

## Фазовые переходы в кристаллах белковых аминокислот с захваченными каплями водных растворов

© В.В. Леманов<sup>1</sup>, В.К. Ярмаркин<sup>1</sup>, В.М. Егоров<sup>1</sup>, Г.А. Панкова<sup>2</sup>, Н.В. Зайцева<sup>1</sup>, Л.А. Маркова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 июня 2011 г.)

Показано, что фазовые переходы при температурах около 250 К в кристаллах белковых аминокислот и их соединений, выращенных из водных растворов, связаны с каплями этих растворов, захваченных растущими кристаллами.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-00016, ГК 5162 и Программой ОФН РАН.

В работе [1] из измерений температурных зависимостей пьезоотклика в кристаллах белковых аминокислот [2] сделан вывод, что температура возгорания пьезоотклика (резкое увеличение сигналов пьезоотклика) соответствует фазовому переходу в фазу более низкой точечной симметрии с большим числом пьезокоэффициентов. Указанное возгорание наблюдалось при температурах около 250 К. В настоящей работе показано, что фазовый переход при температурах вблизи 250 К связан не с кристаллом, а с каплями водного раствора, которые захватываются кристаллом при его выращивании из водного раствора соответствующего соединения.

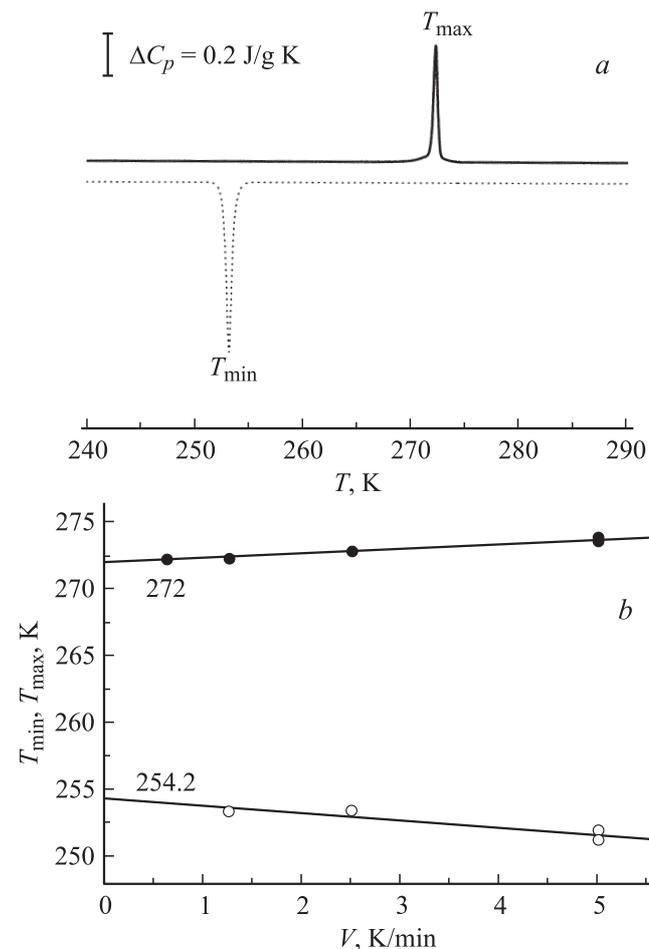
В работе [3] было показано, что фазовый переход в кристаллах дисеринсульфата моногидрата (DSSM,  $\text{Ser}_2\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ , где серин — одна из белковых аминокислот) при температуре около 250 К связан с захватом растущим кристаллом капель водного раствора дисеринсульфата моногидрата.

Такую возможность нельзя исключить и в случае кристаллов других белковых аминокислот и их соединений, выращенных из водных растворов. Для выяснения этого вопроса в настоящей работе были проведены измерения температурных зависимостей теплоемкости кристаллов  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$  [4] и *L*-Alanine (*L*-Ala) при нагревании и при охлаждении. Измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC) Perkin-Elmer и показали наличие большого температурного гистерезиса  $\Delta T = (10-20)$  К при средней температуре перехода около 250 К (рис. 1, 2). Столь большой гистерезис характерен для воды и водных растворов.

