

УДК 539.6

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ СТРУН

© 2011 г. С. В. Стобун*, А. М. Занин, А. А. Скоблин, А. И. Михайлов,
Р. Г. Костяновский, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

*E-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 15.04.2011

В работе методом атомно-силового микрофотографирования и кругового дихроизма установлена макроскопическая хиральность струн в ксерогеле, полученном из раствора N-трифтороацетил-R(+)-валинола в циклогексане. Приводятся характеристические сюжеты различных масштабов: крупномасштабный “хаос” (~100 мкм), коммутация струн (~10 мкм) и “тонкая” структура (~1 мкм).

Ключевые слова: хиральность, круговой дихроизм, атомно-силовая микроскопия, струны, ксерогель.

Ранее рассмотрены [1–3] процессы образования анизометрической¹⁾ конденсированной фазы (имеющей характеристические длины ~10⁻¹ см и диаметр ~10⁻⁴ см) или струн в слабых растворах хиральных низкомолекулярных трифтороацетилированных аминоспиртов (ТФААС).

Эффекты отверждения в этих растворах наблюдались при концентрациях значительно меньших (на два порядка) перколяционного порога или порога образования изотропного геля, который в случае изометрических элементов, например молекул с массой ~200 дальтон, вне зависимости от их молекулярного дизайна находится в интервале 10–20% [4].

Это означает, что для отверждения раствора или формирования бесконечного кластера связей при таких низких концентрациях ТФААС неизбежно должны образоваться анизометрические структуры, что собственно и было подтверждено экспериментально. Радиус кривизны струн значительно превышает величину ~0.1 см, их жесткость (модуль Юнга) и энергия активации температурообратимого образования ~0.5–0.7 эВ оценены в [2]. Получены новые экспериментальные данные, доказывающие макроскопическую хиральность²⁾ струн в этих системах.

Спектры кругового дихроизма (КД) изучены в диапазоне длин волн 200–400 нм на спектрометре

кругового дихроизма СКД-2, угол поворота плоскости поляризации измерялся на поляриметре Palomat-A. Для получения изображений струн использован атомно-силовой микроскоп, (Solver HV, НД-МДТ, Зеленоград), работающий в полуконтактном режиме при комнатной температуре и атмосферном давлении [5, 6]. Раствор N-трифтороацетил-R(+)-валинола в циклогексане, приготовленный по методике [2], наносился из шприца на поверхность стандартной кремниевой пластины, используемой в микроэлектронной промышленности. Приблизительный объем капли – не более 10 мкл. После высыхания капли (10 с) образец устанавливался в АСМ.

На рис. 1 показана инверсия спектров КД, наблюдаемая при нагревании N-трифтороацетил-

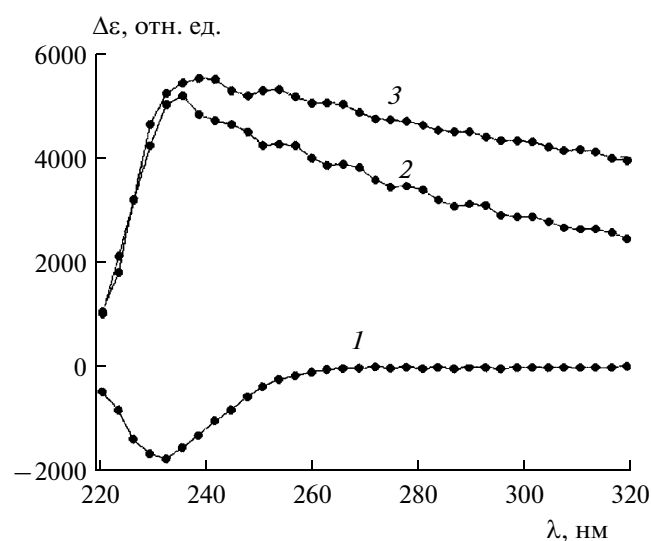


Рис. 1. Инверсия спектров КД гелатора (растворитель – циклогексан, 6 мг/10 мл) при температурах: 1 – 65°C, 2 – 55°C, 3 – 35°C.

¹⁾ Анизометричность и, соответственно, изометричность – геометрические свойства элементов среды, а именно соотношение их геометрических размеров оказывается исключительно важным для представлений теории протекания в отличие от анизотропии, которая является свойством среды, отражающей ее инвариантность по отношению к определенным группам преобразований.

²⁾ Используется определение хиральности, данное лордом Кельвиным, как геометрическое свойство, не связанное со структурой объекта.

