

УДК 535.71

**Стовбун С.В.\* , Скоблин А.А.\* , Занин А.М.\* , Гришин М.В.\* ,  
Шуб Б.Р.\* , Шашкин Д.П.\* , Михайлов А.И.\* , Компанец В.О.\*\* ,  
Лаптев В.Б.\*\* , Рябов Е.А.\*\* , Чекалин С.В.\*\***

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва),

\*\*Институт спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская обл.)

## СВОЙСТВА АНИЗОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ (СТРУН) В ГОМОХИРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

**S. Stovbun\* , A. Skoblin\* , A. Zanin\* , M. Grishin\* , B. Shub\* , D. Shashkin\* ,  
A. Mikhailov\* , V. Kompanets\*\* , V. Laptev\*\* , E. Ryabov\*\* , S. Chekalin\*\***

\* N.N. Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences (Moscow)

\*\* Institute of Spectroscopy Russian Academy of Sciences (Troitsk, Moscow Region)

## PROPERTIES OF ANISOMETRIC CONDENSED PHASE (STRINGS) IN HOMOCHIRAL SOLUTIONS

**Аннотация.** Исследовались свойства анизометрической конденсированной фазы (струн), спонтанно формирующейся в хиральных растворах трифторацетилированных аминок спиртов. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что межмолекулярные связи в основном компактизованы внутри фазы струн. С помощью рентгенструктурного анализа выявлен кристаллический характер упорядочения молекул в струнах. Исследованием ИК и УФ спектров поглощения установлено, что при концентрациях, предшествующих формированию струн, в соответствующих гомохиральных растворах формируются молекулярные ассоциаты.

**Ключевые слова:** хиральность, струны, молекулярные ассоциаты, атомный силовой микроскоп, рентгенструктурный анализ, ИК- и УФ-спектры.

**Abstract.** We have investigated the properties of a condensed anisometric phase (strings), spontaneously formed in solutions of chiral trifluoro acetylated amino alcohols. Atomic force microscopy studies show that the intermolecular bonds in the main phase are compacted inside strings. Using the X-ray analysis, we have revealed the crystalline nature of the ordering of molecules in the strings. The study of IR and UV absorption spectra have shown that at concentrations prior to the formation of strings, the molecular associates are formed in the corresponding solutions.

**Key words:** chirality, strings, molecular associates, atomic force microscope, X-ray analysis, IR and UV spectra.

Ранее установлено, что в низкоконцентрированных ( $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  М) хиральных растворах спонтанно формируются анизометрические [отношение длины к диаметру  $L/d \sim (10^2 - 10^5)$ ] структурные объекты, имеющие наблюдаемую механическую жесткость – струны [1-5].

В настоящей работе исследован ряд общих свойств струн, а также свойств гомохиральных растворов при концентрациях, предшествующих и соответствующих формированию струн. Исследовались растворы хиральных и (для сравнения) ахиральных трифторацетилированных аминок спиртов (ТФААС) в органических растворителях [циклогексане (ЦГ), бензоле, гексане и др.] и их ксерогели, получающиеся после испарения растворителя. Исследования проводились с помощью: атомного силового микроскопа (АСМ) Solver HV (производство НТ-МДТ, Зеленоград) в режиме фазового контраста; модернизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с медным антикатодом, при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА (фильтр Ni); ИК спектрофотометра SPECORD-M82 в спектральном диапазоне ( $1800 - 600$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; УФ спект-

© Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М., Гришин М.В., Шуб Б.Р., Шашкин Д.П., Михайлов А.И., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Рябов Е.А., Чекалин С.В., 2012.

рофотометра SPECORD-250 в спектральном диапазоне (190–250) нм.

Исследование гомохиральных ксерогелей с помощью АСМ выявило в них две фазы: субстрат, равномерно выпавший на подложку, и хаотически расположенные длинные струны с диаметром  $\sim 1$  мкм (рис. 1, врезка).

