

**НАСЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАТИНА
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКОН ШЕРСТИ В КАЧЕСТВЕ БИОТЕМПЛАТА**

М.Ф. Бутман¹, Н.Л. Овчинников¹, Н.М. Виноградов¹, Н.Е. Гордина¹, В.К. Иванов²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, nikitavinogradov123@mail.ru, gordinane@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Ленинский просп., 31, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: van@igic.ras.ru

В работе обсуждается экспериментальный результат, связанный с вероятным наследованием вторичной структуры полипептидной цепи кератина шерсти, использовавшейся в качестве биотемплата, диоксидом титана как результат топохимической реакции и зародышеобразования в процессе кристаллизации в гидротермальных условиях при насыщении волокон овечьей шерсти раствором, содержащим гидроксокомплексы титана. Образцы нативной шерсти, гибридного материала шерсть-TiO₂ и кристаллических порошков TiO₂ охарактеризованы методами дифракции рентгеновского излучения, ИК-спектроскопии, термического анализа (ДСК и ТГ), сканирующей электронной микроскопии. В рентгеновских исследованиях обнаружено, что характерные для вторичной структуры шерсти (содержащей α-спиральные и β-складчатые конфигурации кератина) диффузные гало при 2θ = 8.7° и 19.6° сохраняются как для гидротермально пропитанной шерсти, так и после ее отжига при 600 °С и 800 °С, но со смещением в сторону меньших углов 2θ = 6.3° и 13.2°. Это указывает на растяжение кератиновых волокон в процессе гидротермальной обработки, с одной стороны, и свидетельствует о том, что домены вторичной структуры биотемплата сохраняются и в отожженных образцах, представляющих смесь хорошо закристаллизованных фаз анатаза и рутила, с другой стороны. Интерпретация данного эффекта основана на предположении о том, что центры кристаллизации TiO₂ располагаются по ходу витков α-спирали или складок β-структуры и их пространственное расположение является в определенном смысле репликой данных структур, а зародышеобразование обусловлено взаимодействием мономерных форм гидроксокомплексов титана с карбонильными и карбоксильными группами полипептидной цепи с дальнейшим ростом кристаллитов анатаза и рутила по реакциям оляции/оксоляции в гидротермальных условиях.

Ключевые слова: биотемплат, шерсть, кератин, вторичная структура, гидротермальный синтез, диоксид титана

**INHERITANCE OF THE SECONDARY STRUCTURE OF KERATIN DURING
CRYSTALLIZATION OF TITANIUM DIOXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS
USING WOOL FIBERS AS A BIOTEMPLATE**

M.F. Butman¹, N.L. Ovchinnikov¹, N.M. Vinogradov¹, N.E. Gordina¹, V.K. Ivanov²

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave.7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, nikitavinogradov123@mail.ru, gordinane@mail.ru

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii 31, Moscow, Russian Federation, 119071

E-mail: van@igic.ras.ru

The paper discusses an experimental result associated with the probable inheritance of the secondary structure of the polypeptide chain of wool keratin used as a biotemplate by titanium oxide as a result of a topochemical reaction and crystal nucleation during crystallization under hydrothermal conditions when sheep wool fibers are impregnated with a solution containing titanium hydroxocomplexes. Samples of native wool, wool-TiO₂ hybrid material and TiO₂ crystalline powders were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analysis (DSC and TG), and scanning electron microscopy. X-ray studies revealed that diffuse halos characteristic of the secondary structure of wool (containing α -spiral and β -folded keratin configurations) at $2\theta = 8.7^\circ$ and 19.6° are preserved both for hydrothermally impregnated wool and after its annealing at 600°C and 800°C , but with a shift towards smaller angles of $2\theta = 6.3^\circ$ and 13.2° . This indicates the stretching of keratin fibers during hydrothermal impregnation, on the one hand, and indicates that the crystallinity domains of the secondary structure of the biotemplate are preserved in annealed samples representing a mixture of well-crystallized phases of anatase and rutile, on the other hand. The interpretation of this effect is based on the assumption that the centers of TiO₂ crystallization are located along the turns of the α -helix or folds of the β -structure and their spatial arrangement is in a certain sense a replica of these structures, and nucleation is due to the interaction of monomeric forms of titanium hydroxocomplexes with carbonyl and carboxyl groups of the polypeptide chain with further growth of anatase and rutile crystallites by reactions of olation/oxolation under hydrothermal conditions.

Key words: biotemplate, wool, keratin, secondary structure, hydrothermal synthesis, titanium dioxide

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Иванов В.К. Наследование вторичной структуры кератина при кристаллизации диоксида титана в гидротермальных условиях с использованием волокон шерсти в качестве биотемплата. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 36–44. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.5.

For citation:

Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Gordina N.E., Ivanov V.K. Inheritance of the secondary structure of keratin during crystallization of titanium dioxide under hydrothermal conditions using wool fibers as a biotemplate. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 36–44. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.5.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных методов получения функциональных неорганических материалов темплатный метод является одним из наиболее привлекательных, так как не требует больших энергетических затрат и сложного технологического оборудования, обладает достаточной вариативностью в отношении выбора темплатов и прекурсоров различной природы, а также условий проведения синтеза [1, 2]. Применение темплатов для формирования оксидных материалов с определенными текстурными свойствами [3] позволяет успешно контролировать и регулировать образование упорядоченной пористой структуры, развитой поверхности и морфологии, целевого фазового состава и др. Большое распространение этот метод получил при получении волокнистых керамических материалов [4, 5]. В этом случае производят пропитку полимерных волокон искусственного или природного происхождения [6] растворами неорганических солей с дальнейшей термической обработкой с це-

лью удаления темплата и формирования оксидной фазы, наследующей его структурно-морфологические характеристики.

