ОБЗОР БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Струны, анизометрические гели и растворы в химических и биологических системах

С.В. Стовбун^{*a*}, А.А. Скоблин

Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН. Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4. E-mail: ^as.stovbun@chph.ras.ru

Статья поступила 22.11.2011, подписана в печать 25.04.2012.

Приведен обзор работ, посвященных формированию супрамолекулярных анизотропных структур в широком классе модельных растворов гомохиральных соединений и биологических жидкостей. В исследованных растворах при низких концентрациях $(10^{-3}-10^{-2} \text{ M})$ происходит спонтанное формирование жестких кристаллических струн, продолжающееся вплоть до отверждения раствора. Перед этим образуются линейные ассоциаты, изометрические гранулы и собственно струны, обнаруживаемые при динамическом рассеянии света, сильно и немонотонно влияющие на хироптические свойства, ИК и УФ поглощение растворов. Струны и подобные им объекты могут выступать как модельные элементы межклеточной коммутации. Описанная структура, видимо, характерна для многих биологических жидкостей.

Ключевые слова: хиральность, струны, молекулярные ассоциаты, биологические жидкости, самосборка. УДК: 535.71. PACS: 87.16.ad, 87.64.km, 87.64.mc.

Введение

Биологические системы, как правило, хиральны на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Под хиральностью мы понимаем в соответствии с классическим определением лорда Кельвина факт несовпадения системы с собственным зеркальным отражением в плоском идеальном зеркале, независимо от причин этого несовпадения [1].

Начатые Луи Пастером исследования показали, что биологические системы гомохиральны по отдельным биохимическим компонентам (аминокислотам, углеводам, фосфолипидам, нуклеотидам), т.е. содержат только по одному типу энантиомеров (правому или левому) соответствующих хиральных молекул. Этот факт подтвержден огромным массивом экспериментального материала, что позволило несколько десятилетий назад сформулировать понятие о «хиральной чистоте биосферы». Так, синтезируемые в рибосомах белки полностью состоят из «левых» аминокислот. Обнаружение впоследствии в организмах определенных количеств аминокислот «правой» хиральности долгое время воспринималось как исключение, однако в настоящее время стало ясно, что они выполняют важные регуляторные функции [2].

В течение более чем ста лет активно обсуждается вопрос: «Зачем нужна гомохиральность живым системам?» К настоящему времени, по-видимому, сформулирован общий и ясный ответ: только в этом случае биомакромолекулы обретут свою уникальную стереоспецифичность [2].

Однако степень влияния хиральности на стереоспецифичность и тем самым на структурообразование сложных молекулярных и супрамолекулярных систем

2 ВМУ. Физика. Астрономия. № 4

до последнего времени в значительной степени недооценивалась. Действительно, несмотря на то что проявления хиральности при гелеобразовании в низкоконцентрированных растворах изучаются более 10 лет (см. [6-8] и цит. лит.), основным результатом указанных работ является выявление большого количества химически разнообразных хиральных гелаторов (гелатором принято называть низкомолекулярное вещество, приводящее к отверждению раствора).

В связи с этим нами был предпринят цикл экспериментальных и теоретических исследований, который позволил выявить физические и химические механизмы надмолекулярного структурообразования, а также рассмотреть биологическое значение этого явления. Ниже приводится обзор прежде всего собственных исследований авторов (и коллектива их соавторов), поскольку рассматриваемые работы являются в значительной степени новыми, сформировавшими целое направление исследований.

Заметим, что обсуждаемые ниже физико-химические структуры и процессы принципиально отличаются от таковых для жидкокристаллических систем и других подобных неупорядоченных и частично упорядоченных хиральных сред [9-11] очень низкой концентрацией хиральной фракции $(10^{-2}-10^{-3} \text{ M})$, которая в нашем случае приводит к макроскопическим процессам структурирования путем образования упорядоченных супрамолекулярных структур. Как будет показано ниже, это, например, сопровождается образованием единичной струны в экспериментальном объеме, занятом свободным растворителем.

Укажем также, что большой и постоянно обновляющийся объем материалов по рассматриваемой тематике представлен на сайте http://stringresearchesgroup.org/.

1. Отверждение гомохиральных растворов. Анизометрический гель

Наши первые исследования [12–14] по структурообразованию были проведены с растворами недавно синтезирванных хиральных и ахиральных гелаторов, представляющих собой трифторацетилированные аминоспирты (ТФААС), в ахиральных органических растворителях (гептане, гексане, изопропаноле, кумоле, циклогексане, бензоле, хлороформе и др.), а также в воде (ТФААС 8, единственный из синтезированных ТФААС гидрогелатор). Структурные формулы, молекулярные массы и полные названия ТФААС, а также знаки хиральности фактически синтезированных и исследовавшихся энантиомеров приведены в таблице. Нумерация ТФААС, использованная в тексте, соответствует этой таблице. ТФААС являются одними из самых простых известных аналогов хиральных биологических молекул. Их молекулярные массы составляют ~ 200 Да, т. е. являются наименьшими среди описанных в литературе гелаторов. Молекулярный дизайн ТФААС обеспечивает возможность проявления широкого спектра слабых межмолекулярных взаимодействий, что делает

Структурные формулы, молекулярные массы, хиральности, наименования ТФААС, применявшихся при моделировании биологических жидкостей

N⁰	1	2	3
Структурная формула		0 с—Н—с—сн ₂ он _{F3} с сн ₂ он	О С С С Г 3 Н ₃ С С Н ₂ ОН С Н ₂ ОН С Н ₂ ОН
Хиральность	Рацемат	Ахиральный	$(R)\equiv(D)$
Мол. масса	171	205	187
Наименование	2,2,2-трифторо-N-[(2R,S)- гидроксипропил]ацетамид	N-[1,3-дигидрокси- 2(гидроксиметил) пропан-2-ил]-2.2.2- трифтороацетамид	2,2,2-трифторо-N-[(2R)- 1-гидрокси-3-метилбутан- 2-ил]ацетамид
Nº	4	5	6
Структурная формула	HOH ₂ C Me O CH-CH CH-CH F ₃ C		
Хиральность	Двухиральный: (S,S)≡(L,L)	$(S)/(R) \equiv (L)/(D)$	$(R) \equiv (D)$
Мол. масса	201	159	173
Наименование	2,2,2-трифторо-N-[(2S,3S)- 1-гидрокси-3-метилпентан- 2-ил]ацетамид	2,2,2-трифторо-N-[(2S/2R)- 1-гидроксипропан- 2-ил]ацетамид	2,2,2-трифторо-N-[(2R)- 2-гидроксибутил]ацетамид
Nº	7	8	
Структурная формула	CF ₃ H ₂ CH ₂ OH	$O_{CF_3} \xrightarrow{H} CH_2OH$	
Хиральность	$(R) \equiv (D)$	$(R) \equiv (D)$	
Мол. масса	235	201	
Наименование	2,2,2-трифторо-N-[(2R)- 1-гидрокси-3-фенилпропан- 2-ил]ацетамид	2,2,2-трифторо-N-[(2R)- 1-гидроксигексан- 2-ил]ацетамид	

растворы ТФААС адекватными моделями различных биологических жидкостей. Молекулы ТФААС изометричны (изометричным называется объект, у которого размеры по трем взаимно перпендикулярным направлениям имеют один порядок, анизометричным — объект, у которого среди трех размеров по трем направлениям имеются величины разных порядков), что позволяет исключить влияние на исследуемые процессы стерических факторов, связанных с большой длиной или разветвленностью молекул, и сосредоточить внимание на факторе хиральности.

Как видно из таблицы, свойства рацематических растворов, содержащих обе хиральные компоненты растворенного вещества приблизительно в равных пропорциях, исследовали на примере ТФААС 1. В качестве контрольного ахирального вещества выступал ТФААС 2. ТФААС 3 — ТФААС 8 исследовались как гомохиральные. На прримере ТФААС 5, для которого были синтезированы энантиомеры обеих хиральностей, было проведено сопоставление свойств правых и левых энантиомеров. Молекулы ТФААС 4 двухиральны, т.е. имеют по два хиральных центра, что позволило получить дополнительную информацию о влиянии хиральности на свойства ТФААС.

Выяснилось, что энантиомерно чистые растворы хиральных ТФААС отверждаются (при комнатной температуре) при чрезвычайно низкой концентрации $(10^{-3}-10^{-2}$ моль/л) и превращаются из жидкости в вязкоупругую гелеподобную массу. Для двухирального ТФААС 4 порог гелеобразования оказывается (в зависимости от растворителя) в несколько раз ниже, вплоть до концентраций порядка 10^{-4} моль/л. В то же время растворы ахирального ТФААС 2 и, как правило, рацемические растворы ТФААС 1 при столь низких концентрациях остаются жидкими. Перечисленные факты подчеркивают фундаментальное значение хиральности и, более конкретно, гомохиральности для структурообразования в низкоконцентрированных растворах.

Как известно, порог гелеобразования в системах, содержащих низкомолекулярные и потому изометрические компоненты, с теоретической точки зрения определяется как порог формирования непрерывного кластера трехмерных связей между молекулами гелатора и с хорошей точностью может быть вычислен с помощью теории протекания, учитывающей топологию узлов решеток и геометрию их связей [15]. При самых различных параметрах дизайна молекулярной изометрии, расчетное значение порога (в объемных долях включений) отвечает величине (0.1-0.2). Описанные же эксперименты дают для порога гелеобразования гомохиральных растворов ТФААС величину $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ и ниже. Это означает, что субстанция, отвержденная при столь низкой концентрации гелатора, не может иметь структуру классического геля, отвечающую локально изотропной в каждой малой области системе связей. Отсюда естественным является предположение, что гель локально анизотропен, что обеспечивается



Рис. 1. ОМ, \times 400. Размер масштабного штриха 10 мкм. L-гомохиральный ксерогель ТФААС 5 после испарения растворителя (кумола). Развитая система струн. На графике — рентгенограмма гомохирального ксерогеля, на примере (L,L)-гомохирального ксерогеля двухирального ТФААС 4 после испарения растворителя (циклогексана). По горизонтальной оси отложено значение угла рассеяния рентгеновских лучей в угловых градусах, вертикальная ось градуирована в относительных единицах по отношению к максимальному пиковому значению рассеяния. На графике обозначены значения углов, отвечающих пикам рассеяния

формированием масштабных (по сравнению с молекулами гелатора) анизометрических структур, таких как иглы, волокна, скелеты, струны и т.д. Изотропия же геля на макроскопических масштабах является следствием хаотической ориентации в нем описанных включений.

Для описанной выше субстанции, формирующейся в ходе отверждения низкоконцентрированных гомохиральных растворов, предложено название «анизометрический гель» [16].

Отметим, что при рассмотрении описываемых явлений необходимо различать изотропию (анизотропию), т.е. инвариантность (отсутствие инвариантности) относительно вращений, являющуюся обычно свойством среды, и изометрию (анизометрию), являющуюся свойством элементов среды.

2. Струны

Исследование с помощью оптического микроскопа (OM) и атомно-силового микроскопа (ACM) ксерогелей, получаемых при испарении растворителя из исследуемых растворов, подтвердило наличие в гомохиральных ксерогелях (как L, так и D) упругих анизметрических структурных элементов, визуально напоминающих струны (рис. 1, 2) [12–14, 16].

Развитую систему струн удалось также наблюдать с помощью ОМ в ксерогеле типичной биологической жидкости, а именно, при медленном испарении (на охлажденном контактом со льдом предметном стекле) гомохирального водного раствора фенилаланина концентрации 10^{-1} моль/л [12, 18]. Этот результат, по-видимому, подтвердил адекватность моделирования биологических жидкостей с помощью гомохиральных растворов ТФААС.

Струны имеют характерный диаметр сечения *d* порядка микрона (плюс-минус порядок) и длину *l* вплоть до долей сантиметра, так что параметр анизометрии

обычно колеблется в пределах $l/d \sim 10^2 - 10^5$. Толщина струны постоянна вдоль ее оси (в отсутствие разветвлений), что указывает на большую скорость продольного роста струны по сравнению со скоростью радиального роста. Длина прямолинейных участков струн достигает нескольких миллиметров, что говорит об их высокой механической жесткости. Расстояния между струнами в ксерогеле, как правило, составляют десятки микрон и более. Это означает, что струны практически не взаимодействуют вне малых участков непосредственного механического контакта, неизбежно возникающего в их достаточно развитой хаотической системе.

В растворителях, не склонных к образованию межмолекулярных, прежде всего водородных связей (например, в циклогексане), струны практически не ветвятся и не рвутся (рис. 1). В растворителях, более активно взаимодействующих с растворенными молекулами (начиная с бензола), наблюдаются ветвление и обрывы струн, вплоть до образования кристаллитов в виде щеток, состоящих из коротких отрезков струн.

Рентгенструктурный анализ (рис. 1, график) показал, что молекулы в фазе струны упорядочены в кристаллическую структуру достаточно прочную, чтобы сохраниться при вакуумировании в течение суток, однако сильно релаксирующую в сторону аморфной структуры при нахождении в течение недели на воздухе, видимо, прежде всего за счет гидратации при взаимодействия с атмосферной водой [19].

Молекулы ТФААС хиральны, т.е. не являются четными, и потому практически неизбежно имеют отличный от нуля собственный дипольный момент [20]. В кристаллической решетке молекулы ориентационно упорядочены. Поэтому образующий струну кристалл, по всей вероятности, является сегнетоэлектриком. При этом торцы струны должны нести отличный от нуля поверхностный заряд, что, по-видимому, подтвержда-



Рис. 2. ACM, режим фазового контраста. Горизонтальная и вертикальная шкалы градуированы в микрометрах, цветовая шкала (вертикальная слева) — в угловых градусах. *L*-гомохиральный ксерогель ТФААС 4 после испарения растворителя (циклогексана). Развитая система струн, окруженная субстратом сконденсировавшегося непосредственно на подложку ТФААС 5. Отдельные изометрические гранулы. На графике — типичная ДРС сигнатура гомохирального раствора ТФААС на примере *L*-гомохирального раствора ТФААС 5 в циклогексане. По горизонтали — размер включений в нм (логарифмическая шкала). Вертикальная ось градуирована в процентах от числа светорассеивающих частиц, находящихся в растворе

ется наблюдающейся в ксерогелях тенденцией к притяжению друг к другу и отталкиванию друг от друга достаточно близко расположенных концов струн [13].

3. Хиральность как фактор струнообразования

В настоящем разделе излагаются результаты, представленные в основном в [12-14, 17, 19, 43].

Ахиральный ТФААС не образует струн и при испарении растворителя выпадает из раствора в виде изометрических гранул размером около микрона, плюс-минус порядок (рис. 3). При образовании ксерогелей из рацемических растворов формирование струн может носить неустойчивый характер.

Физико-химические механизмы самосборки и анизотропной молекулярной ассоциации в ряду ТФААС, скорее всего, определяются полярными взаимодействиями с СГ₃-группой и водородными связями (таблица). При этом, как демонстрируют описанные выше эксперименты, по-видимому, именно стереоспецифичичность многоцентрового взаимодействия молекул ТФААС за счет слабых связей (комплементарность), определяемая их хиральностью, приводит к анизотропной конденсации хиральных молекул, обеспечивающей образование и жесткость струн. Судя по всему, для хиральных молекул ТФААС параметр, являющийся аналогом сегмента Куна, много больше молекулярных размеров. Иначе говоря, шарнирность межмолекурного многоцентрового соединения для них значительно меньше, чем обычно в макромолекуле. Таким образом, хиральность выступает как фундаментальный фактор, обеспечивающий жесткую анизотропную самосборку молекул ТФААС в анизометрические структуры.

ACM исследование ксерогелей в режиме фазового контраста позволило установить следующее.

В типичном гомохиральном ксерогеле (рис. 2) наблюдаются в основном две фазы: субстрат хирального вещества, непосредственно сконденсировавшийся на подложке, и хаотически расположенные струны. Как субстрат, так и струны имеют, по-видимому, сходные физико-химические свойства. Упаковка молекул хирального ТФААС в этих фазах, судя по всему, плотная, все свободные связи компактизованы внутри фаз, свободных связей не остается, поэтому молекулы не способны сорбировать воду. Дополнительным фактором гидрофобности струн, возможно, является плотное расположение на их поверхности гидрофобных групп. В то же время вдоль линий контакта субстрата и струн. возможно, в силу различного характера упаковки молекул. возникает некоторое нарушение упорядоченности обеих упаковок. В результате определенное количество связей молекул ТФААС остаются свободными и оказываются способными сорбировать атмосферную воду, так что вдоль линий контакта, по-видимому, имеет место ее активная адсорбция. Можно сказать, что, судя по данным АСМ, струна представляет собой завершенный структурный объект, отделенный от внешней среды.

В типичном ахиральном ксерогеле (рис. 3) наблюдаются три фазы: субстрат, изометрические гранулы с характерным размером в несколько микрон и конгломераты из гранул, достигающие в размере десятков микрон. Гранулы и субстрат имеют сходные физико-химические характеристики, конгломераты же значительно отличаются от них. При этом на конгломератах возникает изображение «чешуи», характерное для АСМ-изображений сорбированной воды. Это свидетельствует об адсорбции на конгломератах атмосферной воды, сохраняющейся после суток вакуумирования, что свидетельствует отвует о достаточно сильной связи. В совокупности эти данные, судя по всему, указывают на рыхлость структу-

Рис. 3. ACM, режим фазового контраста. Горизонтальная и вертикальная шкалы градуированы в микрометрах, цветовая шкала (вертикальная справа) — в угловых градусах. Ахиральный ксерогель ТФААС 2 после испарения растворителя (циклогексана). Изометрические гранулы и конгломераты гранул (по-видимому, объединенные сконденсировавшейся на них атмосферной водой), окруженные субстратом сконденсировавшегося непосредственно на подложку ахирального ТФААС. На графике — типичная ДРС сигнатура ахирального раствора ТФААС на примере раствора ТФААС 2 в циклогексане. По горизонтали — размер включений в нм (логарифмическая шкала). Вертикальная ось градуирована в процентах от числа светорассеивающи частиц, находящихся в растворе



ры изометрических гранул, образованных ахиральным ТФААС, и на наличие у составляющих их молекул достаточного количества (открытых) свободных связей, способных эффективно сорбировать воду.

Таким образом, хиральность в описанных экспериментах выступает как фундаментальный фактор, способствующий максимальной компактизации межмолекулярных связей хиральных молекул внутри фазы струн и формированию струн как структурно завершенных объектов.

4. Уединенные струны

ОМ исследование жидких растворов, в том числе в динамике (микрокиносъемка), выявило, что при охлаждении нагретых ранее гомохиральных растворов ТФААС (с концентрацией $10^{-3}-10^{-2}$ моль/л) до температуры 300–340 К, конденсированная фаза выделяется из них в виде отдельных струн, вплоть до единичных экземпляров (рис. 4), и лишь дальнейшее охлаждение ведет к формированию развитой системы струн и, как следствие, к отверждению раствора. Таким образом, именно спонтанное образование отдельных струн является первичным процессом, отверждение же раствора — его тривиальным следствием [16].

Процесс спонтанного образования конденсированной фазы струн визуально обратим по температуре. Именно при нагревании раствора, содержащего видимые в ОМ струны, выше температуры 300–340 К, они растворяются, и раствор становится визуально гомогенным. При последующем охлаждении раствора образование струн, как правило, происходит в случайных точках, что указывает на спонтанный (флуктуационный) характер их формирования. Однако более подробное исследование убеждает, что конфигурация вновь образуемых при повторном охлаждении струн содержит многочисленные фрагменты, воспроизводящие конфигурацию, предшествовавшую нагреванию. Это указывает на то, что система струн в целом не разрушается (или не полностью разрушается) при нагревании раствора, по крайней мере ниже точки кипения растворителя [12–14].

5. Структурная иерархия струн

В данном разделе излагаются результаты [19, 21], частично [17].

Ранние стадии формирования струн обнаруживаются при исследовании с помощью АСМ. На рис. 5 стрелками указаны струны длиной от 50 до 500 нм. Профиль приведенного сечения (рис. 5, график) показывает, что толщина такой струны имеет порядок 1 нм, т.е. струна является предельно молекулярно тонкой и ее, по-видимому, можно считать элементарной. При этом на изображении отчетливо видно, что элементарные струны «закручены», т.е., судя по всему, имеют спиральную структуру, связанную, по-видимому, с особенностями комплементарности образующих их хиральных молекул (например, пространственным распределением зарядовой плотности и др.). Поэтому можно сделать вывод: хиральность элементарных струн обусловлена не только собственной хиральностью составляющих их молекул, но и спиральным характером объединения молекул в струны.

На рис. 6 приведен фрагмент длинной и более толстой струны, у которой также отчетливо с очевидностью выражена ее ДНК-подобная спиральная структура, причем хорошо видно, что спираль сформирована в результате переплетения более тонких струн. Такой характер взаимодействия тонких струн, скорее всего, связан со спиральным распределением плотности заряда вдоль их длины, обусловленным спиральной структурой самих тонких струн, продемонстрированной выше.

На рис. 7 видно, что толстые струны представляют собой образования, свитые из более тонких струн. При этом толстые струны могут составлять жгуты диаметром до 10 мкм, что демонстрирует следующий возможный уровень их кооперации.



Рис. 4. ОМ, ×100. Жидкий L-гомохиральный раствор ТФААС 5 в изопропаноле. Формирование уединенной струны в тонком капилляре. На графике - типичная зависимость коэффициентов поглощения ИК излучения гомохирального раствора k (см⁻¹) от концентрации раствора C (мг/мл) на примере D-гомохирального раствора ТФААС 6 в циклогексане для трех различных полос поглощения



Рис. 5. ACM, полуконтактный режим. Горизонтальная и вертикальная шкалы на основном рисунке градуированы в микрометрах. Цветовая шкала (вертикальная справа), а также горизонтальная и вертикальная шкалы на графике градуированы в нанометрах. *D*-гомохиральный ксерогель ТФААС 7 после испарения растворителя (гептана) при большом увеличении. Тонкие струны (указаны стрелками) и изометрические гранулы. На графике — профиль сечения, выделенного светлым отрезком на основном рисунке



Рис. 6. АСМ, полуконтактный режим. Горизонтальная и вертикальная шкалы градуированы в микрометрах, цветовая шкала (вертикальная справа) — в нанометрах. *L*-гомохиральный ксерогель ТФААС 5 после испарения растворителя (гептана). Струна, свитая спиральным образом из двух более тонких струн. На графике — типичная зависимость угла поворота плоскости поляризации ϕ в угловых градусах (вертикальная шкала) от концентрации гомохирального раствора *С* в мг/мл (горизонтальная шкала), на примере D-гомохирального раствора ТФААС 3 в циклогексане. Зависимость приведена для четырех длин проходящего света: 406, 436, 546 и 578 нм

Общая типология ОМ и АСМ микрофотографий на рис. 5-7, подкрепленная богатым дополнительным материалом [17, 19, 21], по-видимому, указывает на объединение и переплетение более тонких струн как на основной механизм формирования более толстых струн, раз за разом проявляющий себя на

последовательных уровнях формирования структуры гомохирального раствора. Таким образом, выявлена тенденция последовательного формирования структур все более высокого уровня путем спирального сплетения струн, соответствующих структурам предыдущего уровня.



Рис. 7. ОМ, ×200, поляризованный свет. Размер масштабного штриха 100 мкм. *L*-гомохиральный ксерогель ТФААС 5 после испарения растворителя (гексана). Струны с диаметром в микроны, свитые из более тонких струн. Волокна с диаметром в десятки микрон, свитые из пучков струн. На графике — типичный спектр КД, т.е. зависимость относительной разницы коэффициентов поглощения волн противоположной поляризации (× 10⁴, вертикальная шкала) от длины волны проходящего света в нм (горизонтальная шкала) в гомохиральном растворе ТФААС на примере *D*-гомохирального раствора ТФААС 3 в циклогексане. Спектр приведен при пяти значениях концентрации раствора, мг/мл: *1* – 0.425; *2* – 0.6; *3* – 0.85; *4* – 1.275; *5* – 1.6

6. Динамика формирования струн

В настоящем разделе изложены результаты, полученные в [13, 18, 24].

Формирование струн в длину — достаточно быстрый процесс. С помощью микрокиносъемки для ряда случаев получена оценка его скорости от 1 мкм/с до 2 см/с. Последняя величина намного превышает типичную скорость формирования нитевидных кристаллов 10⁻³ см/с [22].

Расчет скорости v роста струны радиуса r_0 , исходящий из диффузного механизма транспорта молекул ТФААС из раствора к торцу растущей струны, т.е. опирающийся на решение уравнения диффузии для равномерно растущей тонкой струны, приводит к следующему результату: $v = 4(D/r_0)(n_0 - n^*)/N$, где $D \approx 10^{-5}$ см²/с — коэффициент диффузии молекул ТФААС в растворе, n_0 — концентрация молекул ТФААС в растворе, n^* — их равновесная концентрация, отвечающая нулевой скорости роста струны, N — концентрация молекул ТФААС в фазе струны. Из полученного соотношения видно, что скорость роста струны быстро (в обратной пропорции) падает с увеличением ее радиуса, что связано с ограниченным диффузным потоком растворенного вещества к торцу струны, так что на быстрый рост толстой струны просто не хватает строительного материала. Поскольку в рассматриваемых экспериментах параметр $n_0/N \sim 10^{-3} - 10^{-2}$), скорость роста даже предельно тонкой струны радиусом $r_0 \sim 10^{-7}$ см (что составляет 2-3 молекулярных диаметра) не превышает нескольких сантиметров в секунду. Совпадение по порядку этой величины с указанным выше экспериментально полученным ограничением на скорость роста струны,

по-видимому, указывает на правильность предложенной модели.

Кинетическая оценка скорости образования струны по элементарной спиральной образующей с радиусом $r \sim 5$ Å и шагом $h \sim r$, так что спираль состоит из одной закрученной стопки молекул, и транспорт молекул к торцу струны определяется механизмом диффузии, дает результат $v \sim Da^2hn/r$, где $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см — характерный размер молекулы ТФААС, n — число молекул растворенного вещества в единице объема, т.е. $v \sim 1$ см/с, что совпадает с предыдущим расчетом.