При этом разброс значений фазового сдвига при взаимодействии кантилевера АСМ со струнами и субстратом минимален и составляет:  $\Delta\varphi \approx (20\text{—}30)^\circ$ , в то время как вдоль границ контакта струн и подложки:

$\Delta\varphi \approx (150\text{—}180)^\circ$ . Таким образом, поверхность струн и субстрат имеют близкие физико-химические свойства. Это, в частности, означает (поскольку субстрат, как правило, гидрофобен), что струны, как и субстрат, практически не сорбируют атмосферную воду, то есть межмолекулярные связи в ТФААС, видимо, в основном компактизованы в внутри фазы струн. В то же время, вдоль границ контакта субстрата и струн, вероятно, в силу различного характера упаковки молекул в эти две фазы, возникает некоторое нарушение упо-

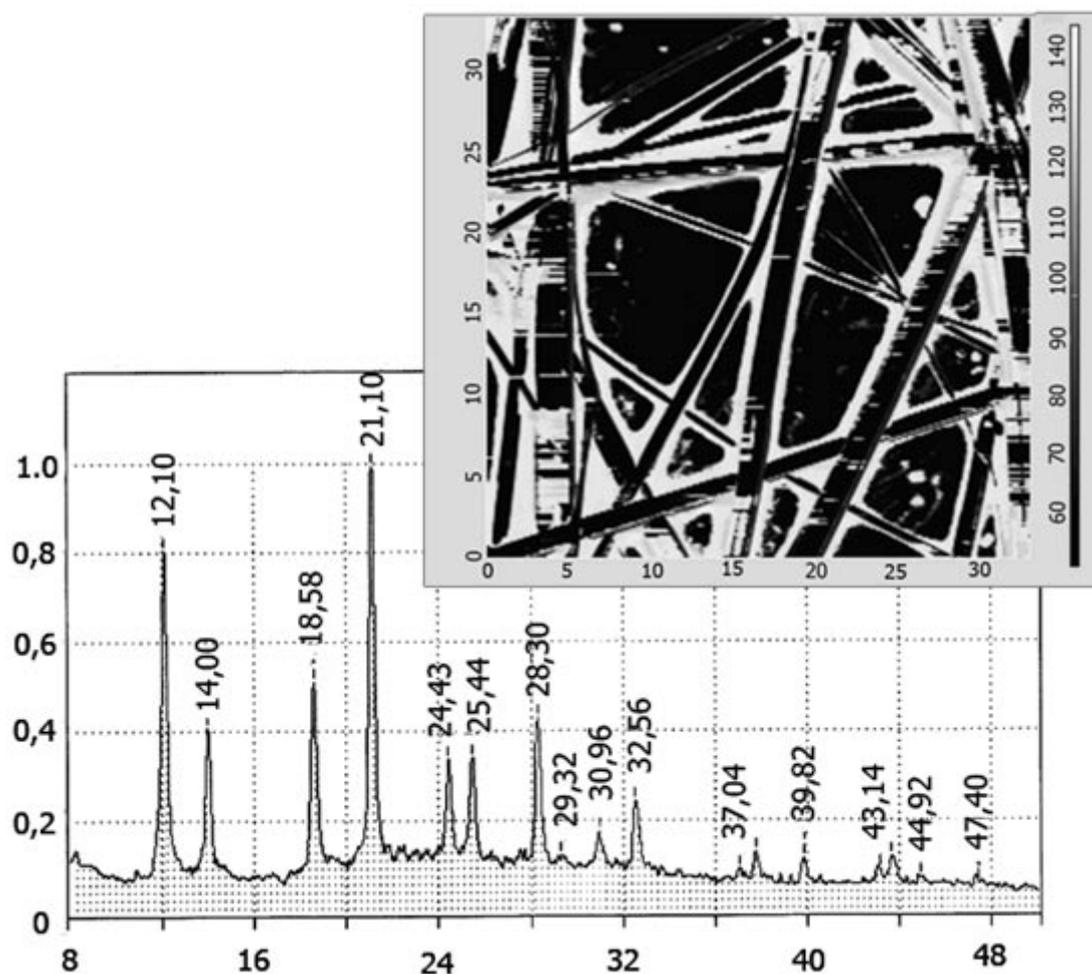


Рис. 1. Рентгенограмма гомохирального ксерогеля. По оси абсцисс отложено значение угла рассеяния рентгеновских лучей в угловых градусах, ось ординат градуирована в относительных единицах, по отношению к максимальному пиковому значению рассеяния. На графике обозначены значения углов, отвечающих пикам рассеяния. **Врезка.** АСМ. Оси абсцисс и ординат градуированы в микрометрах, цветовая шкала (вертикальная справа) – в угловых градусах. Гомохиральный ксерогель. Струны, окруженные субстратом.

рядочности обеих упаковок, в результате чего определенное количество связей остаются свободными и оказываются способными сорбировать атмосферную воду.

Сравнительное исследование ксерогеля ахирального ТФААС выявило три фазы: субстрат; изометрические гранулы с диаметром ~1 мкм; конгломераты гранул с диаметрами ~(5-10) мкм (рис. 2).

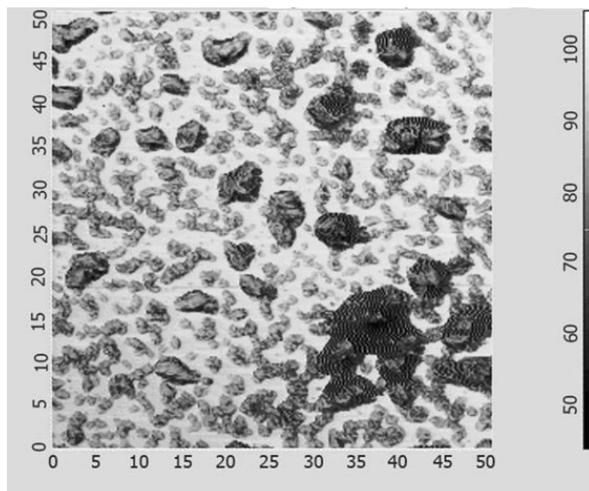


Рис. 2. АСМ. Оси абсцисс и ординат градуированы в микрометрах, цветовая шкала (вертикальная справа) – в угловых градусах. Ахиральный ксерогель. Изометрические гранулы и конгломераты гранул, окруженные субстратом.