Одно из перспективных направлений темплатного синтеза TiO₂ связано с использованием биомиметических принципов [7], когда ставится задача получения целевого материала со сложной иерархической структурой, свойственной темплатам биологического происхождения. Данный подход был успешно использован нами при гидротермальной пропитке волокон целлюлозы [8] и льна [9, 10] раствором, содержащим полигидроксокомплексы титана. Преимущество данной методики, когда в качестве прекурсора используется истинный раствор поликатионов титана, по сравнению с использованием коллоидных растворов заключается в более эффективной пропитке биотемплата и первичной кристаллизации, активированной в гидротермальных условиях [11]. Это, в свою очередь, позволяет при последующей высокотемпературной обработке преобразовать пропитанный темплат в биоморфный оксид титана с наноразмерной структурой.

Дальнейшее развитие данного подхода может быть реализовано благодаря переходу от растительных волокон к волокнам животного происхождения, в частности, шерсти. Свойства волокон шерсти уникальны и определяются их строением, внутренней структурой, поверхностными и объемными характеристиками материала в целом [12–17]. В частности, применительно к использованию шерсти как темплата, можно отметить такие важные свойства как: высокая прочность, устойчивость к химическим воздействиям, влагопроницаемость, пористость [12], - которые обусловлены чрезвычайно сложной структурой шерсти с иерархическим многообразием нано- и микроструктур, образованных многослойной кутикулой и кортексом, а также химическим составом кератиновых белков [18]. Перспективность использования шерстяных волокон в качестве биотемплата обусловлена тем, что взаимодействие гидролизованных ионов металлов с шерстью носит характер хемосорбции благодаря образованию химических связей с анионогенными R-группами (прежде всего, карбоксильными), входящими в состав белковых структур кератина [19–21]. Ранее использование в качестве биотемплата шерсти, а также экстрагированных из волокон шерсти орто- и паракортикальных клеток для получения нанокристаллического оксида титана гидротермальным методом было проведено, насколько нам известно, только научной группой Жанга [22–24] с использованием в качестве прекурсора коллоидных растворов, содержащих наночастицы TiO_2 .

Целью настоящей работы являлось получение биоморфных частиц оксида титана посредством пропитки в гидротермальных условиях волокон овечьей шерсти раствором, содержащим гидрокомплексы титана, и последующего отжига для удаления темплата. В данной статье обсуждается очень интересный результат, связанный с вероятным наследованием вторичной структуры полипептидной цепи кератина оксидом титана как следствие топохимической реакции и зародышеобразования в процессе кристаллизации в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биотемплата использовалась промытая неотбеленная шерстяная ровница со средним диаметром 18 мкм. Микроскопическое изображение отдельного волокна представлено на рис. 1 с характерным видом чешуйчатого покрытия кутикулы.

Растворы прекурсоров готовили гидролизом TiCl_4 (Sigma Aldrich) при комнатной температуре по ранее описанной методике [25]. С этой целью первоначально по каплям добавляли TiCl_4 к 6М раствору HCl до получения раствора с концентрацией по Ti^{4+} 4.92 М (при более высокой концентрации образуется золь). Полученный высококонцентрированный раствор медленно разбавляли деионизованной водой при непрерывном перемешивании до получения раствора с концентрацией по Ti^{4+} 0,56 М [7, 8]. Для созревания полигидрокомплексов раствор прекурсора перед использованием выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч.

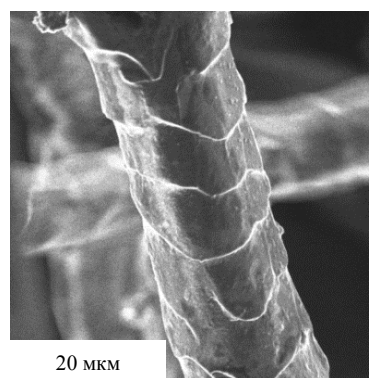


Рис. 1. СЭМ изображение волокон исходной шерсти

Пропитку биотемплата (вес 3.0 г) раствором прекурсора (объем 110 мл) проводили в реакторе высокого давления с фторопластовым стаканом в течение 1 ч при температуре 115 °С и давлении 170 кПа. После обработки автоклав охлаждали на воздухе до комнатной температуры. По завершении процедуры пропитки образцы извлекали из раствора прекурсора, центрифугировали при угловой скорости 1500 мин^{-1} , а затем высушивали в сушильном шкафу при 95 °С до достижения постоянной массы. Отжиг пропитанных волокон проводили в электропечи при температурах 600 °С и 800 °С в течение 3 ч и 1 ч, соответственно.