Были проведены контрольные измерения теплоемкости небольшого количества насыщенного водного раствора *L*-Ala (рис. 3).

Полученные результаты по температурной зависимости теплоемкости оказались идентичными результатам для кристаллов, и это подтверждает, что фазовый переход в кристаллах связан с захваченными каплями водного раствора. Отметим, что в кристаллах аномалии теплоемкости часто имеют вид нескольких (2–4) пиков

чаще всего в очень узком температурном интервале [5], которые могут быть связаны с разным размером захваченных капель.



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости кристаллов *L*-Alanine (сплошная линия — нагревание; пунктир — охлаждение) (а) и зависимость  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  от скорости изменения температуры (темные точки — нагревание, светлые точки — охлаждение) (б).

По отношению удельных значений энтальпий  $\Delta H$  при фазовом переходе в капле раствора и в кристалле определена объемная доля  $X$  захваченных капелек  $X = \Delta H(\text{кристалла})/\Delta H(\text{раствора})$ . Получены оценочные значения  $X$ , что составило около 1%.

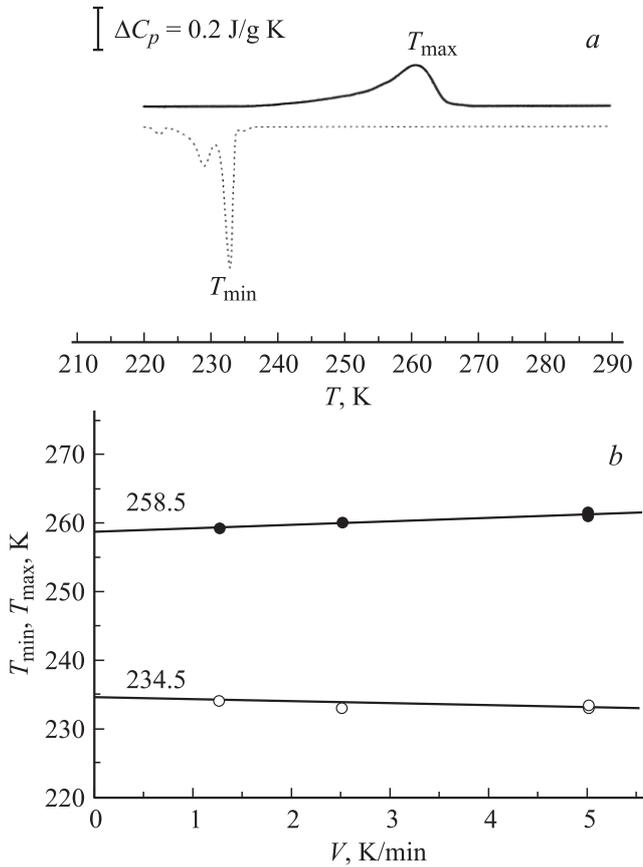


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для кристаллов  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$ .

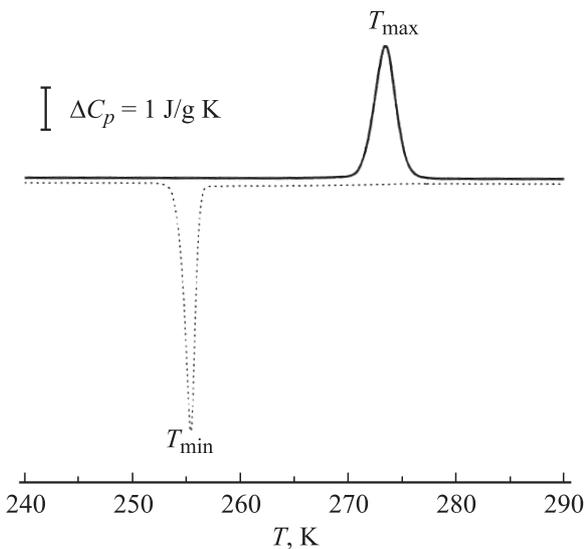


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости капли водного раствора  $L$ -Alanine (сплошная линия — нагревание; пунктир — охлаждение).

