

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА ФТ-801

В.Анненков, д.х.н., Е.Даниловцева, к.х.н.,

Лимнологический институт СО РАН

annenkov@lin.irk.ru

Т.Ежевская, к.т.н., А.Бубликов, НПФ "СИМЕКС",

Институт физики полупроводников СО РАН

tania@simex-ftir.ru

Представлены результаты научных исследований группы химии кремнистых наноструктур ЛИН СО РАН, полученные методом ИК-спектроскопии. Измерения выполнены на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с использованием методик НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), зеркально-диффузного отражения, пропускания (изготовитель оборудования – фирма "СИМЕКС"). Предложены методики определения состава новых синтезированных органических веществ, моделирования процессов биосилификации *in vitro*, а также стабилизации пластика на основе ПВХ путем добавления диатомита.

Группа химии кремнистых наноструктур проводит комплексные работы, включающие идентификацию природных веществ, получение их синтетических аналогов, моделирование биологических процессов *in vitro* и прямые эксперименты с кремнистыми организмами (диатомовые водоросли, губки), направленные на установление молекулярных механизмов их жизнедеятельности. В представленной работе структуры новых материалов исследовали с помощью ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 (рис.1) с набором приставок и приспособлений (рис.2). Диапазон измерений составил $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Полиамины – класс веществ, присутствующих в большинстве живых клеток. Они играют важ-

ную роль в экспрессии генов и ряде ферментативных процессов, имеющих отношение к регуляции клеточного роста [1, 2], причем снижение внутриклеточного содержания полиаминов приводит к торможению роста и гибели клеток. Относительно давно установлен и используется в диагностических целях факт повышения концентрации полиаминов при онкологических заболеваниях [3]. К этому классу относят кадаверин, путресцин, спермидин, спермин и ряд менее распространенных аминов с тремя и четырьмя атомами азота, содержащих мостики из трех или четырех метиленовых групп.

Необычные полиамины обнаружены в кремнистых створках диатомовых водорослей. Диатомеи – это одноклеточные фотосинтетические организмы, заселяющие практически все водоемы и влажные места. Они весьма привлекательны для специалистов из различных областей:

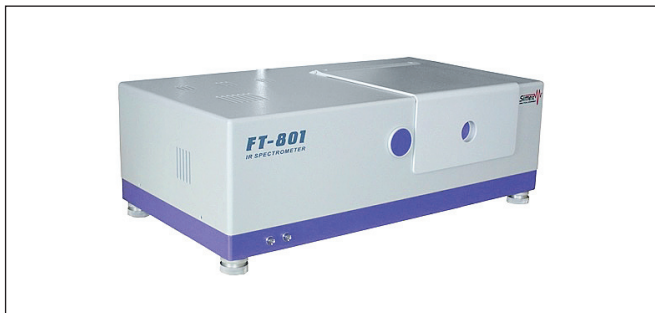


Рис.1. ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 (см. врезку справа)

"классических" и "новых" биологов, биотехнологов, палеонтологов и палеоклиматологов, химиков и нанотехнологов. Диатомеи представляют собой важную часть биосферы, обеспечивая производство более 20% первичного биогенного углерода и соответствующее количество кислорода [4]. Характерной чертой диатомей является экзоскелет, состоящий в основном из диоксида кремния, близкого скорее к плавленому (аморфному) кварцу (по плотности, площади удельной поверхности, механической прочности), чем к кремнезему, получаемому в водной среде. Естественно, живые клетки не могут существовать в закрытой стеклянной капсуле, поэтому экзоскелет (створки) имеет множество субмикронных отверстий, образующих красивые видоспецифичные узоры (рис.3). Механизм образования подобных кремнистых панцирей до сих пор неясен. Одно из достижений последних лет в этой области – обнаружение в биокремнеземе специфических метилированных полипропиламинов [5], роль которых в физиологии диатомей неизвестна. В ЛИН СО РАН разработан метод синтеза подобных соединений [6], позволяющий получать их в количествах, достаточных как для модельных экспериментов, так и для создания новых кремнистых и композитных материалов. Одно из полученных веществ представляло собой олигомерную смесь различных полиаминов, молекулы которых содержат от 6 до 30 аминогрупп. Для установления средней длины олигомерной цепи получены ИК-спектры индивидуальных полиаминов с 2-7 атомами азота (рис.4). Построена калибровочная кривая: зависимость отношения числа концевых N-H-групп к числу метильных групп от отношения их полос поглощения (3290 и 2941 см^{-1} соответственно). Данные для олигомерной смеси соответствуют средней длине олигомеров в 24 аминогруппы. Регистрацию спектров жидких образцов проводили в виде тонкого слоя с помощью ZnSe- и Si-окон.

