БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, 2020, том 46, № 5, с. 557–560

ПИСЬМО РЕДАКТОРУ

УДК 577.15.08

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ТИТАНА НА МАТРИЦАХ ИЗ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. Ю. Н. Шкрыль*, #, А. И. Дегтяренко*, Т. Ю. Горпенченко*, Т. В. Авраменко*, В. П. Булгаков*

**ФГБУН "Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии" Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159*

Поступила в редакцию 28.03.2020 г.
После доработки 30.03.2020 г.
Принята к публикации 31.03.2020 г.

Исследована способность некоторых природных и синтетических полимеров служить в качестве катализатора и темплата для поликонденсации оксида кремния и титана из водорастворимых предшественников тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликата (ТГЭОС) и титан бис(аммоний лактат)дигидроксида (ТБАЛДГ). Каталитический потенциал исследованных полимеров оценивали спектрофотометрическим методом, а размер, форму и элементный состав образующихся структур определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Показано, что альбумин и полиэтиленимин могут применяться для получения частиц SiO_2 и TiO_2 соответственно. Такие гомополимеры как поли-D- и поли-L-лилизин эффективно катализируют синтез как кремниевых, так и титановых нанокомпозитных материалов.

Ключевые слова: диоксид кремния, диоксид титана, нанокомпозит, тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат, титан бис(аммоний лактат)дигидроксид

DOI: 10.31857/S0132342320050218

Наночастицы диоксида кремния и титана применяют в качестве опорных структур для полимерных трансплантов, инертных матриц для катализаторов, в системах контролируемого высвобождения биологически активных молекул, а также в прототипах новейших оптических компонентов биосенсоров [1, 2]. Разнообразные синтетические подходы, используемые для получения кремниевых и титановых нанокомпозитов часто связаны с использованием экстремальных значений температуры, pH, давления и др.

Биоминерализация используется в природе для построения сложных скелетов организмами из двух отдаленных таксонов – диатомеями и губками. Особые белки – силикатеины и силаффины направляют формирование упорядоченных кремниевых структур на нано- и микрометровом масштабе, создавая конструкции, обладающие выдающимися физическими характеристиками [3]. Как сами белки, так и белковые и небелковые полимеры, разработанные на их основе способны катализировать биомиметический синтез нанокомпозитных материалов диоксида кремния и титана в условиях *in vitro* [4–6]. Однако использованию таких специализированных биополимеров в технологическом синтезе биоминералов препятствует их высокая стоимость и сложность получения.

В настоящей работе мы проверили возможность использования относительно недорогих и доступных полимеров природного и синтетического происхождения выступать в качестве катализатора и темплата для поликонденсации диоксида кремния и титана. При этом в качестве предшественников были использованы новые водорастворимые субстраты, тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликата (ТГЭОС) и титан бис(аммоний лактат)дигидроксида (ТБАЛДГ), которые не требуют предвари-

Сокращения: БСА – бычий сывороточный альбумин; ЛПЭИ – линейный полиэтиленимин; МГЛ – миоглобин лошади; ПДЛ – поли-D-лизин; РПЭИ – разветвленный полиэтиленимин; ПЛЛ – поли-L-лизин; ПХ – пероксидаза хрена; ТБАЛДГ – титан бис(аммоний лактат)дигидроксид; ТГЭОС – тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат.

Автор для связи: (тел.: +7 (423) 231-04-10; эл. почта: yn80@mail.ru).