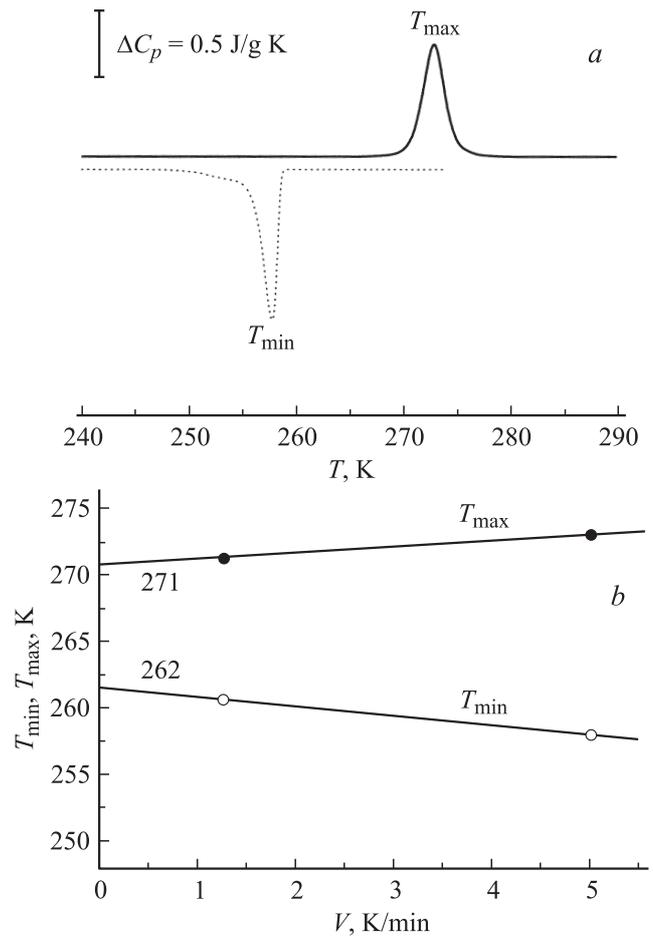


Рис. 4. То же, что на рис. 1 для кристаллов  $D$ -Alanine.

Отметим, что капли раствора в кристалле можно наблюдать и в микроскоп. Примерные средние размеры капелек составляли около  $500 \mu\text{m}$ . При визуализации капелек проведена оценка их объемной доли; в кристаллах  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$  эта доля составляет также около 1% при размере капелек от  $10^1$  до  $10^2 \mu\text{m}$ .

В связи с проблемой гомохиральности жизни на Земле интересно сравнить результаты эксперимента для  $L$ - и  $D$ -Ala. Результаты измерения теплоемкости для  $D$ -Ala представлены на рис. 4. В целом результаты для  $L$ - и  $D$ -Ala близки и различие наблюдается только для величины температурного гистерезиса, который отличается почти в два раза (табл. 1). Меньший гистерезис в  $D$ -Ala свидетельствует, по-видимому, о меньшем размере захваченных капелек. Данные в табл. 1 приведены для кристаллов  $L$ - и  $D$ -Ala и  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$  при скорости изменения температуры  $v = 0$ , для TGS и GPI — при небольших значениях  $v$  (что несколько завышает величину гистерезиса).

Интересными представляются измерения теплоемкости кристаллов  $\text{Gly}_3\text{H}_2\text{SO}_4$  (TGS) и  $\text{Gly}_3\text{H}_3\text{PO}_3$  (GPI), в которых должны наблюдаться два фазовых перехода: сегнетоэлектрический переход второго рода (322 К в TGS и 224 К в GPI) с изменением симметрии  $C_{2h} \rightarrow C_2$  и фа-

**Таблица 1.** Температурный гистерезис фазового перехода в каплях раствора, захваченного кристаллом

Кристалл	Гистерезис $\Delta T$ , К
<i>L</i> -alanine	17.8
<i>D</i> -alanine	9
SarcH <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	24
TGS	22.5
GPI	25

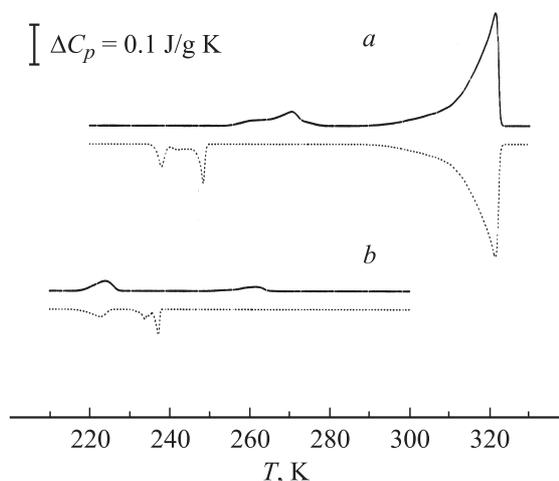
**Таблица 2.** Параметры решетки орторомбических ( $D_2$ ) кристаллов аланина (nm)

Кристалл	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>L</i> -alanine	0.6031	1.2345	0.5784
<i>D</i> -alanine	0.6029	1.2345	0.5783

зовый переход первого рода, связанный с захваченными каплями водного раствора.

Проведенные измерения (рис. 5) показали, что действительно для каждого кристалла и TGS, и GPI в температурной зависимости теплоемкости наблюдаются фазовые переходы первого и второго рода, связанные соответственно с захваченными каплями водного раствора и с изменением точечной группы симметрии кристаллов. Наличие дополнительных пиков теплоемкости при охлаждении вблизи температуры  $T_{\min}$  связано, как уже отмечалось, с тем, что в кристалле существуют захваченные капли разных размеров.

В литературе принято оценивать качество кристаллов по данным элементного анализа и по параметрам решетки. По нашему мнению, оба метода не являются адекватными для выявления капель раствора, захваченных кристаллом во время роста при относительно малой объемной доле капель.

**Рис. 5.** Температурная зависимость теплоемкости кристаллов Gly<sub>3</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (TGS) (*a*) и GlyH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (GPI) (*b*) (сплошная линия — нагревание; пунктир — охлаждение).

Точность элементного анализа не превышает нескольких процентов, а значит, концентрация капель находится в пределах точности метода, и, кроме того, поскольку капли имеют примерно тот же элементный состав, что и кристалл, то элементный анализ может вообще не обнаружить капли. Что касается параметров кристаллической решетки как критерия отсутствия дефектов, то такой подход тоже не выдерживает критики: измеренные параметры решетки сравниваются с литературными данными, полученными на кристаллах неизвестного качества. Тем не менее мы провели указанные измерения для кристаллов *L*-Ala. Элементный анализ показал, что в пределах ошибок (несколько процентов) в кристалле содержится только *L*-Ala. Приведенные в табл. 2 параметры решетки орторомбических кристаллов *L*-Ala хорошо согласуются с литературными данными. Как уже отмечалось, полученные результаты не могут указывать на действительное отсутствие капель.

В заключение следует отметить, что в настоящее время неизвестно, с чем в первую очередь связан такой захват капель: с использованной ли технологией выращивания кристаллов или со склонностью кристаллов белковых аминокислот к захвату таких капель, но в представленной работе показано, что наличие капель может приводить к фазовым переходам первого рода, связанным со свойствами раствора, но не со свойствами кристалла.

В целом полученные результаты показывают, что в кристаллах, выращенных из раствора, могут сосуществовать фазовые переходы, обусловленные изменением симметрии кристаллов, и фазовые переходы в каплях раствора, захваченных кристаллом при выращивании. В последнем случае кристалл, если пренебречь возможными тонкими эффектами, выступает просто как место, в котором хранятся капли раствора.

Подводя итоги, можно сделать общий вывод о том, что если в кристаллах, выращенных из водного раствора, наблюдается фазовый переход первого рода при температурах вблизи 250 К, то нужно иметь в виду, что он может быть связан не с кристаллом, а с каплями раствора, захваченного растущим кристаллом. Основным критерием фазового перехода в кристалле, как это хорошо известно, остается изменение его симметрии, которое и нужно определять в эксперименте.

## Список литературы

- [1] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **53**, 1526 (2011).
- [2] Г.В. Гурская. Структура аминокислот. Наука, М. (1956). 159 с. [G.V. Gurskaya. The molecular structure of amino acids. Consultant Bureau, N.Y. (1968). 190 p.]
- [3] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов. ФТТ **48**, 1482 (2006).
- [4] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **53**, 1208 (2011).
- [5] В.М. Егоров, В.В. Леманов. ФТТ **48**, 1838 (2006).