Основные технические характеристики ФТ-801

(Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU.C.37.007.A № 33974 от 23.12.13)

- тип интерферометра – ДКГ ("Двойной кошачий глаз"), с самокомпенсацией разъюстировок;
- предельные границы по нулевому уровню: $5700 \div 470 \text{ см}^{-1}$ ($1,8 \div 21 \text{ мкм}$), с ZnSe CVD-светоделителем для работы в условиях повышенной влажности;
- фотоприемник – пироэлектрический, с Ge-окном;
- разрешение: 0,5; 1; 2; 4; 8 см^{-1} ;
- отношение сигнал/шум (RMS), не менее 40 000 (в стандартных условиях: за 1 мин, при разрешении 4 см^{-1} в полном диапазоне 2000–2200 см^{-1});
- электроника с USB-интерфейсом, авто-тест для проверки прибора;
- масса фурье-спектрометра без приставок: не более 16 кг;
- габариты: 550×300×200 мм;
- программное обеспечение ZaIR 3.5 (Свидетельство о гос. регистрации № 2009610297 от 11.01.09);
- в состав спектрометра входят: стойка для крепления кювет и держателей и держатель для твердых образцов разной толщины и пленок.

Применение метода НПВО в данном случае было нецелесообразно из-за гидрофильности веществ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОСИЛИФИКАЦИИ IN VITRO

Важная и плохо изученная стадия жизни диатомовых водорослей связана с захватом ими кремниевой кислоты из окружающей среды. Кремниевая кислота присутствует в природных водах в очень малой концентрации (менее 3 мг/л), при этом по химическим свойствам она напоминает воду. В соответствии с одной из гипотез, процесс ассимиляции происходит с помощью специального белка-транспортера, в активном центре которого находится ион цинка, комплексообразование с которым

Принадлежности, приспособления и приставки к ИК-фурье-спектрометру ФТ-801 (рис.2):

1. два набора вкладышей;
2. ручной пресс с пресс-формой для таблеток диаметром 3,5 мм;
3. мини-пресс и вкладыш зеркально-диффузного отражения;
4. вкладыши для приставок МКФ и МКФ-Ю;
5. приставка ПО-15В – угол падения 15°, с верхним расположением образца;
6. фокусирующая приставка МКФ – для работы с прессовками и пастообразными образцами на окнах-подложках из Si и ZnSe;
7. приставка отражения ПО-45Н (видео) – угол падения 45°, с нижним расположением образца и со встроенной видеокамерой для визуализации области исследования;
8. универсальная приставка НПВО-ЗДО – однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения с верхним расположением образца – со встроенной видеокамерой для исследования объектов с размерами от 300 мкм: с ZnSe-элементом или с алмазным элементом для особо твердых и химически активных веществ;
9. приставка МНПВО – многократного нарушенного внутреннего отражения – для исследования жидких, пастообразных, твердых (в т.ч. сыпучих) веществ с ZnSe-призмой и с видеокамерой или Ge-призмой (устойчивой к кислотам и щелочам) и без видеокамеры;
10. фокусирующая приставка МКФ-Ю с юстируемым столиком и горизонтальным расположением образца для регистрации спектров пропускания малых объектов произвольной формы с набором диафрагм-вкладышей 1, 2 и 3 мм.