Для субстрата и гранул:  $\Delta\varphi \approx (10-15)^\circ$ ; в то же время, для субстрата и конгломератов:  $\Delta\varphi \approx (50-100)^\circ$ . Таким образом, свойства поверхности конгломератов существенно отличны от свойств субстрата и поверхности гранул. Кроме того, на конгломератах наблюдается узор, напоминающий чешую, характерный для поверхности связанной воды. По-видимому, это означает, что объединение молекул ахирального ТФААС в гранулы (в отличие от объединения хирального ТФААС в струны) создает более рыхлую структуру, в которой имеется достаточное количество свободных связей, сорбирующих атмосферную воду, что ведет к объединению гранул в конгломераты, скрепленные связанной на их поверхности водой. Отметим, что конгломераты сохранялись после суток вакуумирования

образцов, что указывает на достаточно сильную связь воды с поверхностью гранул.

Проводились также рентгенструктурные исследования гомохиральных ксерогелей (рис. 1). На приведенной рентгенограмме хорошо видны высокие и узкие пики рассеяния. Фон рассеяния между пиками низкий. Это означает, что образец представляет собой кристаллическую фазу с хорошо сформированными кристаллическими плоскостями и крайне малой примесью аморфной фазы. Таким образом, установлено, что фаза струн является кристаллической.

Рентгенограмма, полученная после суток вакуумирования образца, в основном повторяет предыдущую. Значения пиков рассеяния и уровень фонового рассеяния претерпели несущественные изменения. Это означает, что исследуемая кристаллическая структура достаточно прочна, так что термические колебания молекул, в течение суток при комнатной температуре, в условиях вакуума, не смогли ее существенно исказить.

