8. Эффекты соразмерности в хиральных струнах / С.В. Стовбун и др. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 450. № 5. С. 553–556.
9. Chirality-directed organogel formation / R.G. Kostyanovsky et al. // Mendeleev Commun. 2005. V.15, Is. 4. P. 140–141.
10. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry / 2nd ed. Chichester: J. Wiley & Sons, 2009. 990 p.

REFERENCES

1. Gol'danskii V.I., Kuz'min V.V. Spontannoe narushenie zerkal'noi simmetrii v prirode i proiskhozhdenie zhizni [Spontaneous violation of mirror symmetry in nature and the origin of life] // Usp. Fiz. Nauk. 1989. vol. 157, no. 1. Pp. 3–50.
2. Zlenko D.V., Stovbun S.V. Model' supramolekulyarnoi gomokhiral'noi struny [Model of a homochiral supramolecular string] // Khimicheskaya fizika. 2014. vol. 33, no. 9. Pp. 3–10.
3. Landau L.D., Lifshitz E.M. Theory of Elasticity (Volume 7 of A Course of Theoretical Physics). Oxford: Pergamon Press, 1970. 165 p.
4. Landau L.D., Lifshits E.M. Mechanics (Volume 1 of A Course of Theoretical Physics). Oxford: Pergamon Press, 1969. 165 p.
5. Serdyuk I.N., Zaccai N.R., Zaccai J. Methods in Molecular Biophysics: Structure, Dynamics, Function. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1101 p.
6. Stovbun S.V. Strukturoobrazovanie v rastvorakh khiral'nykh biomimetikov: dis... dokt. fiz.-mat. nauk [Structure formation in solutions of chiral biomimetics: dis... doctor physical and mathematical sciences]. M., 2012. 293 p.
7. Stovbun S.V., Skoblin A.A. Struny, anizometricheskie geli i rastvory v khimicheskikh i biologicheskikh sistemakh [Strings, anatomic gels and solutions in chemical and biological systems] // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3 «Fizika i astronomiya». 2012. no. 4. Pp. 3–15.
8. Effekty sorazmernosti v khiral'nykh strunakh [The effects of proportionality in chiral strings] // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2013. vol. 450. no. 5. Pp. 553–556.
9. Kostyanovsky R.G. et al. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. 2005. vol. 15, no. 4. Pp. 140–141.
10. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry / 2nd ed. Chichester, J. Wiley & Sons, 2009. 990 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Литвин Яков Александрович – младший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com

Скоблин А.А. – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: ab1954@yandex.ru

Щеголихин Александр Никитович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук;

e-mail: shchegol@deom.chph.ras.ru

Стовбун Сергей Витальевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией химической физики биосистем Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Litvin Yakov A. – junior researcher of the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com;

Skoblin Alekslei A. – candidate of physical and mathematical sciences, researcher at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: ab1954@yandex.ru;

Schegolikhin Alexander N. – candidate of chemical sciences, senior researcher at the N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: shchegol@deom.chph.ras.ru ;

Stovbun Sergey V. – doctor of physical and mathematical sciences, head of the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В. Экспериментальное определение размеров элементарных струн, спонтанно формирующихся в растворах хиральных трифторацетилованных аминоспиртов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 121-134.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

Ya. Litvin, A. Schegolihin, A. Skoblin, S. Stovbun. Experimental determination of the diameter of elementary strings spontaneously formed in solutions of chiral trifluoroacetylated amino alcohols // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 121-134.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134