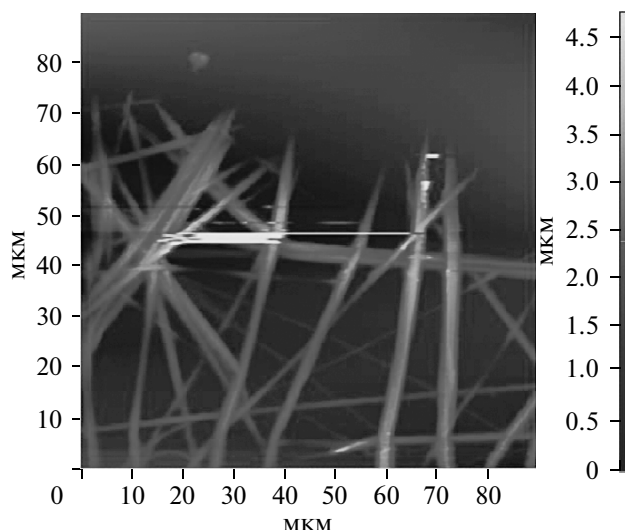


Рис. 2. Топографическое изображение поверхности кремниевой пластины, покрытой ксерогелем, полученное в режиме постоянной амплитуды. Размер кадра 90×90 мкм.

R(+)-валинола в циклогексане, при этом вид спектра 1 при $T = 65^\circ\text{C}$ соответствует состоянию раствора, не содержащего гель или тонкодисперсную рассеивающую свет фазу, спектры 2, 3 отвечают соответственно температурам 55°C и 35°C , при которых в растворе визуализируется гель.

Угол поворота плоскости поляризации также меняет знак при переходе от раствора к гелю, этот эффект можно интерпретировать как следствие возникновения хиральной анизотрической конденсированной фазы при охлаждении до температуры 55°C и ниже до температуры 35°C (рис. 1, спектры 2 и 3). Действительно, изменение знака хиральности по определению связано с изменением знака угла поворота плоскости поляризации, что обычно сопровождается инверсией КД спектров [7].

Следует отметить, что в масштаб макроскопической хиральности не может быть достоверно оценен по величинам хирооптических эффектов, так как соответствующая теория кругового дихроизма в сложных системах в настоящее время отсутствует. Понятно, однако, что величины этих масштабов меньше длины волны света λ .

Далее показаны изображения отдельных элементов конденсированной фазы имеющих признаки хиральности (уточнение сделано в связи с недостаточной контрастностью изображений). Исследовались структуры в ксерогеле, однако в связи со значительным различием величины скорости радиального конденсирования и роста струны в длину [1, 2], скорее всего, хиральность этих элементов была задана еще на стадии раствора.

Изображение поверхности окисленного монокристалла кремния с нанесенным на нее ксерогелем,

выполненные методом атомно-силовой микроскопии ксерогеля для различных масштабов, приведены на рис. 2–4. На всех рисунках высоты исследуемых объектов соответствуют цветовой шкале справа.

Так, на рис. 2 показан хаос в типичной системе наблюдаемого поля. Видно, что на поверхности кремния наблюдаются как тонкие протяженные, так и округлые объекты. Длина протяженных объектов – струн, как правило, превышает десятки микрон. Характерный диаметр округлых объектов – не более 2–3 мкм.

Наибольший интерес для дальнейшего рассмотрения представляют струны. На рис. 3 показана пара параллельно лежащих струн и примыкающая к ним третья струна, адсорбированных на поверхности кремния. Следует отметить, что изображение, полученное в режиме фазового контраста (рис. 3б), более детально. В частности, видна четвертая струна, составляющая пару с третьей и почти незаметная на изображении, полученном в полуконтактном режиме. Необходимо отметить, что режим фазового контраста позволяет исследовать пространственное распределение сил, обуславливающих взаимодействие между кантилевером АСМ и образцом, которые, в свою очередь, зависят в том числе от химического состава и строения объекта исследования, а также покрывающего его адсорбата, в частности водного слоя.

На рис. 4 представлен профиль образца вдоль линии, указанной на рис. 3а. Как видно, характерный диаметр струн составляет $\sim 1\text{--}1.5$ мкм. В других случаях струны формируют пучки. Пример пучков струн представлен на рис. 5 (изображение получено методом фазового контраста).