* Приставки и приспособления, использованные в эксперименте, выделены подчеркиванием.



Рис.2. Принадлежности и приспособления к ИК-фурье-спектрометру ФТ-801 (см. врезку слева)

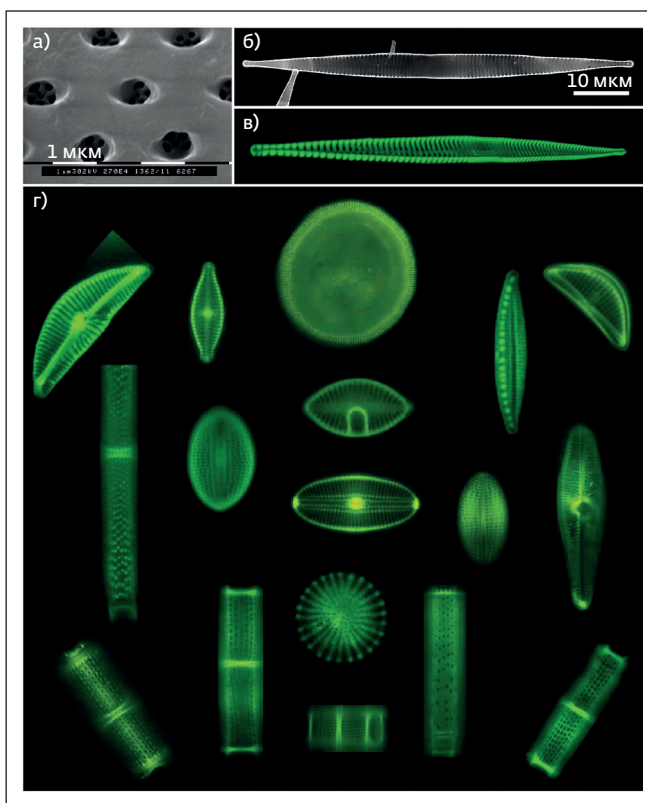


Рис.3. Кремнистые панцири (экзоскелеты) диатомей: поверхность створки *Aulacoseira baicalensis* (масштаб 1 мкм) (а); створка диатомеи *Synedra acus*, электронная микрофотография (масштаб 10 мкм) (б); 3D-изображение, полученное с помощью конфокальной микроскопии после культивирования в присутствии флуоресцентного красителя NBD-N₂ (в); флуоресцентные микрофотографии створок байкальских диатомей, полученных при культивировании в присутствии NBD-N₂ (г)