Микроскопическое исследование волокон шерсти проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH (TESCAN, Чехия). Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI POWDIX 600 (ЛИНЕВ АДАНИ, Беларусь) с использованием CuK_α излучения. Термоаналитические измерения (ДСК и ТГ) выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. ИК спектры шерсти до

и после пропитки снимали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP (Nicolet Instrument Corporation, США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} (разрешение 4 см^{-1} , усреднение 64 сканирований).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик полипептидной цепи является способность спонтанно укладываться в сложные трехмерные структуры. Под ее вторичной структурой, представления о которой были введены Полингом (Нобелевская премия 1951 г.), понимают участки цепи с упорядоченной конформацией, стабилизированной водородными связями между пептидными фрагментами. Для кератина шерсти, который относится к фибриллярным белкам, возможны и, как правило, сосуществуют, два типа вторичной структуры: α -спирали (все однотипные атомы лежат на одной винтовой линии) и β -складчатые листы (плоскости пептидных фрагментов расположены в пространстве подобно равномерным складкам листа бумаги). Согласно модели Полинга для идеальной α -спирали на один виток α -спирали приходится 3,6 аминокислотных остатка, а шаг спирали равен 5,4 Å; заместители при α -углеродном атоме ориентированы в направлении от центральной оси α -спирали. Эта структура стабилизируется направленными вдоль центральной оси спирали водородными связями между группами N-H и O=C.

Для непосредственного экспериментального выявления существующей вторичной структуры используется дифракция рентгеновского излучения. Для волокон шерсти было проведено достаточно много измерений [13, 21, 26–31] как с дифференциацией экваториального и меридионального рассеяния на волокнах, так и при использовании измельченных образцов в спрессованных таблетках, обеспечивающих в той или иной степени сферическую симметрию рассеяния. Рентгеновские дифрактограммы, отражающие надмолекулярную структуру шерсти, состоят из двух широких пиков (диффузных гало) при значениях 2θ , равных приблизительно 8.7° и 19.6° , соответствующих характеристическим параметрам 10.0 и 4.7 Å. Первый рефлекс приписывается преимущественно β -складчатой структуре, второй - α -спиралям, хотя в действительности существует некоторая супер-

позиция экваториальных и меридиональных отражений двух структур [27].

Зарегистрированная в настоящей работе дифрактограмма исходной шерсти приведена на рис. 2-1. Она идентична ранее полученным. Наблюдаются два широких рефлекса при значениях $2\theta = 8.7^\circ$ и 19.6° . На рис. 2-2 показана дифрактограмма шерсти после пропитки раствором, содержащим гидроксокомплексы титана, и обработки в гидротермальных условиях, из которой следуют два важных наблюдения. Во-первых, первичная кристаллизация TiO_2 на волокнах биотемплата уже завершилась непосредственно в автоклаве. Идентифицируются интенсивные пики анатаза и рутила, имеющие достаточно широкую форму, и, соответственно, свидетельствующие о сравнительно невысокой степени кристалличности¹. Во-вторых, на дифрактограмме сохраняются два диффузных гало, как и для исходной шерсти. Однако эти рефлексы оказываются смещенными в сторону существенно меньших углов $2\theta = 6.3^\circ$ и 13.2° , что говорит об увеличении характеристических размеров примерно в 1.4–1.5 раза по сравнению с нативным волокном.

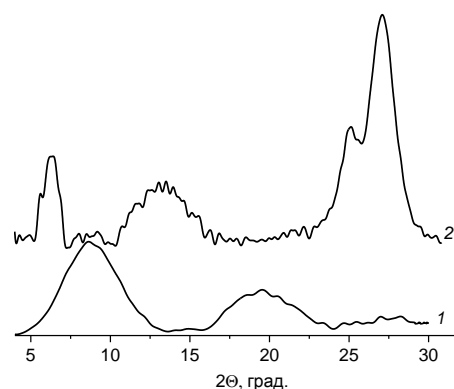


Рис. 2. Дифрактограммы волокон шерсти до (1) и после (2) гидротермальной пропитки полигидроксокомплексами титана

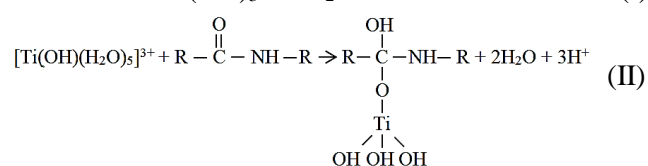
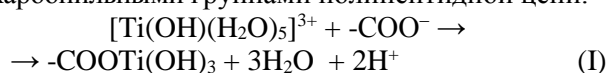
С момента пионерского изучения волокон шерсти с помощью рентгеновского излучения [32] известно, что шерсть, являясь эластичным материалом, может выдерживать в паровлаженном состоянии удлинение до 100% без разрыва волокон. Для шерстяного волокна к числу легкообратимых изменений относится разрыв/образование водородных связей и α - β переход полипептидных цепей фибриллярной структуры, что, в частности,

этих фаз при более высоких значениях 2θ также были зарегистрированы.

¹ Отметим, что с целью наглядности на рис. 2-2 и далее на рис. 6 приводятся лишь интенсивные рефлексы анатаза и рутила, регистрируемые при наименьших значениях 2θ . Все остальные характеристические рефлексы

позволяет использовать кератин как эластичный материал с памятью формы [33]. При растяжении волокон шерсти вода встраивается между белковыми молекулами, образуя дополнительные водородные связи и тем самым фиксируя деформацию спирали, а также способствуя ее обратимому переходу в β -складчатую структуру [13]. Близкие по физико-химической природе явления возможны и в случае взаимодействия кератина с гидроксокомплексами титана.