Рентгенограмма, полученная после недельной выдержки образца на воздухе, существенно отличается. На ней хорошо заметны: сдвиг основных пиков рассеяния в сторону увеличения углов (что свидетельствует об увеличении межплоскостных расстояний между основными кристаллическими плоскостями фазы струн); существенное уширение пиков рассеяния (что свидетельствует о более низком уровне сформированности соответствующих кристаллических плоскостей); резкое увеличение фонового рассеяния (что подтверждает заметное присутствие в образце аморфной составляющей). В совокупности перечисленные факты указывают, что взаимодействие в течение недели с компонентами воздуха, и прежде всего, по-видимому, с атмосферной водой, существенно понизили упорядоченность кристаллической решетки фазы струн. Поскольку, как было показано выше, струны практически не сорбируют воду на своей поверхности, остается предположить, что молекулы воды, по всей видимости, встраиваются между элементарными струнами, из которых, по ряду предположе-

ний, состоит макроскопическая струна. Возможно частичное расплетение элементарных струн под воздействием сорбируемой воды или иное изменение их фазового состояния. Отметим, что наличие для исследуемых соединений нескольких типов упорядочения следует из данных по вращению плоскости поляризации (знак угла поворота дважды меняется с ростом концентрации) [3, с. 5].

Далее исследовались ИК и УФ спектры поглощения гомихирального раствора ТФААС, имеющего структурную формулу, изображенную на врезке рис. 3, в ЦГ при различных концентрациях вплоть до 0.7 мг / мл. Раствор нагревался до 70° С для термического разрушения возможно присутствующих в нем молекулярных ассоциатов и далее охлаждался до комнатной температуры, после чего измерялись ИК или УФ спектры.

Было выявлено, что спектр ИК поглощения, вначале молекулярный, с ростом концентрации существенно изменяется (рис. 3).

Так, коэффициент экстинкции, соответствующий максимуму поглощения на 1736 см<sup>-1</sup>,

который можно связать с колебаниями связи С=О в неассоциированных молекулах ТФААС, вначале растет с концентрацией линейно, затем его рост замедляется (0,3 мг/мл) и переходит в убывание (кривая 1). Это, означает, что при увеличении концентрации молекулы образуют ассоциаты, причем существует пороговое значение концентрации, при которой количество неассоциированных молекул в растворе уменьшается. Коэффициент экстинкции для смещенного максимума поглощения на 1700 см<sup>-1</sup>, который, видимо, соответствует колебанию связи С=О в ассоциатах молекул ТФААС, становится заметно отличным от нуля при концентрации (0.1–0.2) мг/мл, когда, вероятно, начинается активное формирование ассоциатов, имеющее пороговый характер, и далее выходит на линейный рост (кривая 2). Это, судя по всему, указывает, что при концентрациях, больших 0.3 мг/мл, увеличивается не только длина, но и количество ассоциатов. В то же время значение коэффициента экстинкции для максимума поглощения на 725 см<sup>-1</sup> растет линейно с концентрацией

