

03;12

Влияние электрического поля на структуру кристаллов ротовой жидкости

© Е.Ю. Ведмеденко, М.В. Курик

Луганский государственный медицинский университет,
348045 Луганск, Украина

(Поступило в Редакцию 24 января 1997 г.)

Многие биологические структуры образуют кристаллы макроскопических размеров [1]. Одна и та же биологическая среда может характеризоваться набором кристаллов различной морфологии и дефектности [2]. Причины полиморфизма кроются в полидисперсности материала по молекулярной массе и конфигурации макромолекул, а также наличию в субстрате упорядоченных макромолекулярных комплексов — мицеллярных липопротеидов [2,3].

Кристаллооптические свойства таких структур существенно изменяются также в зависимости от условий кристаллизации, в частности от наличия внешнего электрического поля [3]. При этом данных о надмолекулярной структуре кристаллов, образующихся при кристаллизации сложных биологических сред, практически нет. И тем более не изучен вопрос о влиянии электрического поля на форму и структуру кристаллов.

Целью настоящей работы явилось изучение пространственного строения кристаллов реального мицеллярного субстрата и влияние постоянного электрического поля на особенности кристаллизации. Объектом исследования явилась ротовая жидкость человека, которая содержит мицеллярные комплексы [4].

При обычной кристаллизации на твердой подложке ротовая жидкость образует фрактальные структуры [2,5]. При кристаллизации в электрическом поле кристаллы изменяют форму и становятся оптически активными [3].

Исследования надмолекулярной структуры кристаллов ротовой жидкости проводились при помощи рентгено-структурного анализа на аппарате ДРОН-2. Ротовая жидкость высушивалась в термостате при постоянных температуре и влажности. Для исследования образцов применялись рентгеновские лучи с длиной волны 1.542 Å (медный электрод). Изучались образцы, закристаллизованные в виде плоской пленки без внешних воздействий и при постоянном воздействии электрического поля напряженностью $E = 20 \text{ V/sm}$.

При взаимодействии образца с монохроматическим пучком рентгеновских лучей на фоне некогерентного аморфного гало появляются четкие рефлексы, соответствующие когерентному рассеянию без изменения длины волны. Полученные рентгенограммы характерны для образцов с нерегулярной структурой, содержащей аморфные и кристаллические области [6]. Для увеличения числа рефлексов образец вращали вокруг оси от 0 до

40°. Однако отчетливые рефлексы наблюдались только до углов скольжения, не превышающих 28°.

Рентгенограммы использовали для расчета межплоскостных расстояний в кристаллах, степени кристалличности образцов и определения параметров ячейки. Степень кристаллизации ориентированных образцов в 1.8–2 раза превышает этот же показатель для неориентированных образцов. Набор межплоскостных расстояний индивидуален для каждого кристаллического вещества. Наиболее интенсивными и для ориентированных, и для неориентированных кристаллов ротовой жидкости явились линии, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_{hkl} = 6.94, 3.15$ и 2.22 Å . При этом относительные интенсивности этих пиков значительно различаются в образцах, подверженных воздействию электрического поля, и без него. Например, относительная интенсивность рефлекса, соответствующего $d_{hkl} = 6.94 \text{ Å}$, обработанного образца в 5–10 раз выше, а интенсивность пика, соответствующего $d_{hkl} = 2.22 \text{ Å}$, наоборот, в 4–6 раз меньше аналогичного рефлекса для необработанного образца. При этом интенсивность пика зависит от величины приложенного электрического поля.

Углы скольжения Q , под которыми кристалл может отражать рентгеновские лучи, определяется межплоскостными расстояниями d_{hkl} решетки. Эти значения в свою очередь зависят только от размеров ячейки и не связаны с расположением атомов в повторяющемся мотиве [6], т.е. два кристалла, имеющие ячейки одного типа и размеров, дают совершенно одинаковые рентгенограммы, даже если обладают разным химическим составом. Относительные же интенсивности I различных отражений hkl от плоскостей кристалла зависят от того, каким образом его составляющие отражаются от различных атомных решеток, из которых складываются суммарные отражения, интерферирующие друг с другом. Следовательно, набор интенсивностей отражений hkl зависит исключительно от расположения атомов в мотиве. Так как в нашем эксперименте при одинаковых d_{hkl} в обработанных и необработанных образцах резко менялась интенсивность, можно сделать вывод, что кристаллизация под действием поля приводит к изменению расположения атомов в элементарной ячейке.

В работе [2] исследовалась кристаллическая ячейка ротовой жидкости и указывалось на ее гексагональную структуру. Исходя из гексагональной системы, полученные рентгенограммы были проиндуцированы соглас-

но известной графической методике [6]. При этом плоскость (001) соответствует рефлексу 6.94 \AA , т.е. гексагональная ячейка имеет параметры $c = 6.94 \text{ \AA}$, $a = b = 5.78 \text{ \AA}$. Период идентичности макромолекулярных полимеров, входящих в состав ротовой жидкости, находится в пределах от 1 до 6 \AA , в то время как число таких звеньев может доходить и до 102–104. Таким образом, размеры макромолекул даже во вторичной и третичной конформации значительно больше размеров ячейки. Однако это не означает, что в кристалл входят только молекулы неорганических и несложных органических веществ, так как для полимеров известно [7], что в ячейку входит, как правило, не вся макромолекула, а только несколько повторяющихся звеньев. Поэтому элементарная ячейка часто аналогична ячейке низкомолекулярных аналогов. Конформация звеньев в ячейке соответствует минимуму внутримолекулярной энергии и определяется силами внутримолекулярного взаимодействия и взаимодействия с внешними полями.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Кристаллы реальной биологической структуры, построенные из больших структурных элементов в несколько стадий, являются очень дефектными. В связи с этим обнаруживается определенная часть неупорядоченного вещества, которая является неотъемлемой частью реального кристалла. Кристаллизация биологических структур в электрическом поле приводит к упорядочению структурных элементов, увеличению степени кристалличности образца. При этом степень упорядочения зависит от напряженности электрического поля, а характер упорядочения определяется симметрией поля.

Ротовая жидкость при высушивании образует макроскопические кристаллы с правильным ограничением, обладающие гексагональной симметрией и параметрами ячейки $a = b = 5.68 \text{ \AA}$, $c = 6.94 \text{ \AA}$. Одна и та же макромолекула многократно входит в кристаллографические ячейки, поэтому четкой фазовой границы между кристаллической и неупорядоченной частями нет.

При кристаллизации биологического субстрата в постоянном электрическом поле параметры кристаллической ячейки сохраняются, однако резко меняются относительные интенсивности отражений от плоскостей кристалла. Это свидетельствует об изменении конформации звеньев макромолекул в ячейке под действием поля.

Список литературы

- [1] Лисиенко В.М., Запецкий Е.В., Кононенко Е.В., Миц Р.И. Экстракорпоральная жидкокристаллическая диагностика холецистита. Свердловск: Изд-во Уральского университета, 1989. 104 с.
- [2] Харченко С.В., Корнеева Г.А., Ветров А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Биологическая. 1988. № 3. С. 450–455.
- [3] Ведмеденко Е.Ю., Кувичка И.Н., Курик М.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 1. С. 48–50.

- [4] Комнатная Л.И. Белки слоны человека как липопротеиды // Тез. докл. I Всероссийская конф. мединституты. М., 1957. С. 121.
- [5] Ведмеденко Е.Ю., Кувичка И.Н., Курик М.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 5. С. 67–69.
- [6] Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: ИЛ, 1961. 148 с.
- [7] Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.