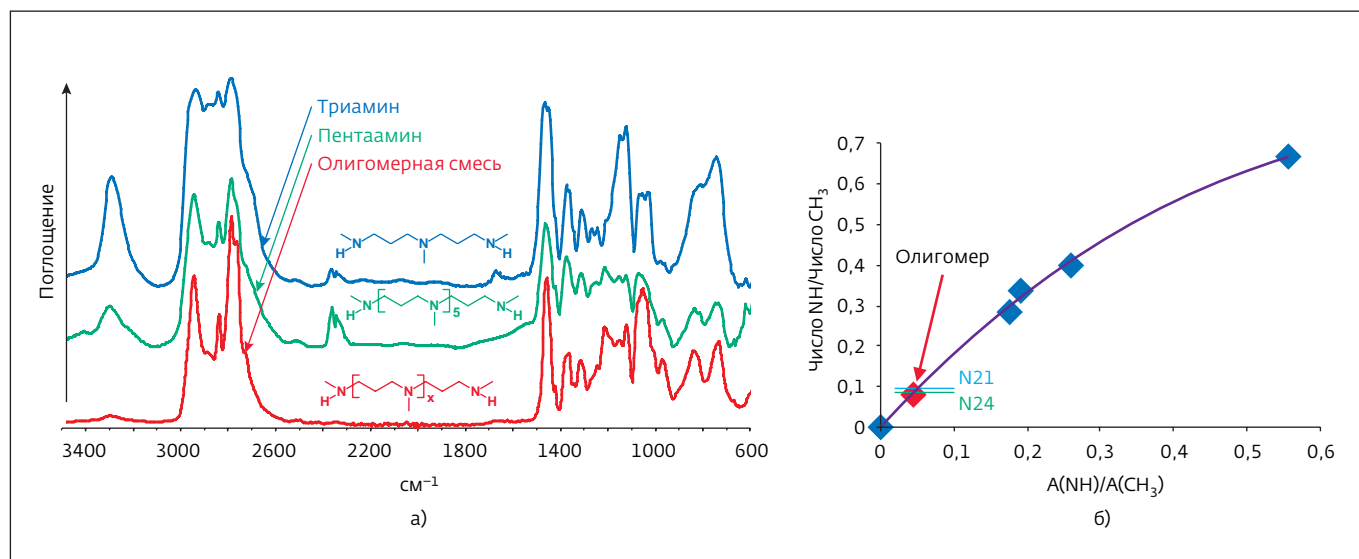


Рис.4. ИК-спектры поглощения короткоцепочечных полипропиламинов и олигомерной смеси (а); калибровочная кривая для расчета средней длины олигомеров (б)

обуславливает распознавание белком молекул кремниевой кислоты и дальнейший ее транспорт внутрь клетки. Для проверки принципиальной возможности захвата кремниевой кислоты из разбавленных растворов цинк-содержащими системами [7] был синтезирован гель на основе сшитого поливиниламина (ПВА, $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)]_n-$) со степенью набухания 19, что соответствует $\approx 5\%$ твердого полимера в геле. После комплексообразования этого геля с ионами цинка получен материал, контакт с которым привел к уменьшению в несколько раз концентрации кремниевой кислоты в разбавленных растворах. Для подтверждения этого факта и установления формы кремниевой кислоты, захваченной цинк-содержащим полимером, гели ПВА изучали с помощью приставки НПВО, используя в качестве стандарта воду. Несмотря на известные сложности получения ИК-спектров в водных системах, удалось получить удовлетворительные данные (рис.5). Оказалось, что захват кремниевой кислоты протекает через образование коротких олигомеров (максимумы в спектре через 24 реакции – 990 и 1125 cm^{-1} , полоса тримера кремниевой кислоты соответствует 602 cm^{-1}). Через 48 часов от начала реакции захвата ИК-спектр комплекса приближается к спектру кремнезема.

Изучение молекулярных механизмов биосилификации вызвало интерес к исследованиям конденсации кремниевой кислоты в присутствии полимерных оснований. Была изучена [8, 9] конденсация $\text{Si}(\text{OH})_4$ под действием поли-1-винилимидазола (ПВИ). При проведении этой работы получены композитные осадки, содержащие ПВИ и кремнезем.