В качестве наиболее вероятных положений α - и β -структур кератина шерсти для присоединения ионов титана можно рассматривать боковые карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) [34] и карбонильные группы ($-\text{C}=\text{O}$) [35] углеродной цепи полипептида. В частности, первой стадией химического взаимодействия при пропитке шерсти раствором гидроксокомплексов титана может выступить реакция простейших мономерных гидролизованых форм титана $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ [36] с карбоксильными и карбонильными группами полипептидной цепи:



Присоединенные гидроксокомплексы титана будут, во-первых, располагаться по ходу витков α -спирали или складок β -структуры, и их пространственное расположение будет в определенном смысле являться репликой α - и β -структур. Во-вторых, они будут являться центрами зародышеобразования при росте нанокристаллов анатаза и рутила по реакциям оляци/оксоляци в гидротермальных условиях [32]. Согласно такому гипотетическому механизму кристаллизации реакцию присоединения гидроксокомплексов титана к полипептидной цепи кератина можно отнести к классу топохимических реакций, позволяющих наследовать структуру одного из реагентов. При оценке наибольшего соответствия реакций (I) и (II) данному механизму, предпочтение следует отдать реакции (II), так как число карбонильных групп на единичный фрагмент α - или β -конформаций превышает число карбоксильных групп, а R-группы остатков аминокислот направлены к внешней стороне спиралевидной структуры кератина [13].

Вполне очевидно, что присоединенные гидроксокомплексы титана, имеющие существенные размеры, создают избыточное стерическое напря-

жение во вторичной структуре белка, которое может быть снято посредством некоторого растяжения α -спирали и β -складчатой структуры с учетом их высокой эластичности. Такое предположение позволяет объяснить смещение диффузных гало в сторону меньших углов.

Дополнительное свидетельство трансформации $\alpha \rightarrow \beta$ конформаций можно получить из ИК-спектров, которые также содержат информацию о вторичной структуре белков в диапазонах амид I ($1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) и амид II ($1560\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), хотя их интерпретация сильно осложнена перекрыванием полос элементов вторичной структуры [37]. Результаты ИК-спектроскопии исходной шерсти и гибридного материала шерсть- TiO_2 после гидротермальной пропитки представлены на рис. 3.



Рис. 3. ИК-спектры волокон шерсти до (1) и после (2) гидротермальной пропитки полигидроксокомплексами титана

Из рисунка видно, что профили основных полос исходной шерсти (рис. 3-1) представляют собой характеристический спектр кератина [38, 39], основными полосами которого являются: 1) широкая интенсивная полоса в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ – результат наложения полос валентных колебаний групп O-H и N-H; 2) полоса поглощения валентных колебаний ($\text{C}=\text{O}$)-связи с максимумом вблизи 1630 см^{-1} (амид I), 3) полоса поглощения деформационных колебаний NH-групп с максимумом вблизи 1530 см^{-1} (амид II); 4) полоса в области 2924 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C-H; 5) полосы в области $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, связанные с колебаниями C-O-H группы; 6) полоса поглощения около 700 см^{-1} , обусловленная колебаниями C-H связей.

При сравнении ИК-спектров исходной и гидротермально обработанной шерсти (рис. 3-2) можно отметить два заметных отличия. Во-первых, существенно возрастает и уширяется в область больших энергий колебаний полоса, обусловлен-

ная наложением N-H и O-H колебаний. Это естественное следствие наличия большого количества адсорбированной шерстью воды, которая в процессе сушки не удаляется полностью из волокон, так как они содержат множество гидрофильных групп и характеризуются иерархической структурой кортекса с макро- и микроволокнами [40]. Вторых, у пропитанной шерсти появляется наибольшая по интенсивности широкая полоса с максимумом в области 570 см^{-1} , которая однозначно своим происхождением обязана деформационным колебаниям связи Ti-O-Ti [41]. Кроме того, полоса в области 1030 см^{-1} может быть приписана деформационным колебаниям Ti-O-H [42], а согласно [43] слабые полосы выше 3700 см^{-1} могут быть отнесены к адсорбированным группам Ti-OH.

Важно отметить, что в ИК-спектрах пропитанной шерсти интенсивность полосы с максимумом около 1530 см^{-1} существенно увеличивается по отношению к интенсивности полосы упругих колебаний C=O при 1630 см^{-1} по сравнению с исходной шерстью. Подобный эффект наблюдается при сравнении ИК-спектров исходной и увлажненно-растянутой шерсти [44]. По мнению авторов [40] это указывает на то, что интенсивность деформационных колебаний N-H значительно увеличивается в результате частичной трансформации вторичной структуры из α -формы в β -конфигурацию. Такой результат, в свою очередь, является следствием растяжения α -спирали, что происходит в процессе гидротермальной пропитки шерсти раствором гидроксикомплексов титана.

ДСК кривые, которые также косвенно отражают информацию о вторичной структуре белка, приведены для нативной и пропитанной шерсти на рис. 4.