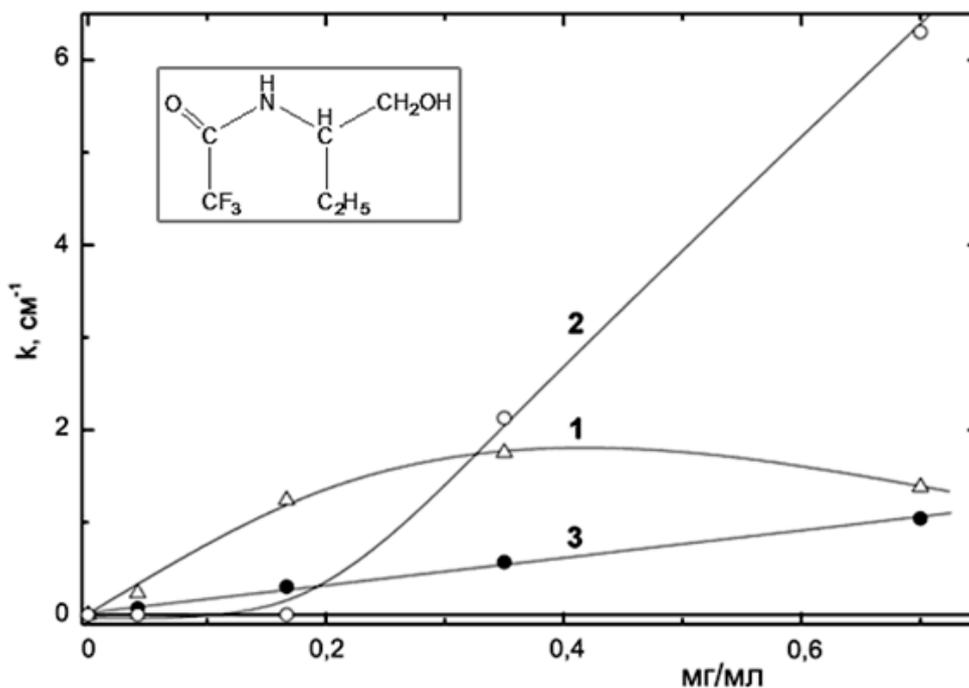


Рис. 3. Зависимость коэффициентов экстинкции ИК излучения  $k$  (см<sup>-1</sup>) для трех различных полос поглощения гомихирального раствора ТФААС в ЦГ от концентрации раствора (мг/мл).

**Врезка.** Структурная формула исследовавшегося ТФААС.

во всем исследованном диапазоне (кривая 3). Это, по-видимому, означает, что объединение молекул в ассоциаты не влияет на соответствующую моду колебаний.

УФ спектры поглощения для исследуемых растворов существенно менее информативны, так как представляют широкий асимметричный колокол с единственным максимумом. Тем не менее исследование УФ спектров при 20° С и при 70° С позволило установить: при низких концентрациях эти спектры практически совпадают; при концентрации 0.35 мг/мл максимум спектра для холодного раствора сдвигается в сторону длинных волн, что, видимо, указывает на формирование ассоциатов; при нагревании до 70° С максимум спектра возвращается к более коротким длинам волн, что, вероятно, свидетельствует о термически активированной диссоциации сформировавшихся молекулярных ассоциатов.

Таким образом, в работе показано:

- молекулы хиральных ТФААС, конденсирующиеся из растворов в анизометрическую фазу струн, упакованы в этой фазе плотно, так что у них практически отсутствуют свободные связи, в отличие от молекул ахирального ТФААС, которые конденсируются в изометрические гранулы, имеющие достаточно рыхлую структуру с большим количеством свободных связей;

- упорядочение молекул ТФААС в фазе струн носит кристаллический характер, причем кристаллическая решетка сохраняется в ходе суточного вакуумирования, однако при-

обретает значительную долю аморфной фазы после недели пребывания на воздухе (по-видимому, за счет сорбции атмосферной воды);

- до образования струн, молекулы ТФААС в гомохиральных растворах начинают объединяться в ассоциаты при концентрации раствора (0.1-0.2) мг/мл. При концентрации, большей 0.3 мг/мл, практически все вновь добавляемые молекулы ТФААС, по-видимому, объединяются в ассоциаты. Эти процессы являются естественными предшественниками спонтанного формирования макроскопических, визуально наблюдаемых струн.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. Феноменологическое описание спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей // ДАН. 2012. – Т. 442. – № 5. – С. 1-4.
2. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. Макроскопическая хиральность струн // Хим. Физ. 2011. – Т. 30. – № 12. – С. 1-5.
3. Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М. и др. Экспериментальное наблюдение анизометрических структур в растворах с низким содержанием гелатора // Хим. Физ. 2011. – Т. 30. – № 9. – С. 63-66.
4. 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 Московского государственного областного университета. – Серия «Естественные науки». – 2011. – № 3. – С. 92-97.
5. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // Хим. Физ. 2011. – Т. 30. – № 8. – С. 3-10.