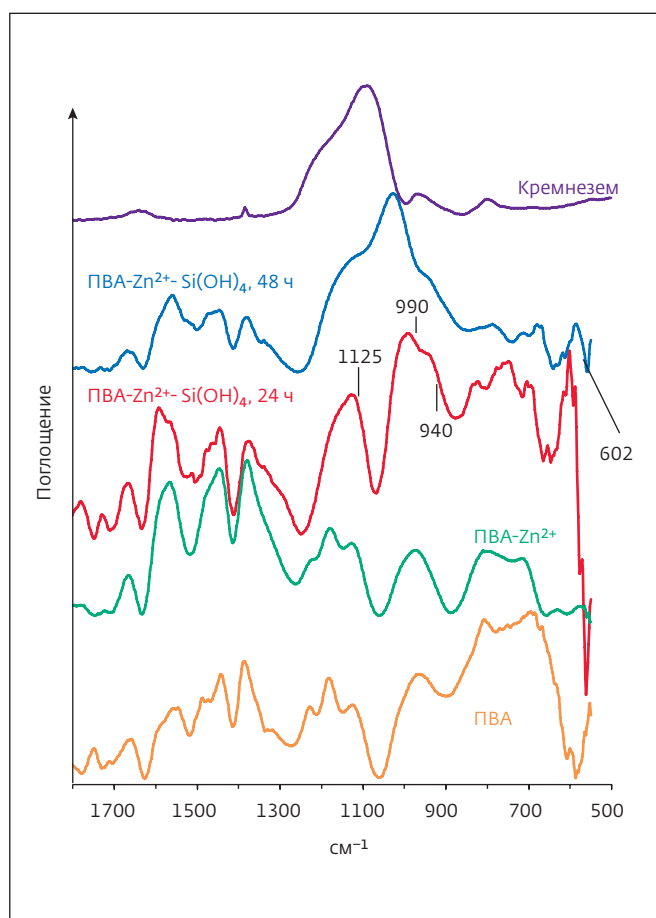


Рис.5. ИК-спектры НПВО геля поливиниламина (ПВА), комплекса ПВА- Zn^{2+} , геля после сорбции кремниевой кислоты и образца кремнезема, полученного осаждением раствора силиката натрия соляной кислотой с последующим изготовлением пробы в виде прессованной таблетки с KBr

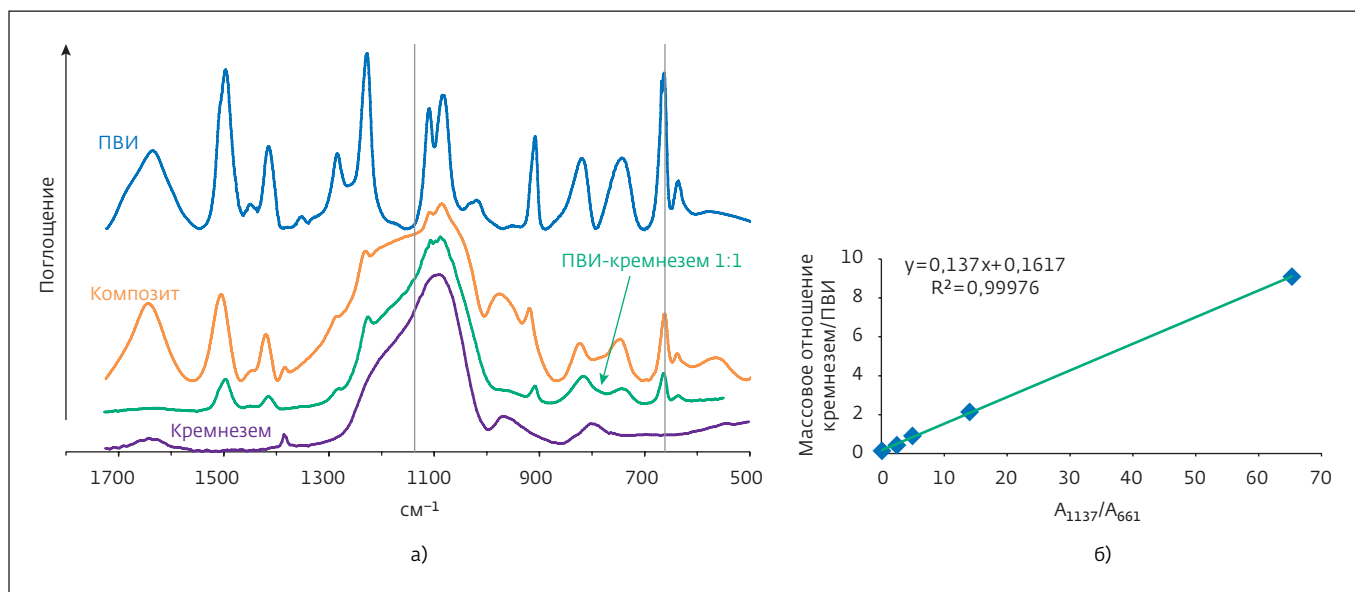


Рис.6. ИК-спектры поглощения ПВИ, кремнезема, композитного осадка, полученного при конденсации кремниевой кислоты в присутствии ПВИ, и калибровочной смеси ПВИ-кремнезем (а); калибровочный график для определения состава композитных осадков (б)

