

06
Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства белковых аминокислот и их соединений

© В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: Lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

Рассмотрены белковые аминокислоты и некоторые их соединения. Существует ряд соединений на основе глицина, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Такие свойства отсутствуют в хиральных аминокислотах, но реализуются в некоторых их симметричных изомерах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-00016.

Как известно, существует 20 главных белковых аминокислот, структура которых имеет обычный вид $NH_2-CHR-COOH$ (радикалы R для них представлены в табл. 1).

Эти 20 главных белковых аминокислот принято также называть proteinogenic (standard) amino acids. Симметрия главных белковых аминокислот, за исключением глицина, является хиральной, т.е. описывается энантиоморфными группами симметрии.

Аминокислота глицин ($R = H$, ее кристаллы имеют симметрию C_{2h}) является наиболее симметричной в ряду рассматриваемых аминокислот, и некоторые соединения на ее основе обладают сегнетоэлектрическими свойствами, например триглицинсульфат (TGS) — $Gly_3H_2SO_4$, диглицин нитрат (DGN) — Gly_2HNO_3 , глицинфосфит (GPI) — $GlyH_3PO_3$. Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов этих кристаллов приведены в табл. 2. Кристаллы представляют собой соединения белковых аминокислот (классическая органика) с неорганическим компонентом, и хотя неорганический компонент вносит существенный вклад, целесообразно относить эти соединения к органическим. Отметим, что спонтанная поляризация таких соединений оказывается относительно низкой, часто почти на порядок ниже, чем в $BaTiO_3$.

Главные белковые аминокислоты, за исключением глицина, являются хиральными, т.е. могут существовать в левой и правой модификациях. Симметрия кристаллов белковых аминокислот, кроме глицина, описывается одной из хиральных групп симметрии (11 энантиоморфных групп $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, D_2, D_3, D_4, D_6, T, O$), и все они, за исключением кристаллов групп O , должны обладать пьезоэффектом. Действительно, многие из исследованных кристаллов являются пьезоэлектрически активными (табл. 3). В тех случаях, когда пьезоотклик не наблюдался, это могло быть связано с плохим качеством кристаллов и соответственно с большим затуханием ультразвуковых волн с частотой 10 МГц, которые возбуждались в кристаллах при измерении пьезоэффекта.

С другой стороны, соединения этих кристаллов не являются сегнетоэлектриками из-за низкой симметрии

кристаллов. Действительно, на основе изучения, например, низкосимметричного аланина можно, по-видимому, сделать вывод, что не существует соединений аланина, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. При этом на основе его симметричного изомера —

Таблица 1. Радикалы R белковых аминокислот $NH_2CHR-COOH$ [1]

Аминокислота	Сокращение	Радикал R
Glycine	Gly	H
Alanine	Ala	CH_3
Valine	Val	$CH(CH_3)_2$
Leucine	Leu	$CH_2CH(CH_3)_2$
Isoleucine	Ile	$CHCH_3CH_2CH_3$
Serine	Ser	CH_2OH
Threonine	Thre	$CH(CH_3)OH$
Aspartic acid	Asp	CH_2COO^-
Glutamic acid	Glu	$(CH_2)_2COO^-$
Asparagine	AspN	$(CH_2)CO(NH_2)$
Glutamine	Gln	$(CH_2)_2CO(NH_2)$
Lysine	Lys	$(CH_2)_4NH_3^+$
Arginine	Arg	$(CH_2)_3NHC(NH_2)_2$
Methionine	Met	$(CH_2)_2SCH_3$
Cysteine	CysSH	CH_2SH
Cystine	Cys	$(CH_2)_2S_2CHNH_2COOH$
Phenylalanine	Phe	Ароматический
Tyrosine	Tyr	<<
Tryptophan	Trp	Гетероциклический
Histidine	His	<<

Таблица 2. Температура сегнетоэлектрических фазовых переходов для ряда кристаллов

Кристалл	T_c, K
TGS	322
DGN	206
GPI	224
TSCC	130

Таблица 3. Пьезоэлектрическая активность кристаллов при комнатной температуре (исключение methionine, для которого $T = 200\text{ K}$)

Название	Наши данные [2]	Данные [3]
α -glycine	–	–
Alanine	+	+
Valine	+	+
Leucine	–	+
Isoleucine	–	+
Phenylalanine	–	+
Tyrosine		+
Tryptophan	–	
Serine	–	+
Threonine	+	+
Methionine	+	–
Cysteine		–
Cystine	–	+
Asparagine	+	+
Glutamine		–
Aspartic acid	+	+
Glutamic acid	+	–
Lysine HCl	+	+
Arginine		–
Histidine	+	+

саркозина — сегнетоэлектрические соединения могут быть получены. Пример такого сегнетоэлектрика TSCC ($\text{Sarc}_3\text{CaCl}_2$) приведен в табл. 2. Таким образом, задача обнаружения новых сегнетоэлектриков в этой группе материалов сводится к синтезу соединений нехиральных аминокислот с неорганическими компонентами, обладающими потенциальной сегнетоэлектрической активностью.

Важно при этом еще раз отметить, что глобальная симметрия кристаллов саркозина и аланина одинакова (их точечная группа симметрии D_2), но молекула саркозина более симметрична, чем молекула аланина. Таким образом, часто более важным оказывается не глобальная симметрия кристалла, а симметрия молекул, его составляющих.

Кроме того, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что нехиральные кристаллы, содержащие плоскость симметрии, более склонны к структурным фазовым переходам.

Список литературы

- [1] Г.В. Гурская. Структура аминокислот. Наука, М. (1956). 159 с.
- [2] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **53**, 6, 1126 (2011).
- [3] D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet. Nature **225**, 635 (1970).