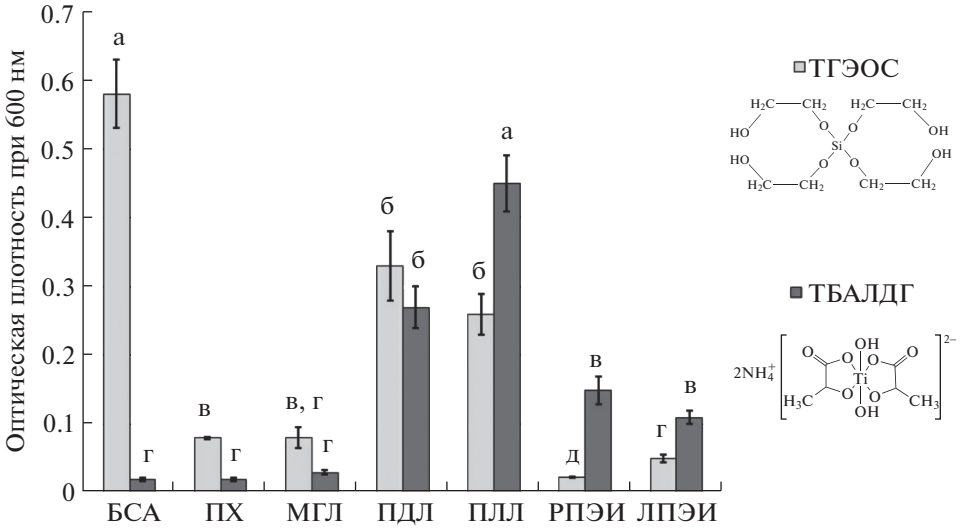

Рис. 1. Сравнение эффективности поликондесации ТГЭОС и ТБАЛДГ под действием природных и синтетических полимеров. Показаны средние значения и стандартные ошибки по результатам трех экспериментов. Разные буквы над столбцами указывают значимые различия средних значений для каждого из предшественников, $P < 0.05$ (однофакторный дисперсионный анализ, критерий Фишера).

тельного гидролиза, отличаются высокой реакционной способностью и биосовместимостью [7, 8]. Поликонденсацию ТГЭОС (ABCR, Германия) и ТБАЛДГ (Sigma, США) в концентрации 10 мМ проводили в фосфатно-солевом буфере (pH 7.4), при комнатной температуре (24°C) в течение 16 часов при постоянном перемешивании в присутствии 10 мг/мл следующих полимеров: бычий сывороточный альбумин (БСА), пероксидаза хрена (ПХ), миоглобин лошади (МГЛ), поли-L- и поли-D-лизин (ПЛЛ и ПДЛ соответственно), разветвленный и линейный полиэтиленимин (РПЭИ и ЛПЭИ соответственно). Первичную оценку эффективности реакции проводили по возрастанию в растворе количества взвешенных частиц, что выражалось в увеличении оптической плотности при 600 нм. Морфологию и состав образованных структур определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа.

Такие полимеры как БСА, ПХ, МГЛ, РПЭИ и ЛПЭИ не проявляли значительной каталитической активности в отношении ТГЭОС (рис. 1). При этом наибольшая эффективность формирования SiO_2 отмечена для БСА, за которым следуют ПДЛ и ПЛЛ, активность которых уменьшалась в 1.8 и 2.2 раза соответственно, по сравнению с БСА (рис. 1). В результате реакции образовались сферические частицы кремнезема, размер которых варьировал от 50 нм (ПДЛ) до 1 мкм (БСА) (рис. 2*а*–2*в*). Все синтетические полимеры были способны индуцировать поликонденсацию ТБАЛДГ, тогда как белковые матрицы оказались неактивны в отношении этого субстрата. Эффективность поликондесации в данном случае убывала в ряду ПЛЛ > > ПДЛ > РПЭИ > ЛПЭИ (рис. 1). Образовавшиеся гибридные полимер-диоксид титановые композиты представлены сферическими структурами от 30 нм (ЛПЭИ) до 200 нм (РПЭИ) (рис. 2*г*–2*е*). ЭДС-спектр показывает присутствие характеристических линий O, а также Si и Ti в соответствующих образцах (рис. 2). Это доказывает, что полученные нанокомпозитные гранулы состоят из оксидов кремния и титана. Присутствуют также пики C – материал подложки и Cr – предварительно нанесенный проводящий слой.