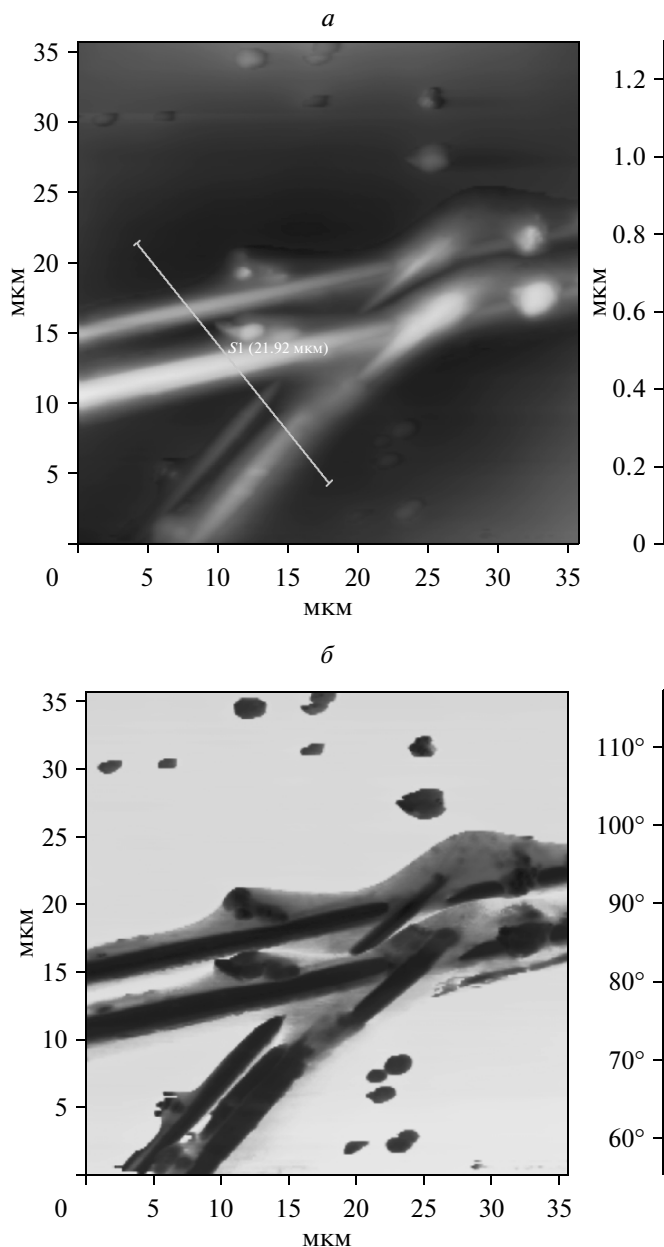


Рис. 3. Топографическое изображение параллельных струн: *a* – в режиме постоянной амплитуды, *б* – в режиме фазового контраста. Размер кадра 30×30 мкм.

Наиболее интересен снимок на рис. 6, где представлены изображения одной из струн, полученные в полуконтактном режиме – топография и трехмерное изображение. Распределение на ней светлых и темных пятен, соответствующих возвышенностям и впадинам на струне, наличие узлов позволяет заключить, что струна не является однородной структурой. Скорее всего, “тонкая” структура струны близка по топологии к двойной

или ДНК-подобной спирали. Причем диаметр каждого компонента сложной спирали не превышает 600 нм, а шаг закручивания близок к 1 мкм.

Величина шага этой двойной спирали указывает, что ее образование происходило на “раннем” этапе формирования струны в растворе, а не радиального утолщения в ксерогеле [2]. Действительно, в противном случае, неизбежно возникающие вследствие достаточной упругости струны

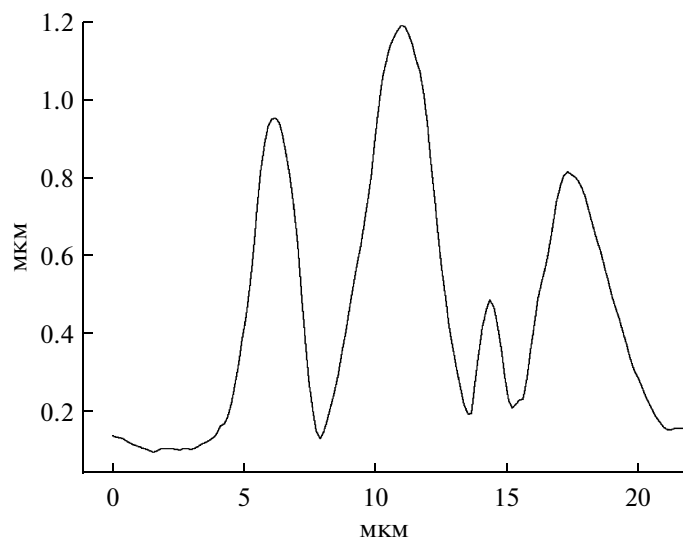


Рис. 4. Профиль струн, полученный вдоль линии, указанной на рис. 3а.

