

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПЕПТИДОВ

Ефимов А.А.* , Киселев О.И. , Морозов Н.Ф.***

** Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*** ГУ НИИ группа РАМН, Санкт-Петербург, Россия*

aaefimov@mail.ru

Одной из главных особенностей современного наукоемкого производства является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, электрофизических, оптических и других свойств, способностями выполнять какие-либо функции (функциональные материалы) и/или активно реагировать на изменения внешних условий или внешние воздействия (интеллектуальные материалы) [1]. Подобные уникальные сочетания характеристик и свойств материалов часто достигаются за счет наличия у вещества естественно или искусственно упорядоченной или неупорядоченной системы базовых элементов нанометровых характерных размеров – его наноструктурирования. Наноструктурированные полимерные материалы являются наиболее перспективными в этом смысле, сочетая широкие возможности наноструктурирования и разнообразие свойств полимеров [2].

Существенным препятствием на пути более широкого применения наноструктурированных полимерных материалов являются объективные недостатки многих из использующихся в настоящее время принципов и технологий наноструктурирования и наноструктурной полимеризации: недостаточная эффективность и малый выход продукта; трудно контролируемый состав молекул и агрегатов, из которых синтезируются наноразмерные объекты; многостадийность процессов и др. Наилучшим выходом является использование разнообразных процессов самосборки, позволяющих реакциям идти управляемым образом с непрерывным исправлением ошибок. При этом типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а сам процесс не включает в себя разрушение и перестройку прочных ковалентных связей [3]. Полипептиды давно и успешно используются природными биологическими системами для формирования в процессе самосборки структурных компонентов нанометрового масштаба, например, микротрубочек и микрофиламентов. Эти структуры и другие компоненты клетки стабилизированы за счет нековалентных контактов: электростатических взаимодействий, водородных и гидрофобных связей. Способность белков и пептидов формировать морфологически совершенные и функционально сложные структуры, обладающие регулярностью химического рельефа и способностью к контролируемому комплексообразованию, обуславливает их привлекательность как материала для формирования наноструктурной компоненты гибридных функциональных полимерных материалов.

Использование биологических объектов и принципов функционирования для организации вещества на молекулярном уровне – биомиметика – является актуальным и интенсивно развивающимся направлением в нанотехнологии [4]. Это обусловлено преимуществами процесса самосборки как основного механизма организации и реорганизации биологических объектов, а также способностью биологических структур к распознаванию на молекулярном уровне, что делает их

идеальными элементами для построения вещества по принципу «снизу-вверх». Полипептиды как природные биополимеры, образующие в процессе самоорганизации устойчивые к внешним воздействиям упорядоченные супрамолекулярные наноструктуры (в том числе фибриллы и пептидные нанотрубки), являются перспективными объектами для биомиметических технологий по ряду причин. Во-первых, белковые и пептидные фибриллы с точки зрения их применения в нанотехнологии обладают рядом уникальных свойств [5]. Так, например, фибриллы инсулина обладают прочностью стали и гибкостью шёлка [6]. Существуют данные относительно уникальных электрических свойств пептидных фибрилл с нанесенными на них металлическими нанокластерами, а пептидные нанотрубки уже относительно давно используются для формирования металлических нанопроволок [7]. Во-вторых, большое разнообразие естественных и синтетических белков и пептидов позволяет проводить отбор подходящих объектов для различных задач. Наконец, возможность управления процессами самоорганизации белковых и пептидных наноструктур как с помощью подбора условий (температуры, pH среды и т.п.), так и с помощью внешних воздействий (электрического поля) позволяет регулировать параметры получаемых структур.

Использование упорядоченных массивов белковых и пептидных наноструктур в качестве армирующей фазы композитных и гибридных полимерных материалов перспективно не только в силу собственных механических свойств каркаса, но также из-за возможности осуществления обратимых конформационных переходов элементов каркаса при экстремальных нагрузках, что позволяет композиту адаптивно менять свои механические свойства в зависимости от режима функционирования, в полном соответствии с определением интеллектуального материала. Упорядоченность и возможность контроля параметров структуры обуславливают возможность создания материала с заранее заданными механическими характеристиками (в том числе, анизотропными), что необходимо, например, для обеспечения механической совместности биокompозитов с окружающими тканями организма (см. рис.1). Это особенно важно при протезировании костной ткани, когда различие в упругости имплантата и прилегающих тканей может привести к его быстрой утрате вследствие резорбции находящегося с ним в контакте костного вещества. Армирование упорядоченными пептидными волокнами гидроксиапатита (ГАП), биосовместимого и биodeградируемого материала с оптимальной пористостью, но очень низкой механической прочностью, позволит соответствующему композитному материалу максимально приблизиться к костной ткани по своим свойствам.

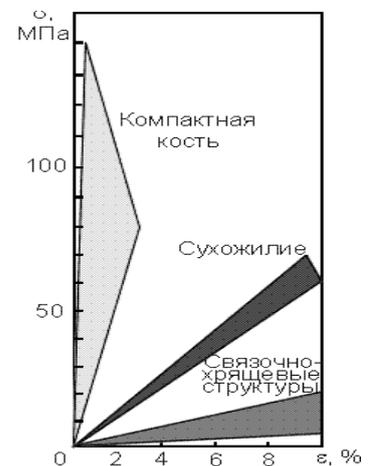


Рис.1. Механические свойства тканей организма.

Актуальным направлением в биомиметических технологиях является имитация и использование природных механизмов, обеспечивающих на нанометровом масштабном уровне эффективное функционирование природных объектов. Характерным и важным примером является создание материалов с повышенной адгезией, имитирующих природные материалы, обладающие, в силу специфического строения, способностью удерживать вес до 1 килограмма на квадратный сантиметр. Как правило, подобные материалы состоят из массива

ориентированных кератиновых волосков размерами порядка сотен нанометров. При этом притяжение на влажных поверхностях обеспечивают капиллярные силы, а на сухих – силы Ван-дер-Ваальса. Каждый волосок связывается с поверхностью с силой в 10^{-7} Н., из-за высокой плотности размещения и хорошей ориентированности волосков сила связи значительно увеличивается. При создании искусственного материала с подобными свойствами оказывается необходимым обеспечить не только достаточную плотность расположения волосков, но и их ориентированность, а также достаточную гибкость. Использование для этих целей белковых и пептидных фибрилл – гидрофобных материалов с подходящими свойствами – может позволить достичь показателей адгезии, сравнимых или превышающих природные. Модификации материала нановолокон, позволяющие обеспечить чувствительность ориентации волосков к определенным химическим или электрическим воздействиям, могут обеспечить специфичность адгезии и возможность управления её силой.

Миниатюризация элементной базы современной электроники и переход к наноэлектронике требуют развития новых методов создания миниатюрных электронных устройств, обеспечивающих контроль пространственного расположения микроскопических деталей, возможность параллельной самосборки многих электронных компонентов в одном устройстве и возможность вносить поправки в конструкцию элементов. Использование для этого биологических систем обладает всеми этими преимуществами. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание нанопроводников из пептидных нановолокон с осажденными на них нанокластерами металла. Регулярность химического рельефа фибриллярного агрегата обеспечивает регулярное расположение металлических частиц, что положительно сказывается на электрических свойствах нановолокна. При этом упорядочение и контроль пространственных параметров белковых и пептидных наноструктур необходимы для обеспечения функциональности получаемых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы», контракт № 02.513.11.3231).

1. К. Уорден. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. М.: Техносфера, 2006.
2. С.Н. Чвалун. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7.
3. N.C. Seeman, A.M. Belcher. Emulating biology: Building nanostructures from the bottom up // PNAS. 2002. Vol. 99. P. 6451-6455.
4. E.J. Lerner. Biomimetic Nanotechnology // The Industrial Physicist. 2004. Vol.10. P. 16-19.
5. Kiselev O.I. From carbon nanotechnology to bionanotechnology: Protein and peptide nanofibrils and nanowires // Carbon Nanotechnology / Ed. L. Dai. Elsevier, 2006. P. 701-721.
6. J.F. Smith, T.P.J. Knowles, C.M. Dobson, C.E. MacPhee, M.E. Welland. Characterization of the nanoscale properties of individual amyloid fibrils // PNAS, 2006. Vol. 103. P. 15806-15811.
7. M. Reches, E. Gazit. Casting Metal Nanowires Within Discrete Self Assembled Peptide Nanotubes // Science. 2003. Vol. 300. P. 625-627.