Для определения состава этих осадков использовали метод ИК-спектроскопии (рис.6). В качестве аналитических полос использовали поглощение кремнезема при 1137 см^{-1} и имидазольных звеньев при 661 см^{-1} . Калибровочные смеси готовили путем нанесения расчетного количества раствора ПВИ на навеску кремнезема, высушивания в вакууме и растирания с KBr в агатовой ступке при соотношении калибровочная смесь/KBr=1/10. Полученную

смесь использовали для приготовления таблетки с KBr. Получен линейный калибровочный график (см.рис.6), позволивший определить состав композитных осадков, полученных в различных условиях.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКА ДИАТОМИТОМ [10]

Понижение пожароопасности пластиков – это актуальная задача из-за их широкой распространенности и высокой горючести. Известно, что горение сопровождается выделением токсичных веществ. Группой химии кремнистых наноструктур ЛИН СО РАН установлено, что введение в пластик на основе ПВХ 2–3% диатомита улучшает его механические свойства и снижает пожароопасность, уменьшая максимальную температуру горения и дымообразование. Диатомит – осадочная порода, состоящая, в основном, из кремнистых панцирей отмерших диатомей. Используется как компонент строительных материалов, фильтрующий элемент при производстве вина и пива, входит в состав динамита. Изучение остатка после сгорания наполненного ПВХ (рис.7) с помощью ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 показало, что на поверхности пластика образуется прочная корка из кремнезема (полоса колебаний Si-O-Si при 1100 см^{-1}) и органических веществ (1600 см^{-1} – графитоподобные структуры кокса, 1720 см^{-1} – карбонильные группы пластификатора диоктилфталата). Полученные

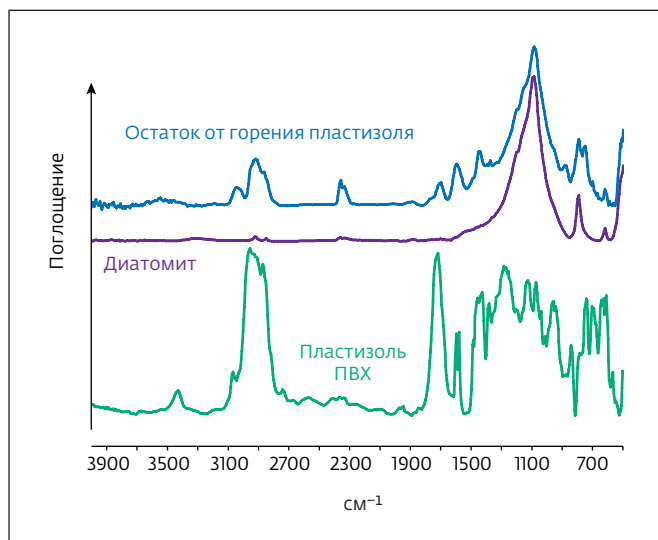


Рис.7. ИК-спектры пропускания тонкого среза пластизоля ПВХ, диатомита и поверхностного слоя остатка от сгорания наполненного диатомитом пластизоля (пробы в виде прессованной таблетки с KBr)