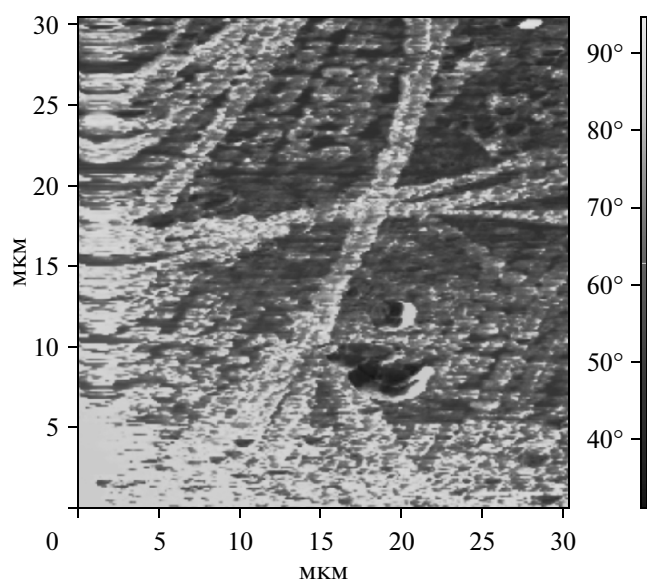


Рис. 5. АСМ изображение пучков струн. Размер кадра 30×30 мкм.

[2] механические напряжения не позволили бы сформироваться такой сложно заплетенной трехмерной компактной структуре (с диаметром $0.6 \cdot 10^{-4}$ см, с шагом $\sim 10^{-4}$ см с линейным масштабом $\sim 10^{-1}$ см). По видимому, образование такой структуры можно объяснить волной зарядовой плотности, спиральный характер которой определяется особенностями укладки в “стопки” хиральных молекул, т.к. очевидно, что из-за наличия сильно полярных групп они образуют супра-

молекулярные структуры, отвечающие группе преобразований “трансляции с поворотом”.

Таким образом, в работе показано образование хиральной конденсированной фазы в слабых растворах ТФААС двумя независимыми методами: атомно-силовой микроскопии и хироптическим (по изменению знака угла поворота плоскости поляризации и инверсии спектров КД). При этом визуализированные методом АСМ струны имеют структуру двойных спиралей с шагом $\sim <1$ мкм.

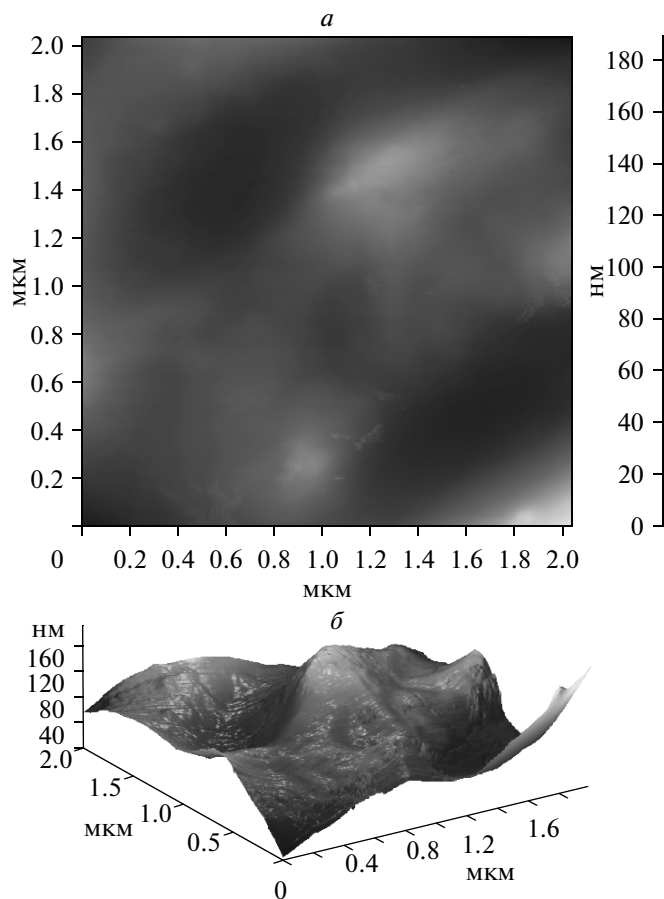


Рис. 6. Изображение струн, полученные в режиме постоянной амплитуды: *a* – топография, *б* – объем. Размер кадра 2×2 мкм.

ДНК-подобная топология струн, полученная в модельных крайне полярных, образующих “сильные” водородные связи, хиральных низкомолекулярных системах, выбранных для изучения подобных предбиологических эффектов, вполне может быть аналогом “примитивных” двойных биологических спиралей, на которых “тренировалась” химическая эволюция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М., Скоробогатько Д.С., Костяновский Р.Г.* // *Хим. физика.* 2011. Т. 30. № 9. С. 63.
3. *Стовбун С.В.* *Хим. Физика.* 2011. Т. 30. № 8. С. 3.
4. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Под ред. Лифшица И.М. М.: Мир, 1982.
5. *Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. № 9. P. 930.
6. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: РАН ИФМ, 2004. С. 114
7. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии. М.: Бином, 2009. С. 703.