

## Хироптические явления в биологических жидкостях и их гомохиральных моделях

С. В. Стовбун<sup>а</sup>, А. А. Скоблин

*Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН,  
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4.  
E-mail: <sup>а</sup>s.stovbun@chph.ras.ru*

Статья поступила 02.11.2011, подписана в печать 16.12.2011.

Выявлена сильная и немонотонная зависимость хироптических свойств биологических жидкостей и их гомохиральных моделей от концентрации хирального вещества, что связывается с формированием в гомохиральных растворах сложных, последовательно сменяющих друг друга супрамолекулярных структур — молекулярных ассоциатов и струн, и с ростом масштаба делокализации возбужденных состояний электронов хромофорных групп. Сформулировано правило последовательной смены знака хиральности при формировании в растворе сменяющих друг друга хиральных фаз.

**Ключевые слова:** поворот плоскости поляризации, хиральность, делокализация, молекулярные ассоциаты, струны.

УДК: 535.71. PACS: 87.16.Ka, 87.16.dt, 87.50.wf.

Биологические системы в большинстве своем представляют высокодисперсные хиральные растворы. Поэтому изучение структуры таких растворов представляет значительный интерес. Под хиральностью, в соответствии с классическим определением лорда Кельвина, мы будем понимать несовпадение объекта со своим зеркальным отображением, вне зависимости от природы указанного различия [1].

При исследовании гомохиральных моделей биологических жидкостей (растворы трифторацетилированных аминокислот в органических растворителях [2]) обнаружены хироптические явления, связанные с объединением хиральных молекул в длинные линейные ассоциаты и формированием анизометрических структур супрамолекулярного уровня — струн [2–4]. (Отметим, что при анализе исследуемых в настоящей работе физических систем следует четко различать понятия анизотропии (отсутствия инвариантности по отношению к вращениям), являющейся свойством среды, и анизометрии (когда отношение максимального и минимального диаметров элемента много больше единицы), являющейся свойством структурных элементов среды.) Величины выявленных эффектов соответствуют и даже превосходят молекулярные и связаны с макроскопической хиральностью.

Изучались гомохиральные растворы трифторацетилированного аминокислоты (ТФААС) R-валинола (рис. 1) в циклогексане (ЦГ) при комнатной температуре. Исследовалась зависимость угла поворота плоскости поляризации на единицу пути луча  $\phi$  от концентрации  $C$  ТФААС в ЦГ. Измерение проводилось при пяти значениях концентрации, указанных на рис. 2. Интерполяционные графики приведены на рис. 2. Из них видно, что при  $C < 0.6$  мг/мл хиральные молекулы взаимодействуют со светом независимо друг от друга. При  $C > 0.6$  мг/мл зависимость  $\phi$  от концентрации резко изменяется и меняет знак, т. е. хиральные молекулы взаимодействуют со светом кооперативно, по-видимому, объединяясь в относительно крупные ассоциаты,

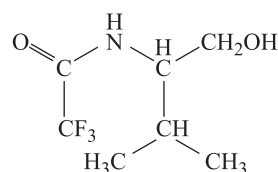


Рис. 1. Структурная формула исследованного ТФААС. Хиральность: R

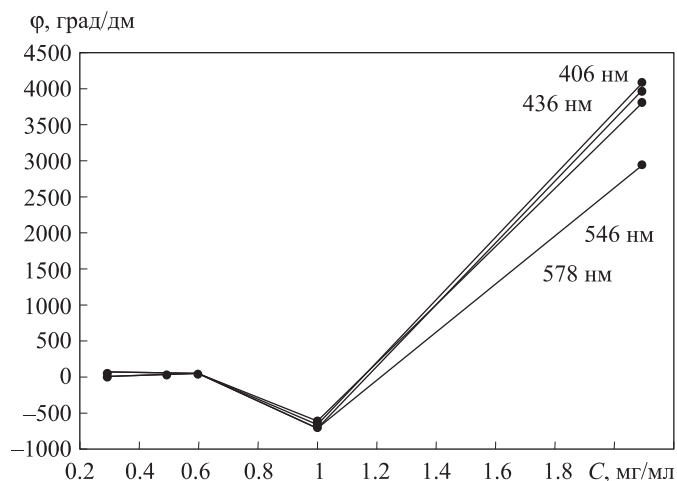


Рис. 2. Зависимость угла поворота плоскости поляризации  $\phi$  в градусах на дециметр от концентрации  $C$  ТФААС (мг/мл) для четырех значений длины проходящей волны

скорее всего линейные, являющиеся зародышами струн, и хиральность ассоциатов противоположна хиральности молекул. Точка максимума, отвечающая активной перестройке системы, приходится на концентрацию  $C_1$ :  $0.6 \text{ мг/мл} < C_1 < 1 \text{ мг/мл}$ . При  $C > 1 \text{ мг/мл}$  зависимость еще раз резко перестраивается и вновь меняет знак, по-видимому, в связи с тем, что в растворе формируются струны, причем их хиральность противо-

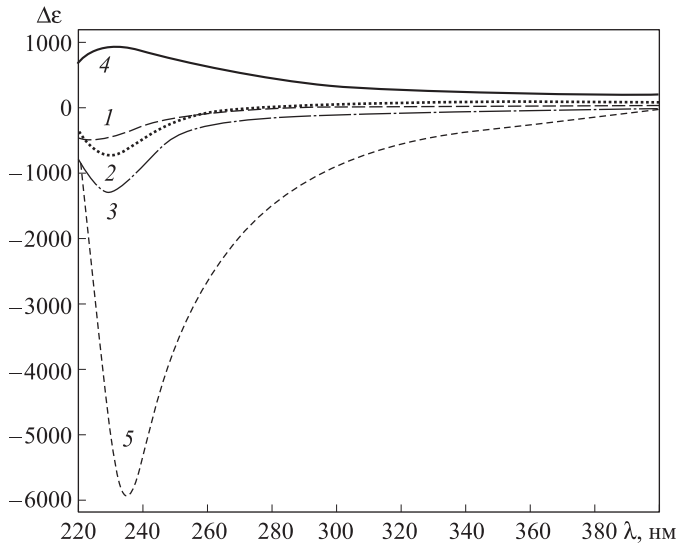


Рис. 3. Спектры КД раствора ТФААС в ЦГ при различной концентрации ТФААС (1 — 0.425 мг/10 мл, 2 — 0.600 мг/мл, 3 — 0.850 мг/мл, 4 — 1.275 мг/мл, 5 — 1.600 мг/мл)

положна хиральности предшествовавших им ассоциатов. Точка минимума, отвечающая второй активной перестройке системы, приходится на концентрацию  $C_2$ :  $1 \text{ мг/мл} < C_2 < 2 \text{ мг/мл}$ . Снимались также спектры кругового дихроизма (КД) при четырех различных концентрациях  $C$  ТФААС в ЦГ (рис. 3). Из графиков видно, что при  $C = 0.425\text{--}0.850 \text{ мг/мл}$  спектр КД имел минимум при длине волны  $\lambda \approx 230\text{--}235 \text{ нм}$ , углубляющийся с ростом концентрации. При  $C = 1.275 \text{ мг/мл}$  спектр КД претерпел инверсию, так что длине волны  $\lambda \approx 230 \text{ нм}$  отвечает его максимум. Это указывает на смену знака хирального мотива, отвечающего затуханию поляризованных по кругу волн, которое произошло при концентрации  $C_1^*$ :  $0.850 \text{ мг/мл} < C_1^* < 1.275 \text{ мг/мл}$ . Далее, при  $C = 1.600 \text{ мг/мл}$  спектр КД еще раз претерпел инверсию, так что длине волны  $\lambda \approx 235 \text{ нм}$  вновь стал соответствовать минимум, причем значительно более глубокий. Таким образом, при некоторой концентрации  $C_2^*$ ,  $1.275 \text{ мг/мл} < C_2^* < 1.600 \text{ мг/мл}$ , произошла вторая смена знака хирального мотива, отвечающего затуханию. Естественно считать, что сильные изменения угла поворота плоскости поляризации и кругового дихроизма связаны с одним и тем же процессом структурной перестройки системы, так что  $C_1 = C_1^*$  и  $C_2 = C_2^*$ . Это позволяет сузить концентрационные интервалы, в которых происходят две последовательные перестройки системы, отвечающие, по-видимому, началу активного образования ассоциатов ( $C_1$ ) и началу активного образования струн ( $C_2$ ):  $0.850 \text{ мг/мл} < C_1 < 1 \text{ мг/мл}$ ;  $1.275 \text{ мг/мл} < C_2 < 1.600 \text{ мг/мл}$ .

Дадим простое феноменологическое описание этих явлений. Рассмотрим макроскопически однородную и изотропную среду, упорядоченность которой и тем самым нелокальность ее структуры проявляется на расстоянии порядка  $a$ , связанном с масштабом делокализации волновых функций электронов в хромофорных группах (в случае ТФААС — с делокализацией возбужденных состояний хромофорных электронов). Пусть

через такую среду проходит волна длины  $\lambda \gg a$ . Среду можно описать с помощью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}$  (индексы меняются от 1 до 3, жирным обозначены векторы), зависящей от частоты волны  $\omega$  и ее волнового вектора  $\mathbf{k}$ . При этом в соответствии с [5] магнитную проницаемость среды мы примем равной единице, а все члены, возникающие при усреднении микроскопических токов, включим в определение диэлектрической проницаемости. Поскольку  $a|\mathbf{k}| \ll 1$ , можно разложить  $\varepsilon_{ij}$  в ряд Тейлора по  $a\mathbf{k}$ , сохранив члены нулевого и первого порядка (по дважды повторяющемуся индексу подразумевается суммирование; мнимая единица выделена для удобства):

$$\varepsilon_{ij}(\omega, a\mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}^0(\omega) + i\chi_{ij}(\omega)ak_l. \quad (1)$$

Так как существует единственный изотропный тензор второго ранга — символ Кронекера  $\delta_{ij}$ , и единственный изотропный псевдотензор третьего ранга — символ Леви-Чивиты  $\varepsilon_{ijl}$ , в изотропной среде соотношение (1) примет вид

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon^0(\omega)\delta_{ij} + i\chi(\omega)\varepsilon_{ijl}k_l. \quad (2)$$

Скаляр  $\varepsilon^0(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость. Для псевдоскаляра  $\chi(\omega)$  мы предлагаем название «вращательная способность» (изотропного хирального вещества). С учетом (2) систему материальных уравнений для изотропной, оптически активной среды среды, делающих систему уравнений Максвелла полной, можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\omega, \mathbf{x}) &= \varepsilon^0(\omega)\mathbf{E}(\omega, \mathbf{x}) + \chi(\omega) \text{rot} \mathbf{E}(\omega, \mathbf{x}), \\ \mathbf{B}(\omega, \mathbf{x}) &= \mathbf{H}(\omega, \mathbf{x}), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mathbf{x}$  — вектор координат,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля,  $\mathbf{D}$  — электрическая индукция,  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля,  $\mathbf{B}$  — магнитная индукция. При этом угол поворота плоскости поляризации на единицу пути луча  $\phi$  и изменение относительной разности интенсивностей волн с противоположной круговой поляризацией на единицу пути луча  $\beta$  (количественно характеризующее явление кругового дихроизма) равны соответственно

$$\phi = \frac{2\pi^2}{\lambda^2} \text{Re} \chi, \quad \beta = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \text{Im} \chi. \quad (4)$$

Если  $\text{Re} \chi$  слабо зависит от частоты, то  $\phi \sim 1/\lambda^2$ . Это соотношение приблизительно выполняется прежде всего в области длинных волн, вдали от линий поглощения среды [6].

Экспериментально обнаруженные (рис. 2, 3) двукратное изменение знака угла поворота плоскости поляризации и двукратная инверсия спектра КД при образовании хиральных фаз получают разумное объяснение, если предположить, что при увеличении концентрации сменяющие друг друга конденсированные хиральные фазы последовательно меняют направление винтовой симметрии, т.е. левовинтовые структуры сменяются правовинтовыми и наоборот. Описанную выше последовательную смену знака хиральности при переходе на следующие уровни образования молекулярных ассоциатов следует рассматривать как полуэмпирическое правило, вытекающее из стремления термодинамических систем к минимуму свободной энергии.

Физический смысл сформулированного правила состоит в том, что когда из спирально организованных структур формируется спирально организованная надструктура, имеет место следующее: если направление спирализации надструктуры совпадает с направлением спирализации исходной структуры, в системе возникает тенденция к увеличению степени закрученности ее элементов, т.е. к увеличению деформации и тем самым к росту напряжений и увеличению упругой энергии системы. Если же направление спирализации надструктуры противоположно направлению спирализации исходной структуры, то в системе возникает тенденция к уменьшению степени закрученности ее элементов, т.е. к уменьшению деформации, а потому — к разгрузке и уменьшению упругой энергии системы. В молекулярных системах со смешанными слабыми взаимодействиями (полярными, водородными и др.), которые в силу универсальности молекулярного дизайна исследовавшихся соединений фактически были смоделированы в [2–4], это, по-видимому, является общим правилом формирования макроскопических хиральных фаз. Таким образом, левый хиральный структурный мотив должен приводить к появлению правого хирального мотива в надструктуре (например, при переходе от мономера к макромолекуле), и наоборот, что, по всей видимости, необходимо учитывать при рассмотрении комплементарности биомолекул. Сформулированному правилу, в частности, соответствует известный феномен суперспирализации ДНК, когда нить ДНК, представляющая двойную спираль, замыкается в петлю, причем перед замыканием несколько раз поворачивается вокруг своей оси, как правило, в направлении, противоположном направлению закручивания исходной двойной спирали [7].

Рассмотрим вращательную способность при малой концентрации раствора. Так как  $\phi$  и  $\beta$  зависят при этом от концентрации линейно, это же верно для  $\chi$  (4). Введем безразмерную объемную концентрацию растворенного соединения  $n$ . Тогда в области выполнения закона Био  $\chi = (a^* + ib^*)n$ , где  $a^*$ ,  $b^*$  — параметры с размерностью длины. Параметр  $a^*$  связан с углом поворота плоскости поляризации, выраженным в градусах на дециметр  $[\phi]$ , соотношением:  $a^* = ([\phi]\lambda^2)/(3600\pi n)$ . В условиях проведенных нами экспериментов (рис. 2) можно положить  $[\phi] \approx 100$  град/дм,  $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$  см,  $n \approx 6 \cdot 10^{-4}$ , откуда  $a^* \approx 4$  Å. Этот результат с высокой точностью совпадает со значением масштаба делокализации возбужденного хромофорного электрона в ТФААС, составляющим 4–6 Å [8]. Поэтому величина  $a^*$ , введенная в условиях выполнения закона Био, может быть отождествлена с масштабом делокализации среды  $a$ , введенным в начале настоящей работы.

В области более высокой концентрации раствора, где закон Био не выполняется, естественно ввести величину, характеризующую приращение вращательной способности на внесенную долю растворенного вещества:  $a^* = d \operatorname{Re} \chi / dn$ , которая при малых  $n$  совпадает с величиной  $a^*$ , введенной ранее. Для вновь введенной величины  $a^*$  получим  $a^* = [(d[\phi]/dn)\lambda^2]/(3600\pi) \approx (\Delta[\phi]/\Delta n)\lambda^2/(3600\pi)$ , где производная  $d[\phi]/dn$  приближенно заменена отношением разностей  $\Delta[\phi]/\Delta n$ . В условиях проведенных нами экспериментов для получения порядко-

вых оценок можно положить, исходя из интерполяционного графика (рис. 2): при концентрации от 0.6 до 1 мг/мл, когда в растворе, по-видимому, формируются ассоциаты, являющиеся зародышами струн:  $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$  см,  $\Delta[\phi] \approx 1 \cdot 10^3$  град/дм,  $\Delta n \approx 4 \cdot 10^{-4}$ , откуда  $a^* \approx 50$  Å. При концентрации от 1 до 2 мг/мл, когда в растворе, по-видимому, формируются струны:  $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$  см,  $\Delta[\phi] \approx 4.5 \cdot 10^3$  град/дм,  $\Delta n \approx 1 \cdot 10^{-3}$ , откуда  $a^* \approx 100$  Å.

Полученные оценки, справедливые, разумеется, лишь с точностью до порядка, позволяют тем не менее уверенно утверждать: с ростом концентрации раствора происходит сильный, более чем на порядок, рост делокализации волновых функций возбужденных состояний хромофорных электронов. Интересно, что полученный масштаб делокализации 50–100 Å сопоставим с характерным размером молекулярных ассоциатов 10–100 Å, наблюдаемых в растворах ТФААС методом динамического рассеяния света [9]. Данный результат согласуется также с представлениями об электронной структуре хиральной фазы, полученными в независимых экспериментах [8], что в свою очередь подтверждает правильность физической модели и проведенных оценок хироптических эффектов.

Таким образом, в настоящей работе исследована немонотонная зависимость основных хироптических характеристик гомохиральных растворов ТФААС от концентрации. Исходя из соображений симметрии сформулирован общий вид материальных уравнений в электродинамике изотропной хиральной среды; сформулировано полумпирическое правило последовательной смены знака хиральности при формировании в растворе сменяющих друг друга хиральных фаз. Выявлены простая связь между хироптическими свойствами гомохиральных растворов, в том числе биологических жидкостей, и масштабом делокализации возбужденных состояний электронов в хромофорных группах молекул растворенного вещества; тенденция сильного роста масштаба делокализации возбужденных состояний электронов хромофорных групп при образовании супрамолекулярных структур.

### Список литературы

1. Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Жаворонков А.А. // Росс. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. **LI**, № 1. С. 13.
2. Стовбун С.В., Михайлова А.И., Занин А.М., Костяновский Р.Г. // Вестн. МГОУ. Сер. Естеств. науки. 2011. № 3. С. 92.
3. Стовбун С.В. // Хим. физ. 2011. **30**, № 8. С. 3.
4. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // Хим. физ. 2011. **30**, № 12. С. 55.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. М., 2005.
6. Ландсберг Г.С. Оптика. М., 1976.
7. Рубин А.Б. Биофизика. Т. 2. Биофизика клеточных процессов. М., 2004.
8. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатько Д.С. и др. // Хим. физ. 2012. **31**, № 5. С. 11. <http://stringresearchesgroup.org/>.
9. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // Вестн. МГОУ. Сер. Естеств. науки. 2012. № 1. С. 87. <http://stringresearchesgroup.org/>.

**Chiral-optical phenomena in the biological liquids and their homochiral models****S. V. Stovbun<sup>a</sup>, A. A. Skoblin***N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,**Kosygina str. 4, Moscow 119334, Russia.**E-mail: <sup>a</sup> s.stovbun@chph.ras.ru.*

Significant and nonmonotonic dependence of the chiral-optical properties of the biological liquids and their homochiral models has been identified. It is associated with the complex structures formation that change one another in homochiral solutions. Those structures are molecular associates and strings. The rule of the chiral sign serial change at chiral structures formation has been formulated.

*Keywords:* dynamic light scattering, infrared spectroscopy, chirality, molecular associates.

PACS: 87.16.Ka, 87.16.dt, 87.50.wf.

*Received 2 November 2011.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2012).

**Сведения об авторах**

1. Стовбун Сергей Витальевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел: (495) 222-67-88, e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru.

2. Скоблин Алексей Алексеевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел: (495) 939-73-27.