данные позволили понять механизм огнезащитного действия добавок диатомита, заключающийся в образовании на поверхности горячей пластмассы прочного органо-неорганического материала, препятствующего нагреву и горению основной массы материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Академии Наук, проект № VI.50.1.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Seiler N., Delcros J.G., Moulinoux J. P.** Polyamine Transport in Mammalian Cells. An Update. – The International Journal of Biochemistry and Cell Biology, 1996, v.28, №8. p.843–861.
2. **Thomas Th., Thomas T.J.** Polyamine metabolism and cancer. – Journal of Cellular and Molecular Medicine, 2003, v.7, №2. p.113–126.
3. **Бердинских Н.К., Залеток С.П.** Полиамины и опухолевый рост. – Киев: Наук. думка, 1987, с.140.
4. **Treguer P., Nelson D.M., Van Bennekom A.J., DeMaster D.J., Leynaert A., Queguiner B.** The silica balance in the world ocean: a reestimate. – Science, 1995, v.268, p.375–379.
5. **Kröger N., Deutzmann R., Bergsdorf C., Sumper M.** Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology. – Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), 2000, v.97, p.14133–14138.
6. **Annenkov V.V., Zelinskiy S.N., Danilovtseva E.N., Perry C.C.** Synthesis of biomimetic polyamines. – ARKIVOC XIII, 2009, p.116–130.
7. **Danilovtseva E., Aseyev V., Karesoja M., Annenkov V.** Sorption of Silicic Acid from Non-Saturated Aqueous Solution by a Complex of Zinc Ions with Poly(vinylamine). – European Polymer Journal, 2009, v.45, p. 1391–1396.
8. **Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Filina E.A., Likhoshway E.V.** Interaction of Silicic Acid with Poly(1-vinylimidazole). – Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, v.44, p.820–827.
9. **Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Likhoshway E.V., Patwardhan S.V., Perry C.C.** Controlled Stabilisation of Silicic Acid below pH 9 Using Poly(1-vinylimidazole). – Journal of Materials Chemistry, 2008, v.18, p.553–559.
10. **Шеков А.А., Егоров А.Н., Анненков В.В.** Влияние диатомита на процессы горения поливинилхлоридных пластизолов. – Высокомолекулярные соединения, 2007 А, т.49, с.1072–1079.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



ФУРЬЕ-КР И ФУРЬЕ-ИК СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ

Купцов А.Х., Жижин Г.Н.

М.: Техносфера, 2013 — 696 с.
ISBN 978-5-94836-360-8

Цена: 2200 руб.

Книга содержит расширенную уникальную коллекцию комплементарных колебательных спектров 611 полимеров (органические, биоорганические, элемент-органические и неорганические), ряда мономеров и сопутствующих веществ. Впервые в мировой литературе данная коллекция из 500 спектров КРС (комбинационного рассеяния света), усиленных комплементарными (инфракрасными) ИК-спектрами, увидела свет в 1998 году в "Эльзевир Сайенс". Спектры КРС- и ИК-поглощения взаимно дополняют друг друга: в первых дают вклад преимущественно симметричные неполярные связи макромолекул, во вторых – полярные. Каждый из спектров в отдельности дает информацию, позволяющую идентифицировать индивидуальные полимеры, получать информацию о нативной структуре и составе материала. Но только совместное применение методов дает синергический эффект в понимании особенностей их пространственной структуры и локальных точечных групп симметрии.

В заглавии книги они названы Фурье-спектрами потому, что и те и другие получены на Фурье-спектрометрах. Для обоих спектров созданы условия равноточной регистрации на одних и тех же образцах, на аппаратуре одной лаборатории в цифровой форме. Справочник по существу является базой данных, поиск нужной информации в которой облегчают имеющиеся четыре указателя, предложенная классификация полимеров, а также связь с другими базами через CAS-нумерацию. Графическим и табличным данным предшествует вводный раздел, объясняющий физическую природу комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, корреляцию "спектр-структура", лежащую в основе многочисленных успешных применений оптической колебательной спектроскопии. Там же приведены условия приготовления образцов, данные экспериментов и многочисленные (77) ссылки на оригинальные работы по Фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света полимерами и на справочные издания, недостатки которых (преобладающее присутствие спектров ИК-поглощения, без спектров КРС) исправляются этим справочником. Для ученых химического, нефтехимического, физического, биохимического и биофизического профиля, для сотрудников промышленных лабораторий и производств полимерных изделий, пленок, волокон и композитов.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319 Москва, а/я 594; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru