

Исследование механических свойств микротрубокразличных форм дифенилаланина

Южаков Владимир Валерьевич

Зеленовский Павел Сергеевич, Васильев Семён Григорьевич, Архипов Сергей Григорьевич,

Холкин Андрей Леонидович, Шур Владимир Яковлевич

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Зеленовский Павел Сергеевич, к.ф.-м.н.

Шур Владимир Яковлевич, д.ф.-м.н.

vladimir.yuzhakoff@mail.ru

Самоорганизация биоорганических материалов является удобным инструментом для изготовления различных функциональных микро- и наноустройств [1]. Пептиды имеют особое значение в качестве молекулярных строительных блоков благодаря разнообразию их физических и химических свойств, а также множеству образуемых ими пространственных структур, таких как везикулы, мицеллы, монослои, бислои, волокна, трубки, ленты и сферы [2, 3]. Недавно внимание исследователей привлекли нанотрубки ароматического дипептида дифенилаланина (ДФА), состоящего из двух молекул аминокислоты фенилаланин (ФА), которые обладают выраженными пьезоэлектрическими [4], сегнетоэлектрическими [5], и пироэлектрическими [6] свойствами и могут быть использованы для создания новых биосенсоров и биоэлектронных и биомолекулярных устройств.

Как и большинство органических соединений, линейная молекула ДФА обладает хиральностью – отсутствием зеркальной симметрии. Выделяют D- и L-конфигурации ДФА, различающиеся расположением NH₂-группы относительно центрального атома. Кроме того, ДФА может существовать в циклизованной форме, в которой аминная и карбоксильная группы образуют дополнительную 2,5-дикетопиперазиновую группу. При кристаллизации из раствора все формы ДФА образуют микро- и нанотрубки и наностержни, в той или иной мере обладающие пьезоэлектрическими свойствами. Однако механические свойства подобных структур до сих пор изучены недостаточно.

В данной работе представлены результаты систематических исследований твёрдости и модуля Юнга микротрубок ДФА, выращенных из растворов мономеров в линейной и циклизованной (цДФА) формах (Bachem AG, Швейцария) в смеси воды с гексафторизопропанолом (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, HFP). Твёрдость и модуль Юнга измерялись локально в направлении, перпендикулярном полярной оси трубки, при помощи сканирующего нанотвердомера НаноСкан-4D (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия).

Для микротрубок ДФА обеих (D- и L-) конфигураций обнаружено бимодальное распределение значений локального модуля Юнга с характерными значениями 10 ГПа и 25 ГПа. Сходство распределений позволяет заключить, что механические свойства микротрубок ДФА не зависят от конфигурации мономеров. В перспективе это позволит существенно снизить стоимость изделий из микротрубок ДФА за счёт использования более доступного L-мономера.

При сушке водно-спиртового раствора циклизованных молекул ДФА в естественных условиях образуются микроструктуры, аналогичные ДФА в линейной форме. Распределение значений модуля Юнга также обладает двумя характерными значениями (14 ГПа и 23 ГПа). Однако величина модуля Юнга микрокристаллов цДФА, образовавшихся в спиртовом растворе без добавления воды, оказалась на порядок меньше (1.6 ГПа). Рентгено-дифракционное исследование показало, что в отсутствие воды в растворе молекулы цДФА упорядочиваются в плоские слои, разделенные слоями растворителя, тогда как при добавлении воды формируются тубулярные структуры, заполненные молекулами воды. Таким образом, наличие воды в растворе является необходимым условием для формирования нанотрубок из мономеров ДФА любой формы.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-2294.2017.2) и Правительства Российской Федерации (постановление 211, контракт 02.А03.21.0006).

Список публикаций:

[1] J.-M. Lehn, *Science* 295, 2400(2002).

[2] E. Gazit, *Chem. Soc. Rev.*36, 1263(2007).

[3] L. Adler-Abramovich and E. Gazit, *Chem. Soc. Rev.*43, 6881 (2014).

[4] Vasilev S., Zelenovskiy P., VasilevaD. et al., *J. Phys. Chem. Solids*93, 69 (2016).

[5] Gan Z., Wu X., Zhu X. and Shen J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 52, 2056 (2013).

[6] Esin A., Baturin I., NikitinT. et al., *Appl. Phys. Lett.* 109, 142902 (2016).