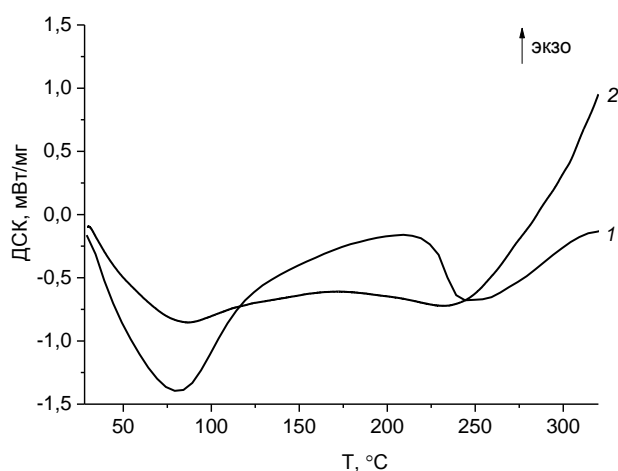


Рис. 4. ДСК кривые образцов шерсти до (1) и после (2) гидротермальной пропитки полигидроксикомплексами титана

Из рисунка видно, что для нативной шерсти наблюдается два характерных эндотермических пика. Первый из них (около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) является, как правило, следствием наложения двух процессов – стеклования ($40\text{ }^{\circ}\text{C} - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и испарения воды. Вторым пик (около $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) обычно связывают с денатурацией α -спиралей кератина [45]. Те же пики для пропитанной шерсти наблюдаются соответственно при $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смещение первого пика в сторону более высоких температур по сравнению с нативной шерстью, очевидно, связано с избыточным содержанием влаги, содержащейся, в том числе, в составе адсорбированных гидроксикомплексов титана. Смещение второго пика в сторону меньших температур, вероятно, связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия полипептидных цепей в процессе гидротермальной обработки шерсти в результате частичного разрыва дисульфидных, ионных (солевых) и водородных связей [12]. Кроме того, малая площадь данного пика говорит о снижении степени кристалличности α -формы [41] в пропитанной шерсти.

Из ТГ кривых нативной шерсти (рис. 5-1) видно, что наблюдаются две типичные стадии потери массы. Первая, начинающаяся около $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, связана с удалением воды, а вторая, начинающаяся около $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, – с термическим разложением самих волокон. На ТГ кривой пропитанной шерсти (рис. 5-2) эти две стадии четко не выражены. Скорость потери массы в интервале до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ больше, чем у нативной шерсти. Меньшая термостабильность пропитанной шерсти в этом диапазоне температур согласуется со сделанным выше выводом об ослаблении межмолекулярного взаимодействия полипептидных цепей. После $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается существенное замедление скорости потери массы с приближением к нулевому значению после $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда остается преимущественно кристаллическая фаза TiO_2 .

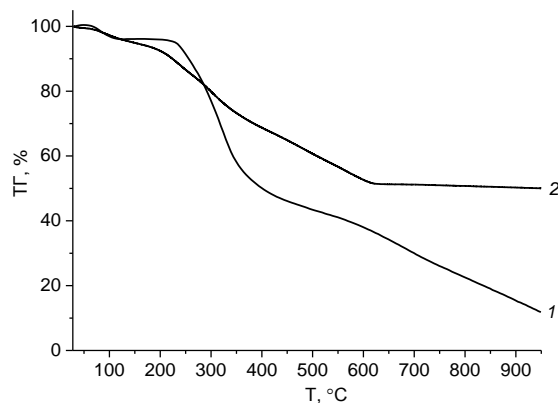


Рис. 5. ТГ кривые образцов шерсти до (1) и после (2) гидротермальной пропитки полигидроксикомплексами титана

Исходя из этого результата, температура 600 °С была выбрана для отжига в течение 3 часов пропитанной шерсти для выгорания биотемплата и формирования хорошо закристаллизованных фаз анатаза и рутила. Приведенные на рис. 6-1 дифрактограммы демонстрируют, что диффузные гало, наблюдаемые после гидротермальной пропитки, сохраняются, хотя интенсивность рассеяния падает. Это свидетельствует о том, что упорядочение, обусловленное вторичной структурой биотемплата сохраняется и в кристаллическом образце TiO₂.

Для подтверждения экспериментальных выводов мы провели отжиг порошка диоксида титана в течение одного часа при еще более высокой температуре – 800 °С.

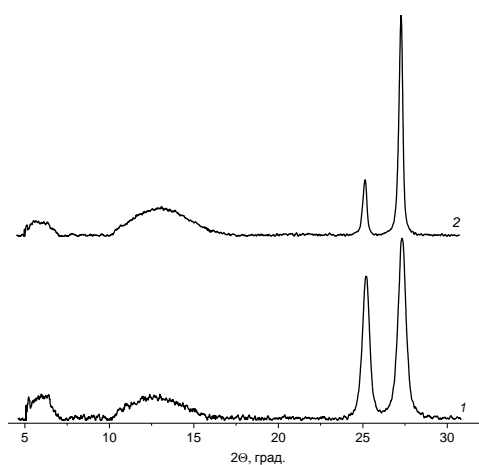


Рис. 6. Дифрактограммы порошка TiO₂, полученного отжигом пропитанных волокон шерсти при 600 °С (1) и 800 °С (2)

Как видно из дифрактограммы на рис. 6-2,

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu Y., Goebel J., Yin Y. Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. N 7. P. 2610–2653. DOI: 10.1039/c2cs35369e.
2. He J., Zhang L., Jin L., Liu B. Front. Chem. 2018. V. 7. N 22. DOI: 10.3389/fchem.2019.00022.
3. Yan J., Zhao Y., Wang X., Xia S., Zhang Y., Han Y., Yu J., Ding D. iScience. 2019. V. 15. P. 185–195 DOI: 10.1016/j.isci.2019.04.028.
4. Мартаков И.С., Торлопов М.А., Кривошапкина Е.Ф., Демин В.А., Кривошапкин П.В. Огнеупоры и техническая керамика. 2016. N 6. С. 17–21.
5. Jia C., Xu Z., Luo D., Xiang H., Zhu M. Adv. Fiber Mater. 2022. V. 4. P. 573–603. DOI: 10.1007/s42765-022-00133-y.
6. Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Sevastyanova M.V., Baulin O.A., Loginova M.E., Pakhomov S.I., Karimov E.H., Egorov M.P., Nifantsev N.E., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Voloshin A.I., Nosov V.V., Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R. Изв. вузов. Химия

рефлексы при $2\theta = 6.3^\circ$ и 13.2° сохраняются и в этом случае. Дополнительно можно обратить внимание на изменение соотношения интенсивностей рассеяния двух диффузных гало при переходе от нативной шерсти к гибриднему продукту шерсть-TiO₂ и кристаллическим порошкам TiO₂, что, по видимому, связано с изменением доли фракций α - и β -структур после гидротермальной обработки. Поскольку при растяжении во вторичной структуре кератина наблюдается частичный переход α -спиралей в β -складчатые формы [13], можно предположить уменьшение вклада экваториального рефлекса α -спиралей в интенсивность пика при $2\theta = 6.3^\circ$, и, соответственно, уменьшение его интенсивности относительно пика при $2\theta = 13.2^\circ$.

Таким образом, можно заключить, что диоксид титана в кристаллической форме наследует вторичную структуру белка-темплата, что демонстрирует перспективы направленного формирования структуры наноматериалов с использованием биотемплатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Liu Y., Goebel J., Yin Y. Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. N 7. P. 2610–2653. DOI: 10.1039/c2cs35369e.
2. He J., Zhang L., Jin L., Liu B. Front. Chem. 2018. V. 7. N 22. DOI: 10.3389/fchem.2019.00022.
3. Yan J., Zhao Y., Wang X., Xia S., Zhang Y., Han Y., Yu J., Ding D. iScience. 2019. V. 15. P. 185–195 DOI: 10.1016/j.isci.2019.04.028.
4. Martakov I.S., Torlopov M.A., Krivoshapkina E.F., Demin V.A., Krivoshapkin P.V. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2016. N 6. P. 17–21. (in Russian).
5. Jia C., Xu Z., Luo D., Xiang H., Zhu M. Adv. Fiber Mater. 2022. V. 4. P. 573–603. DOI: 10.1007/s42765-022-00133-y.
6. Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Sevastyanova M.V., Baulin O.A., Loginova M.E., Pakhomov S.I., Karimov E.H., Egorov M.P., Nifantsev N.E., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Voloshin A.I., Nosov V.V., Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R. ChemChemTech [Izv.