Морфология частиц, описанных в данной работе, имеет значительное сходство с частицами SiO_2 и TiO_2, полученными ранее с использованием биополимеров из губок и диатомей [5, 6, 9]. Такой результат может указывать на наличие универсальных фундаментальных приниципов биоминерализации и возможности их трансляции в инновационные синтетические подходы для производства биомиметических органических и неорганических гибридных материалов. Описанная способность доступных полимеров к поликонденсации оксидов кремния и титана может быть в дальнейшем

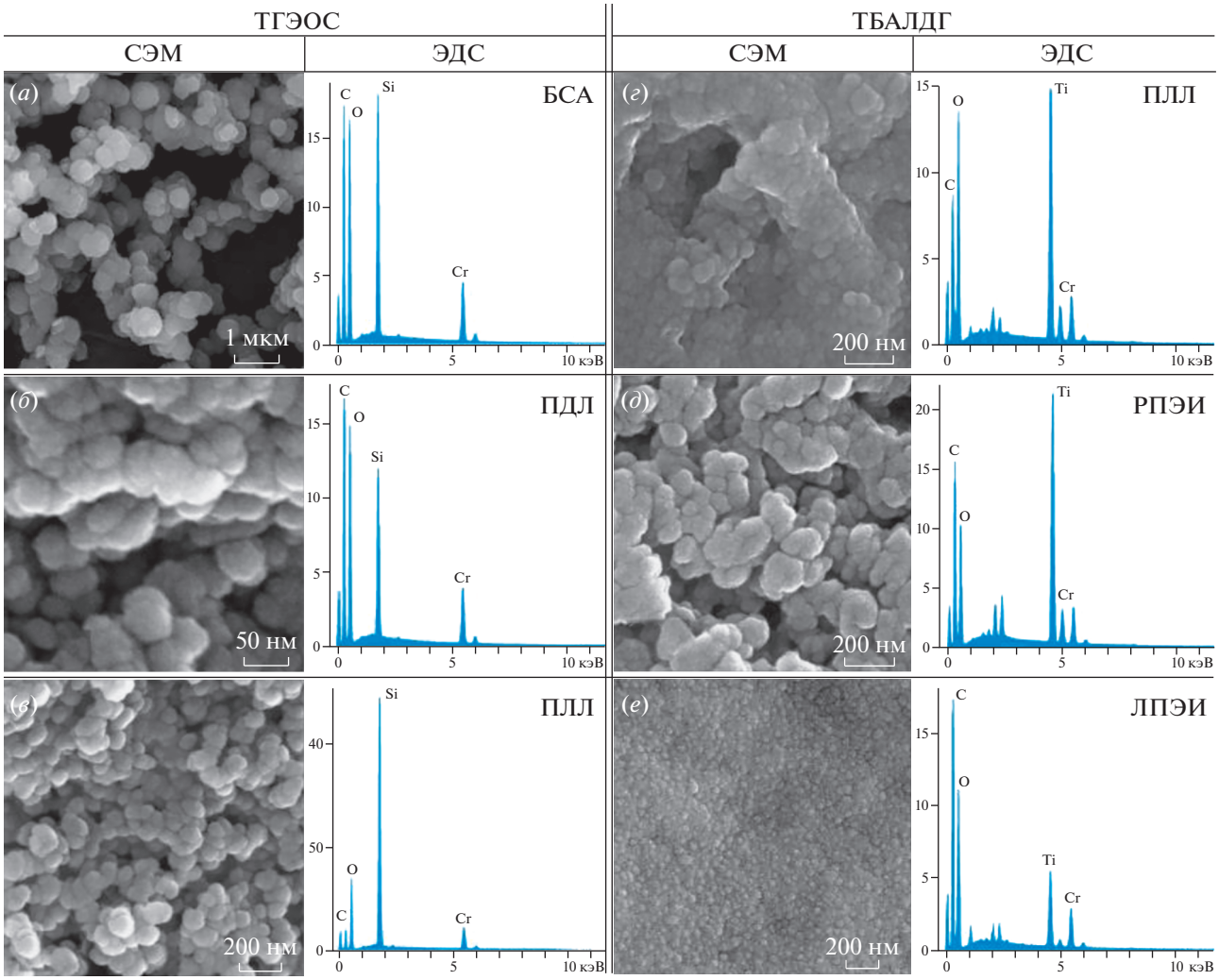

Рис. 2. СЭМ изображение и ЭДС спектр кремниевых и титановых нанокомпозитов, полученных с различными полимерными матрицами.

испробована для получения упорядоченных наноструктур на различных поверхностях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана грантом ДВО РАН 18-3-045. СЭМ выполнена с использованием оборудования ЦКП “Биотехнология и генетическая инженерия” ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей и животных в качестве объектов исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singh P., Srivastava S., Singh S.K.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. P. 4882–4898. https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00464

2. *Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M.* // Energy Procedia. 2019. V. 157. P. 17–29. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159

3. *Aguilar-Camacho J.M., Doonan L., McCormack G.P.* // Mol. Phylogenet. Evol. 2019. V. 131. P. 245–253. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159

4. *Shkryl Y.N., Bulgakov V.P., Veremeichik G.N., Kovalchuk S.N., Kozhemyako V.B., Kamenev D.G., Semiletova I.V., Timofeeva Y.O., Shchipunov Y.A., Kulchin Y.N.* // Bioprocess Biosyst. Eng. 2016. V. 39. P. 53–58. https://doi.org/10.1007/s00449-015-1488-2

5. *Shimizu K., Morse D.E.* // Methods Enzymol. 2018. V. 605. P. 429–455. https://doi.org/10.1016/bs.mie.2018.02.025

6. *Buckle E.L., Roehrich A., Vandermoon B., Drobny G.P.* // Langmuir. 2017. V. 33. P. 10517–10524. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01048
7. *Поварова Н.В., Баранов М.С., Ковальчук С.Н., Семилетова И.В., Лукьянов К.А., Кожемяко В.Б.* // Биоорган. химия. 2015. Т. 41. С. 380–382. [*Povarova N.V., Baranov M.S., Kovalchuk S.N., Semiletova I.V., Lukyanov K.A., Kozhemyako V.B.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2015. V. 41. P. 338–339.] https://doi.org/10.7868/S0132342315030070
8. *Hernández-Gordillo A., Hernández-Arana A., Campero-Celis A., Vera-Robles L.I.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 34559–34566. https://doi.org/10.1039/C9RA05923G
9. *Шкрыль Ю.Н., Семилетова И.В., Непомнящий А.В., Ковальчук С.Н., Веремейчик Г.Н., Авраменко Т.В., Булгаков В.П., Щипунов Ю.А., Вознесенский С.С., Кожемяко В.Б.* // Биоорган. химия. 2018. Т. 44. С. 465–467. [*Shkryl Y.N., Semiletova I.V., Nepomnyaschiy A.V., Kovalchuk S.N., Veremeichik G.N., Avramenko T.V., Bulgakov V.P., Shchipunov Y.A., Voznesenskiy S.S., Kozhemyako V.B.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2018. V. 44. P. 469–471.] https://doi.org/10.1134/S0132342318040188

Polycondensation of Silicon and Titanium Dioxide Precursors on the Natural and Synthetic Polymeric Matrices

Y. N. Shkryl*, #, A. I. Degtyarenko*, T. Y. Gorpenchenko*, T. V. Avramenko*, and V. P. Bulgakov*

#Phone: +7 (423) 231-04-10; e-mail: yn80@mail.ru

**Federal Scientific Centre of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. 100-letia Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia*

In this report we investigated the ability of some natural and synthetic polymers to serve as a catalyst and a template for the polycondensation of silicon and titanium dioxides from their water-soluble precursors – tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicate (THEOS) and titanium bis(ammonium lactato)dihydroxide (TiBALDH). The catalytic potential of the studied polymers was estimated spectrophotometrically, and the size, shape and elemental composition of the resulting structures were determined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). It was shown that albumin and polyethyleneimine can be used to obtain SiO_2 and TiO_2 particles, respectively. Such homopolymers as the poly-D- and poly-L-lysine efficiently catalyze the synthesis of both silicon and titanium nanocomposite materials.

Keywords: silicon dioxide, titanium dioxide, nanocomposite, tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicate, titanium bis(ammonium lactato)dihydroxide