С другой стороны, при условии $nd^2/kT \sim 1$ (d — дипольный момент молекулы, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура) в растворе могут играть существенную роль кооперативные эффекты. При этом для минимизации свободной энергии дипольные моменты молекул должны быть ориентированы и разнонаправлены в струне и в окружающем ее слое раствора, о чем свидетельствует простой анализ полной энергии стандартного диполь-дипольного взаимодействия [23]. Это приводит к радиальному механизму сборки струны практически любой длины (до долей сантиметра) за диффузные времена $t_D \sim h_0^2/6D \sim 10^{-8}$ с, где $h_0 \sim 10^{-6}$ см — размер поперечного сечения области, из которой происходит диффузия молекул при радиальной сборке струны.

Характер взаимодействия предполагает высокую чувствительность исследуемых систем к внешнему полю вблизи точки фазового перехода раствора от состояния деполяризованной среды к спонтанно и разнонаправленно поляризованной среде, что, по всей видимости, и наблюдалось нами, особенно в условиях испарения растворителя и роста концентрации раствора в ходе образования ксерогеля (рост струн из кристаллитов, многочисленные двойные струны, пунктирные струны и ряд других эффектов).

Формирование струн в толщину — относительно медленный процесс, визуально занимающий часы и более и характеризуемый скоростью меньше или порядка 0.1–1 мкм/ч. Он легко прерывается и обращается механическими (перемешивание, встряхивание), тепловыми и химическими воздействиями, но в конце концов приводит к образованию достаточно толстых (1–3 мкм) и жестких струн, обеспечивающих видимую макроскопическую упругость (на частотах меньше или порядка 1 Гц) и формирующих эффективный каркас анизометрического геля.

Медленные релаксационные процессы, связанные с седиментацией и, по-видимому, с гидродинамическим скольжением струн [13], характеризуются временами релаксации $\sim 10^1 - 10^4$ с и являются причиной того, что анизометрический гель неустойчив. Так измерение спектра кругового дихроизма (КД) свежеприготовленного гомохирального раствора ТФААС показало, что спектр КД изменяется как при разбавлении раствора, так и при его перемешивании. Аналогичное измерение для такого же раствора, произведенное через 3 ч после его изготовления, выявило значительное изменение спектра КД по сравнению с исходным измерением, а также существенный рост чувствительности спектра КД к перемешиванию раствора и падение чувствительности к его разбавлению.

7. Струны как элементы межклеточной коммутации

В литературе коммутация, или взаимодействие микробиологических объектов, как правило, описывается в рамках классической диффузии молекул или макромолекул биологически активных веществ или столкновительного (контактного) взаимодействия самих клеток микроорганизмов (бактерий, простейших, эукариотов). В отдельных случаях для описания коммутации привлекаются представления о квазичастицах, т. е. о фононах, или экситонах, или даже о фотонах в ИК- и видимом диапазонах. В 2004 г. был описан новый тип межклеточных коммуникаций, основанный на формировании тонких мембранных каналов [25]. Эти каналы были названы туннельными микротрубочками, или цитонемами, и обнаружены во многих типах клеток.

Физико-химическое моделирование [26–28] показало, что струны или подобные им анизометрические объекты, включая цитонемы, могут выступать как эффективный инструмент силовой коммутации клеток: они имеют сильные электростатические захваты, связанные с наличием поверхностного заряда на торцах, и достаточно прочные, так что даже предельно тонкие струны способны транспортировать крупные клетки со скоростью в сантиметры в секунду.

Формирование струн также является эффективным механизмом информационного обмена между клетками. Такой обмен является направленным, практически не подвержен помехам и искажениям. На типичных межклеточных расстояниях он занимает меньше времени Особо надо отметить возможную роль струн при контакте нейронов (аксонов-дендритов), так как они в состоянии обеспечить бесконечно-мерную топологию физических связей в нейронных структурах, что в свою очередь означает несоизмеримо большую емкость нервных систем макроорганизмов, чем дает оценка с использованием известных в нейробиологии контактных групп. При этом краткосрочная и долгосрочная память отличается лишь выбором между «тонкими» и «толстыми» струнами, естественно имеющими разное время растворения или дезинтеграции по перечисленным выше причинам.

Сформулированное в [26 — 28] и обоснованное проведенными там подробными численными оценками представление о физико-химических и биологических механизмах коммутации в микробиологических системах за счет анизометрических супрамолекулярных струтур (струн), вероятно, может свидетельствовать о важной роли струн в биологии и жизни вообще.

В частности, очевидное метрическое подобие ветвящихся струн в модельных системах [12-14] и дендритов при торможении клеток [29] может свидетельствовать об общности супрамолекулярных механизмов этих процессов.

8. Анизометрическая жидкость — экспериментальные данные

Вернемся от анализа структуры и свойств отдельных струн к анализу общих свойств исследуемых гомохиральных растворов. Стадии анизометрического геля в таких растворах предшествует стадия анизометрической жидкости [18], когда в визуально жидкой среде формируются и структурируются супрамолекулярные макроскопические струны, а при еще более низкой концентрации — линейные молекулярные неседиментирующие ассоциаты, являющиеся естественными предшественниками струн.

Структура визуально прозрачной анизометрической жидкости хорошо проявляется при исследовании динамического рассеяния света (ДРС), которое выявляет наличие включений и позволяет определить их размер (гидродинамический радиус) [30–32]. ДРС измерения свидетельствуют, что:

 ахиральный ТФААС присутствует в растворе в виде изометрических гранул диаметром в сотни нанометров (приблизительно на порядок меньше гранул в ксерогеле), не разрушающихся вплоть до температуры 70°С(рис. 3, график);

— в гомохиральном растворе ТФААС, как правило, присутствует в виде включений трех четко различимых групп — размера 1–10 нм (видимо, линейных молекулярных ассоциатов, являющихся естественными предшественниками струн; отметим, что размер делает их практически неседиментирующими); 10^2-10^3 нм (возможно, изометрических гранул), 10^3-10^4 нм и более (собственно струн) (рис. 2, график).

ДРС сигнатуры сильно и немонотонно зависят от всех изменяемых параметров экспериментов, что свидетельствует о высокой степени неустойчивости анизометрической жидкости к изменению внешних условий, связанную, по-видимому, с протекающими в ней электрокинетическими явлениями. Тот факт, что максимумы, отвечающие трем типам включений, сильно разнесены на графике ДРС сигнатуры, а не образуют непрерывный спектр, скорее всего, указывает на различный механизм формирования этих классов объектов в растворе ТФААС: анизотропную конденсацию, или самосборку (линейные молекулярные ассоциаты), изотропную конденсацию (изометрические гранулы), сплетение из линейных ассоциатов (собственно струны), что согласуется с проведенными выше рассмотрениями.

Формирование молекулярных ассоциатов ясно проявляется при исследовании ИК и УФ спектров поглощения растворенного вещества [32, 33, 42].

На рис. 4 (график) приведена типичная зависимость от концентрации С коэффициентов ИК поглощения гомохирального раствора ТФААС для трех различных полос. Поглощение на полосе 1736 см⁻¹, которую можно приписать колебанию С=О связи в неассоциированных молекулах ТФААС, отвечает молекулярному поглощению ИК излучения. Соответствующий коэффициент k_{1736} вначале, при C < 0.2 мг/мл, линейно растет с концентрацией, что указывает на независимое взаимодействие отдельных молекул ТФААС с ИК-излучением. При 0.2 < С < 0.4 мг/мл рост коэффициента замедляется, что означает исчезновение соответствующего электронного перехода, что, по-видимому, связанно с образованием ассоциатов. Наконец, при C > 0.4 мг/мл коэффициент экстинции k_{1736} начинает убывать. Это означает, что молекулы, ранее независимо взаимодействовавшие с ИК излучением, по-видимому, переходят в другое физическое состояние, скорее всего в ассоциаты и конденсированную фазу. Смещенный пик поглощения, который можно связать с формированием молекулярных ассоциатов, отвечает полосе 1700 см⁻¹. Он формируется при $C \approx 0.10 - 0.15$ мг/мл, что отвечает началу активного образования ассоциатов. При С > 0.25 мг/мл соответствующий коэффициент экстинции k_{1700} выходит на линейный рост, что, скорее всего, означает, что практически все вновь растворяемые молекулы формируют соответствующие ассоциаты. Наконец, коэффициент экстинции k_{725} , отвечающий полосе поглощения 725 см⁻¹, растет линейно при всех исследованных концентрациях. Это, по-видимому, означает, что объединение молекул ТФААС в ассоциаты не влияет на соответствующую моду колебаний.

Спектры УФ поглощения описываемых растворов гораздо менее информативны, поскольку имеют единственный широкий максимум. Однако исследование УФ спектров при двух значениях температуры (около 70 и 20° С) показало (для тех же образцов, спектры ИК поглощения которого описаны выше), что при малых концентрациях спектры горячих и холодных образцов идентичны, при концентрации же 0.35 мг/мл максимум спектра холодного образца смещается в сторону больших длин волн (что указывает, скорее всего, на формирование ассоциатов), однако при нагревании образца спектр возвращается в исходную точку (что указывает, по-видимому, на термически активированный распад сформировавшихся ассоциатов при 70°С).

9. Хироптические свойства анизометрических жидкостей, правило последовательной смены знака хиральности

Ниже приводятся результаты исследования вращения плоскости поляризации линейно поляризованного света при прохождении его через гомохиральные растворы ТФААС, а также исследования явления кругового дихроизма (КД) в таких растворах, изложенные в работах [18, 21, 24, 34, 35].

Типичная зависимость угла поворота плоскости поляризации на единицу пути луча ϕ от концентрации CТФААС приведена на рис. 6 (график). Из него видно, что при C < 0.6 мг/мл ϕ линейно растет с концентрацией в соответствии с законом Био [36]. Следовательно, при столь низкой концентрации раствора молекулы ТФААС взаимодействуют со светом независимо друг от друга. При С > 0.6 мг/мл зависимость ϕ от концентрации резко изменяется и меняет знак, причем убывание ϕ с концентрацией происходит с гораздо большей скоростью, чем происходил предшествующий рост. Это означает, что при такой концентрации молекулы ТФААС взаимодействуют со светом кооперативно и гораздо более активно. Затем при C > 1 мг/мл ϕ еще раз меняет знак и далее растет с концентрацией, но уже со значительно большей скоростью, чем вначале. При этой концентрации в растворе, по-видимому, формируются струны [12-14]. Наличие визуально хорошо различимой системы струн при C > 1 мг/мл подтверждает предположение, что при C > 0.6 мг/мл в растворе формировались линейные ассоциаты, являвшиеся естественными предшественнриками струн.

Скорость роста ϕ с концентрацией в описанном эксперименте можно связать с масштабом делокализации а возбужденных состояний внешних (хромофорных) электронов хиральных групп ТФААС, ответственных за вращение плоскости поляризации проходящего света [37]. Проведенные оценки показали следующее. При C < 0.6 мг/мл, т.е. в области выполнения закона Био, $a \approx 0.4$ нм, что с высокой точностью совпадает с оценкой масштаба делокализации хромофорных электронов в ТФАС, полученной при исследовании кругового дихроизма и составляющей 0.4-0.6 нм [24]. При 0.6 мг/мл < C < 1 мг/мл $a \approx 5$ нм, что прекрасно согласуется с характерным размером молекулярных ассоциатов 1-10 нм, полученных в описанных выше ДРС измерениях. Наконец, при C > 1 мг/мл a ≈ 10 нм, что, видимо, отвечает максимальной делокализации возбужденных состояний хромофорных электронов в фазе струн. Полученные оценки позволяет утверждать, что масштаб делокализации хромофорных электронов существенно (более, чем на порядок) растет при формировании супрамолекулярных структур, происходящем при увеличении концентрации ТФАС в гомохиральных растворах.

Описанную выше последовательную смену знака хиральности при переходе на следующие уровни образования молекулярных структур следует рассматривать как полуэмпирическое правило, вытекающее из стремления термодинамических систем к минимуму свободной энергии [18, 21, 34, 35]. Физический смысл сформулированного правила состоит в том, что когда из спирально организованных структур формируется спирально организованная надструктура, то, 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 ТФА-АС фактически были смоделированы в описываемых в настоящем обзоре работах, последовательная смена знака хиральности, 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 биомакромолекул. В частности, в системе L-аминокислот белки или пептиды будут иметь *D*-хиральный мотив. Соответственно белки или пептиды, построенные из *D*-аминокислот, должны иметь *L*-хиральный мотив. При этом понятно, что комплементарность таких белков с различными хиральными мотивами в принципе невозможна. Заметим, что это означает иммунную прозрачность антигенов, имеющих другой знак хиральности по отношению к антителам.

Можно привести ряд убедительных примеров, подтверждающих общность высказанного утверждения о смене знаков хиральности. В [38] с помощью брюстеровской лазерной микроскопии показано, что на поверхности водного раствора L- или D-энантиомеров метилового эфира N-стеароилсерина формируются хиральные двумерные домены. Поверхностно-активные молекулы этого вещества образуют конденсированную фазу в виде спиралей. Макроструктуры, которые наблюдаются в доменах монослоев, полученных из чистых L-энантиомеров, зеркально-симметричны относительно макроструктур в доменах монослоев, полученных из чистых D-энантиомеров. L-энантиомеры образуют правые спирали, а D-энантиомеры — левые.

Сформулированному правилу 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 [39].

Этому же правилу отвечает перестройка спектра кругового дихроизма (КД) в растворе ТФААС, когда с ростом концентрации раствора при последовательном формировании в растворе новых хиральных структур спектр КД дважды инвертирует, так что точка минимума спектра становится точкой его максимума, а потом вновь точкой минимума (рис. 7, график). Последовательная смена знака хиральности при переходе на следующие уровни структурной иерархии является существенным элементом современных сценариев предбиологической и биологической эволюции [44].

Хироптические свойства растворов ТФААС достаточно закономерно меняются при замене как растворенного вещества, так и растворителя. Именно, экспериментально выявлены следующие тенденции:

— уменьшение (исчезновение) хироптических эффектов при введении дополнительного атома углерода (и тем самым при увеличении расстояния) между хромофором и хироптическим центром молекулы ТФААС (таблица), что объясняется ослаблением взаимодействия хромофорного электрона с хиральным центром;

— усиление КД, связанное с дополнительным хиральным центром у молекулы ТФААС (таблица);

— существенное влияние ряда растворителей на делокализацию хромофорного электрона, приводящее в одних случаях к значительному уменьшению и даже к исчезновению (когда хромофорный электрон смещается в сторону растворителя), а в других — к усилению (когда хромофорный электрон смещается в сторону хирального центра) хироптических эффектов КД и вращения плоскости поляризации.

В последнее время были проведены сравнительные исследования эффекта КД для *L*- и *D*-гомохиральных растворов ТФААС 5 в широком классе растворителей. Было показано, что в пределах экспериментальной ошибки спектры КД для растворов *L*- и *D*-энантиомеров имеют одинаковую форму, но противоположны по знаку (инвертированы) друг относительно друга. Это полностью соответствует имеющимся теоретическим представлениям, опирающимся на закон сохранения четности в электромагнитных взаимодействиях. Соответствующие результаты готовятся к публикации.

10. Анизометрическая жидкость. Итоги

Таким образом, большой объем экспериментальных данных свидетельствует, что растворы ТФААС при тех концентрациях, когда они визуально представляются жидкими, являются иерархическими дисперсными системами, в которых представлены структуры как малых (1-10 нм, при наличии двух хиральных центров 1-100 нм), так и существенно больших (менее 1 мкм и до 10 мкм и более) масштабов. Переход от более низкого хирального уровня иерархии к более высокому сопровождается изменением знака хиральности. При этом формирование указанных структур происходит уже при крайне низкой концентрации растворенного вещества, когда вязкость раствора практически не отличается от вязкости растворителя. Наличие неседиментирующих ассоциатов и струн, очевидно, приводит к проявлению у раствора как локальной анизотропии так и анизометричности. Для таких дисперсных систем предложено название «анизометроическая жидкость» [18].

На линейных ассоциатах и струнах в анизометрической жидкости нарушается непрерывность линий тока, поэтому они могут способствовать развитию турбулентности и кавитации на микро- и наномасштабах уже при малых числах Рейнольдса, отвечающих макроскопическому масштабу. Молекулярные ассоциаты и струны несут дипольный момент и способны ориентироваться и перемещаться в электрическом поле. По-видимому, главное отличие анизометрической жидкости состоит в том, что радиус парной корреляции положения и ориентации хиральных молекул в ней равен бесконечности, так как корреляция происходит на размерах, отвечающих длине ассоциатов и струн, существенно превышающей молекулярный масштаб и даже соответствующей макроскопическому масштабу.

11. Формирование ассоциатов. Статистическая модель

Для описания объединения молекул растворенного вещества в линейные ассоциаты, предложена статистическая модель [32, 40], опирающуюся на клеточную модель раствора [41]. Пусть N хиральных молекул блуждают по N^* клеткам растворителя, $N^* \gg N$, V объем раствора, n = N/V, $n^* = N^*/V = l^{-3}$, l - характерная длина перескока молекулы при ее термически активированном блуждании. Хиральные молекулы объединяются в линейные ассоциаты длины $j = 1, 2, \ldots, J$ (*j*-меры). Ограничение $j \leq J$ позволяет учесть падение подвижности ассоциатов с ростом длины. Энергия связи двух молекул равна W, энергия связи линейного *j*-мера (j - 1)W. Статистическая сумма Z(N, V, T) модели (T — температура в эргах) дается следующим, в основном комбинаторным выражением:

$$Z(N, V, T) = \sum_{N1, N2, \dots, NJ} \prod_{j=1}^{J} \frac{N^{*!}}{(N^{*} - N_{j})!N_{j}!} \times \exp\left\{\sum_{j=1}^{J} (j-1)N_{j}\frac{W}{T}\right\},$$

где штрих при сумме означает, что суммирование проводится по неотрицательным N_i, удовлетворяющим условию $\sum_{j=1}^{J} j N_j = N$. Так как число ассоциатов каждой длины термодинамически равновесно и его относительные флуктуации ничтожны, выражение под знаком суммы имеет острый максимум при равновесных значениях N_i, которые находятся методом неопределенных множителей Лагранжа. Это позволяет вычислить статистическую сумму и найти свободную энергию, т.е. построить термодинамику модели. В частности, осмотическое давление р определяется соотношением $p = (T/V) \sum_{j=1}^{J} N_j$, т.е. зависит от полного числа ассоциатов независимо от их длины. Состояние раствора определяется параметром $\Delta = (n^*/n) \exp\{-W/T\}$. Если $\Delta \gg 1$, то хиральные молекулы движутся в растворе практически независимо. При этом ИК спектр сводится к молекулярному, выполняется закон Био для угла поворота плоскости поляризации, а осмотическое давление зависит от полного числа хиральных молекул: p = TN/V. Если Δ мало, а именно $\Delta < (1/J)e^{-J}$, то практически все хиральные молекулы объединены в ассоциаты максимально допустимой длины Ј. При этом в ИК спектре доминируют составляющие, отвечающие кооперативному взаимодействию молекул с проходящим светом, перестраиваются спектры угла поворота плоскости поляризации и КД, а осмотическое давление определяется соотношением p = TN/VJ. ДРС измерения показывают, что формирование молекулярных ассоциатов удовлетворительно описывается предлагаемой моделью при $J \sim 10$ и $W \approx 0.3 - 0.5$ эВ. Изотропная конденсация, приводящая к формированию изометрических гранул, и объединение в струны (происходящее, по-видимому, путем спирального переплетения линейных ассоциатов или небольших струн, на что указывают данные оптической и атомно-силовой микроскопии, а косвенно — результаты хироптических измерений) находятся вне рамок предложенной модели.

Заключение

Полученные результаты позволяют утверждать, что исследованные гомохиральные модели биологических жидкостей и, по-видимому, также типичные биологические жидкости, гомохиральные по целому ряду составляющих, являются иерархическими дисперсными системами, содержащими линейные молекулярные ассоциаты длиной до нескольких десятков молекул, изометрические гранулы размерами в пределах микрона, а также струны, длина которых составляет десятки микрон и более. Некоторые струны могут выступать как модели элементов системы силовой и информационной коммутации (межклеточной и внутриклеточной) в биологических системах. При большей концентрации хиральных компонент раствора в модельных и биологических жидкостях может сформироваться развитая система струн, и они будут отверждаться, переходя в состояние анизометрического геля.

При этом именно хиральность оказывается тем фундаментальным фактором, который обеспечил высокую стереоспецифичность межмолекулярного взаимодействия, обеспечившего анизотропную конденсацию хиральных молекул и формирование линейных ассоциатов и далее хиральных анизометрических объектов, обладающих значительной механической жесткостью, кристаллической упорядоченностью составляющих их молекул и компактизацией межмолекулярных связей внутри конденсированной фазы — струн.

Список литературы

- 1. Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Жаворонков А.А. // Росс. хим. журн. 2007. LI, № 1. С. 13.
- 2. Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Ивлиева А.А., Твердислова И.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2001. № 2. С. 3.
- Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физика? М., 1972.
- Гольданский В.И., Кузьмин В.В. // УФН. 1989. № 157. С. 3.
- 5. Bonner W.A. // Orig. Life Evol. Biosph. 1991. 2. P. 59.
- Junxia P., Kaiqiang L., Jing L. et al. // Langmuir. 2008.
 24, № 7. P. 2992.
- George J., Balachandran V.S. et al. // Langmuir. 2010. 26, № 3. P. 17843.
- Grondin P., Roubeau O., Castro M. et al. // Langmuir. 2010. 26, № 7. P. 5184.
- 9. Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред. М., 2007.
- Сонин А.С. // Введение в физику жидких кристаллов. М., 1983.
- 11. Пикин С.А. // Структурные превращения в жидких кристаллах. М., 1981.
- Стовбун С.В., Михайлов А.И., Занин А.М., Костяновский Р.Г. // Вестн. МГОУ. Сер. Естеств. науки. 2011. № 3. С. 92. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 1.

8 ВМУ. Физика. Астрономия. № 4

- 13. *Стовбун С.В.* // Хим. физ. 2011. **30**, № 8. С. 3. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 2.
- 14. Стовбун С.В., Крутиус О.Н., Занин А.М. и др. // Хим. физ. 2011. **30**, № 9. С. 14.
- Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 3. 15. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982
- 16. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // ДАН. 2012. **442**, № 5. С. 645.
- Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 8.
- 17. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // Хим. физ. 2011. **30**, № 12. С. 55.
- Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 4.
- Стовбун С.В., Твердислов В.А., Скоблин А.А. // Бюлл. экспер. биол. и мед. 2011. 152, № 12. С. 644. Сайт http://stringresearchesgrouP. org/, ст. 6.
- 19. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // В печати. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 10.
- 20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. М., 1974.
- 21. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др. // В печати. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 23.
- 22. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М., 1969.
- 23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М., 2006.
- 24. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатько Д.* и др. // Хим. физ. 2012. **31**, № 5. С. 11. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 11.
- 25. Rustom A., Saffrich R., Markovic I. et al. // Science. 2004. **303**. (5660):1007-10.
- 26. Стовбун С.В. // Бюлл. экспер. биол. и мед. 2011. **152**, № 7. С. 56. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 5.
- 27. Стовбун С.В., Скоблин А.А. // Бюлл. экспер. биол. и мед. 2011. **152**, № 11. С. 502. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 7.

- Стовбун С.В., Михайлов А.И., Скоблин А.А. и др. // Хим. физ. 2012. 31, № 1. С. 67. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 12.
- 29. Васильев Ю.М. // Сорос. образов. журн. 1996. № 2. С. 36; № 4. С. 4; 1997. № 4. С. 17.
- 30. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // Вестн. МГОУ. Сер. Естеств. науки. 2012. № 1. С. 87. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 9.
- 31. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др. // В печати. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 15.
- Стовбун С.В., Скоблин А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 3. С. 35.
 Сойт http://stringroscorebesgroup.org/ or 18
- Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 18. 33. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. // В печати. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 17.
- 34. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // Хим. физ. 2012. **31**, № 7. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 13.
- Стовбун С.В., Скоблин А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 3. С. 39. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 19.
- 36. *Ландсберг Г.С.* Оптика. М., 1976.
- 37. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.; Л., 1951.
- 38. Nandi N., Vollhardt D. // Chem. Rev. 2003. 103. P. 4033.
- 39. *Рубин А.Б.* Биофизика. Т. 2. Биофизика клеточных процессов. М., 2004.
- 40. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // Хим. физ. 2012. **31**, № 9. Caйт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 14.
- 41. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1988.
- 42. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. // Вестн. МГОУ. Сер. Естеств. науки. 2012. № 2. С. 55. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 16.
- 43. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Михайлов А.И. // В печати. Сайт http://stringresearchesgrouP.org/, ст. 21.
- 44. Твердислов В.А., Сидорова А.Э., Яковенко Л.В. // Биофизика. 2012. **57**, № 1. С. 146.

Strings, anisometric gels, and solutions in chemical and biological systems

S. V. Stovbun^a, A. A. Skoblin

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

E-mail: ^a s.stovbun@chph.ras.ru.

The review of articles devoted to the formation of supramolecular anisotropic structures in a wide range of model solutions of homochiral compounds and biological fluids is presented. In these solutions at low concentrations $(10^{-3}-10^{-2} \text{ M})$ appears the spontaneous formation of crystalline rigid strings, up to the stage of solution curing. Even before formation of linear associates, isometric grains and the strings is detected by dynamic light scattering, which strongly and nonmonotonically affect chiroptic properties, IR and UV absorption offluids. The strings and similar objects may serve as model elements of intercellular switching. The described structure, apparently, is characteristic of many biological fluids.

Keywords: chiral, string, molecular associates, biological fluids, self-assembly. PACS: 87.16.ad, 87.64.km, 87.64.mc. *Received 22 November 2011*.

English version: Moscow University Physics Bulletin 4(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.