- и хим. технология. 2021. Т. 64 В. 9. С. 4–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
7. Tong Z., Jiang Y., Yang D., Shi J., Zhang S., Liu C., Jiang Z. RSC Adv. 2014. V. 4. P. 12388–12403. DOI: 10.1039/c3ra47336h.
 8. Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Acs sustainabl chem. and eng. 2017. V. 5. N 6. P. 5148–5155. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00504.
 9. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. Catalysts. 2020. V. 10. N 5. P. 541. DOI: 10.3390/catal10050541.
 10. Butman M.F., Kochkina N.E., Ovchinnikov N.L., Krämer K.W. Molecules. 2021. V. 26. N 11. P. 3399. DOI: 10.3390/molecules26113399.
 11. Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A. M., Gnedenkov S. V. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 66. N 1. P. 73–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
 12. McKittrick J., Chen P.Y., Bodde S.G., Yang W., Novitskaya E.E., Meyers M.A. JOM. 2012. V. 64 N 4. P. 449–468. DOI: 10.1007/s11837-012-0302-8.
 13. Das D., Das S. Woodhead publishing. 2022. P. 13–32.
 14. Wang B., Yang W., McKittrick J., Meyers M.A. Prog. Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 229–318. DOI: 10.1016 / j.pmatsci. 2015.06.001.
 15. Новорядовская Т.С., Садова С.Ф. Химия и химическая технология шерсти, Легпромиздат М. 1986. С. 200.
 16. Шеромова И.А. Текстильные материалы: получение, строение свойства. Изд. ВГУЭС. Владивосток. 2006. С. 220.
 17. Stepanova T.Yu., Kuvaeva E.Yu., Kolobov M.Yu. Российский химический журнал 2022. V. 66(1), P.24–28. DOI: 10.6060/rcj.2022661.4
 18. Popescu C., Hocker H. Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1282–1291. DOI: 10.1002/chin.200742268.
 19. Никуфорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н. Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. N 5. С. 496–506 DOI: 10.1134/S0044185619050188.
 20. Simoniča M., Fluchera V., Luxbacher T., Veseld A., Zemljič L.F. Journal of natural fibers. 2022. V. 19. N 16. P. 14490–14503. DOI: 10.1080/15440478.2022.2064401.
 21. Taddei P., Monti P., Freddi G., Arai T., Tsukada M. J. Mol. Struct. 2003. V. 650. N 10. DOI: 10.1016/s0022-2860(02)00663-4.
 22. Zhang H., Zhu H. Journal of The Textile Institute. 2012. V. 103. N 10. P. 1108–1115. DOI: 10.1080/00405000.2012.660759.
 23. Zhang H., Sun R., Wu H., Mao N. Nanotechnology. 2018. V. 29. N 29. DOI: 10.1088/1361-6528/aac1b3.
 24. Chen W., Zhang H., Chen T., Yang L., Wu H., Tong Z., Mao N. Nanotechnology. 2021. V. 32. N 2. DOI: 10.1088/1361-6528/abbcab.
 25. Sterte J. Clays and clay miner. 1986. V. 34. N 6. P. 658–664. DOI:10.1346/CCMN.1986.0340606.
 26. Meredith R. Interscience Publishers. New York. 1956. P. 333.
 27. Rao D.R., Gupta V.B. J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. N 6. P. 1109–1112. DOI: 10.1002/app.1992.070460620.
 28. Niu M., Liu X., Dai J., Hou W., Wei L., Xu B. Spectrochimica acta part a: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2012. V. 86. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.saa.2011.10.038.
 29. Завадский А.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 73–76.
 30. Aluigi A., Zoccola M., Vineis C., Toni C., Ferrero F., Canetti M. Int. J. Biol. Macromol. 2007. V. 41. N 3. 266–273. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2007.03.002.
 7. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64 N 9. С. 4–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
 7. Tong Z., Jiang Y., Yang D., Shi J., Zhang S., Liu C., Jiang Z. RSC Adv. 2014. V. 4. P. 12388–12403. DOI: 10.1039/c3ra47336h.
 8. Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Acs sustainabl chem. and eng. 2017. V. 5. N 6. P. 5148–5155. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00504.
 9. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. Catalysts. 2020. V. 10. N 5. P. 541. DOI: 10.3390/catal10050541.
 10. Butman M.F., Kochkina N.E., Ovchinnikov N.L., Krämer K.W. Molecules. 2021. V. 26. N 11. P. 3399. DOI: 10.3390/molecules26113399.
 11. Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A. M., Gnedenkov S. V. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 66. N 1. P. 73–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
 12. McKittrick J., Chen P.Y., Bodde S.G., Yang W., Novitskaya E.E., Meyers M.A. JOM. 2012. V. 64 N 4. P. 449–468. DOI: 10.1007/s11837-012-0302-8.
 13. Das D., Das S. Woodhead publishing. 2022. P. 13–32.
 14. Wang B., Yang W., McKittrick J., Meyers M.A. Prog. Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 229–318. DOI: 10.1016 / j.pmatsci. 2015.06.001.
 15. Novoradovskaya T.S., Sadova S.F. Legpromizdat M. 1986. P. 200. (in Russian).
 16. Sheromova I.A. Tekstil'nye materialy: poluchenie, stroenie svoystva, Izdatel'stvo VGUES, Vladivostok. 2006. P. 220. (in Russian).
 17. Stepanova T., Kuvaeva E., Kolobov, M.. Russ. Chem. J. 2022. 66 (1). P. 24–28. DOI: 10.6060/rcj.2022661.4.
 18. Popescu C., Hocker H. Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1282–1291. DOI: 10.1002/chin.200742268.
 19. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Sionihina A.N. Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov. 2019. V. 55. N 5. P. 496–506. (in Russian). DOI: 10.1134/S0044185619050188.
 20. Simoniča M., Fluchera V., Luxbacher T., Veseld A., Zemljič L.F. Journal of natural fibers. 2022. V. 19. N 16. P. 14490–14503. DOI: 10.1080/15440478.2022.2064401.
 21. Taddei P., Monti P., Freddi G., Arai T., Tsukada M. J. Mol. Struct. 2003. V. 650. N 10. DOI: 10.1016/s0022-2860(02)00663-4.
 22. Zhang H., Zhu H. Journal of The Textile Institute. 2012. V. 103. N 10. P. 1108–1115. DOI: 10.1080/00405000.2012.660759.
 23. Zhang H., Sun R., Wu H., Mao N. Nanotechnology. 2018. V. 29. N 29. DOI: 10.1088/1361-6528/aac1b3.
 24. Chen W., Zhang H., Chen T., Yang L., Wu H., Tong Z., Mao N. Nanotechnology. 2021. V. 32. N 2. DOI: 10.1088/1361-6528/abbcab.
 25. Sterte J. Clays and clay miner. 1986. V. 34. N 6. P. 658–664. DOI:10.1346/CCMN.1986.0340606.
 26. Meredith R. Interscience Publishers. New York. 1956. P. 333.
 27. Rao D.R., Gupta V.B. J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. N 6. P. 1109–1112. DOI: 10.1002/app.1992.070460620.
 28. Niu M., Liu X., Dai J., Hou W., Wei L., Xu B. Spectrochimica acta part a: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2012. V. 86. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.saa.2011.10.038.
 29. Zavadskij A.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2012. V. 55. N 7. P.73–76. (in Russian).
 30. Aluigi A., Zoccola M., Vineis C., Toni C., Ferrero F., Canetti M. Int. J. Biol. Macromol. 2007. V. 41. N 3. 266–273. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2007.03.002.

31. Niu M., Liu X., Dai J., Hou W., Wei L., Xu B. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 86. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.saa.2011.10.038.
32. Astbury W.T., Street A. Philosophical transactions of the royal society of London. Series a, containing papers of a mathematical or physical character. 1932. V. 230. P. 75–101. DOI: 10.1098/rsta.1932.0003.
33. Cera L., Gonzalez G.M., Liu Q., Choi S., Chantre C.O., Lee J., Gabardi R., Choi M.C., Shin K., Parker K.K. Nat. Mater. 2020. V. 20. P. 242–249. DOI: 10.1038/s41563-020-0789-2.
34. Perineau F., Farag K., Gaset A., Constant G. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 31. N 1. P. 602–608. DOI: 10.1002/jctb.503310181.
35. Chakrabarti P. Biochemistry. 1990. V. 29. N 3. P. 651–658. DOI: 10.1021/bi00455a009.
36. Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7 N 19. DOI: 10.1039/c9tc00662a.
37. Kong J., Yu S. Acta biochimica et biophysica sinica. 2007. V. 39. N 8. P. 549–559. DOI: 10.1111/j.1745-7270.2007.0032.
38. Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I. Appl. Spectrosc. Rev. 2008. V. 43. N 2. P. 134–179. DOI: 10.1080/05704920701829043.
39. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ. 2012. С. 54.
40. Xiao X., Hu J. Sci Rep. 2016. V. 6. N 1. DOI: 10.1038/srep26393.
41. Vasconcelos D.C. L., Costa V.C., Nunes E.H.M., Sabioni A.C.S., Gasparon M., Vasconcelos W.L. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. N 10. P. 1375–1382. DOI: 10.4236/msa.2011.210186.
42. Оводок Е.А., Ивановская М.И., Позняк С.К. Изд. центр БГУ Свиридовские чтения : сб. ст. Минск. 2017. Вып. 13. С. 126–145.
43. Wakamura M., Hashimoto K., Watanabe T. Langmuir. 2003. V. 19. N 8. P. 3428–3431. DOI: 10.1021/la0208169.
44. Yao J, Liu Y, Yang S, Liu J. Journal of engineered fibers and fabrics. 2008. V. 3. N 2. DOI: 10.1177/155892500800300205.
45. Qing L., Hurren C.J., Xungai W. Smartex Research Journal. 2012 V. 1. N 1. P. 48–55.
31. Niu M., Liu X., Dai J., Hou W., Wei L., Xu B. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 86. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.saa.2011.10.038.
32. Astbury W.T., Street A. Philosophical transactions of the royal society of London. Series a, containing papers of a mathematical or physical character. 1932. V. 230. P. 75–101. DOI: 10.1098/rsta.1932.0003.
33. Cera L., Gonzalez G.M., Liu Q., Choi S., Chantre C.O., Lee J., Gabardi R., Choi M.C., Shin K., Parker K.K. Nat. Mater. 2020. V. 20. P. 242–249. DOI: 10.1038/s41563-020-0789-2.
34. Perineau F., Farag K., Gaset A., Constant G. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 31. N 1. P. 602–608. DOI: 10.1002/jctb.503310181.
35. Chakrabarti P. Biochemistry. 1990. V. 29. N 3. P. 651–658. DOI: 10.1021/bi00455a009.
36. Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7 N 19. DOI: 10.1039/c9tc00662a.
37. Kong J., Yu S. Acta biochimica et biophysica sinica. 2007. V. 39. N 8. P. 549–559. DOI: 10.1111/j.1745-7270.2007.0032.
38. Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I. Appl. Spectrosc. Rev. 2008. V. 43. N 2. P. 134–179. DOI: 10.1080/05704920701829043.
39. Tarasevich B.N. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ. 2012. С. 54.
40. Xiao X., Hu J. Sci Rep. 2016. V. 6. N 1. DOI: 10.1038/srep26393.
41. Vasconcelos D.C. L., Costa V.C., Nunes E.H.M., Sabioni A.C.S., Gasparon M., Vasconcelos W.L. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. N 10. P. 1375–1382. DOI: 10.4236/msa.2011.210186.
42. Ovodok E.A., Ivanovskaya M.I., Poznyak S.K. Izd. centr BGU Sviridovskie chteniya : sb. st. Minsk. 2017. N 13. P. 126–145. (in Russian).
43. Wakamura M., Hashimoto K., Watanabe T. Langmuir. 2003. V. 19. N 8. P. 3428–3431. DOI: 10.1021/la0208169.
44. Yao J, Liu Y, Yang S, Liu J. Journal of engineered fibers and fabrics. 2008. V. 3. N 2. DOI: 10.1177/155892500800300205.
45. Qing L., Hurren C.J., Xungai W. Smartex Research Journal. 2012 V. 1. N 1. P. 48–55.

Поступила в редакцию 04.08.2023
Принята к опубликованию 06.11.2023

Received 04.08.2023
Accepted 06.11.2023