

UVOD

U prirodi postoji niz primjera materijala izuzetne kemijske otpornosti, mehaničke čvrstoće ili elastičnosti, kao što su npr. oklopi školjaka, bodlje morskog ježinca zubi ili kosti. Takvi su materijali organsko-anorganski kompoziti kod kojih udio organske komponente može biti vrlo malen, npr. svega 5% u oklopima školjaka ili čak i manje u bodljama morskog ježinca. Naime, organizmi, koristeći se organskom komponentom kao šablonom, u vodenom mediju i pri umjerenim, fiziološkim, uvjetima temperature i neagresivnih polaznih supstanci, kontroliraju kemijski sastav, taloženje i orijentaciju kristala anorganske faze te tako formiraju anorgansko-organske kompozitne materijale željenih svojstava i funkcija. Spomenuti razlozi su naveli znanstvenike da pokušaju shvatiti načine na koje organizmi proizvode takve kompozitne materijale te da ih u tome pokušaju oponašati.

Organska matrica je izgrađena od hidrofobnih, netopljivih, makromolekula (obično proteini ili polisaharidi), koji predstavljaju strukturnu i biomehaničku komponentu organske matrice i hidrofilnih, topljivih, makromolekula. Topljive makromolekule su vezane na hidrofobne makromolekule i predstavljaju aktivna mjesta nukleacije u procesu biomineralizacije. Utvrđeno je da te topljive makromolekule sadrže veliku količinu asparaginske kiseline i glutaminske kiseline. U kalcificiranim biološkim sustavima, CaCO₃ je pronađen u obliku tri polimorfa, kalcita, aragonita i vaterita te u obliku amornog kalcijeva karbonata (ACC).

U ovom je radu proučavano djelovanje sintetičkih polipeptida, poli-L-asparaginske kiseline (pAsp), poli-L-glutaminske kiseline (pGlu) i poli-L-lizina (pLys) na rasta kristala kalcita. Pri tom su pAsp i pGlu podražavali ulogu kiselih, prirodnih, glikoproteina u procesu biomineralizacije.

Osnovni mehanizmi rasta kristala

Linearni

$$v_g = \sigma \cdot v_{ad} \cdot V_m \cdot c_s \cdot (S-1) = k_1 \cdot (S-1)$$

Rast kontroliran adsorpcijom

$$v_g = D \cdot V_m \cdot c_s / r = k_2 \cdot (S-1)$$

Rast kontroliran difuzijom

Parabolički

$$v_g = 0.1 \cdot \sigma \cdot v_{in} \cdot K_{ad} \cdot V_m \cdot c_s \cdot (\gamma/kT)^{-1} \cdot (\exp(\gamma/kT))^{-1} \cdot (S-1) \cdot S^{1/2} \cdot \ln S$$

$$v_g \propto k_2 \cdot (S-1)^2$$

Spiralni rast

Eksponencijalni

$$v_g = k_e \cdot S^{1/6} \cdot (S-1)^{2/3} \cdot (\ln S)^{1/6} \cdot \exp(-K_e / \ln S)$$

$$k_e = 2 \cdot \sigma \cdot v_{in} \cdot (K_{ad} \cdot V_m \cdot c_s)^{4/3} \cdot \exp(-\gamma/kT)$$

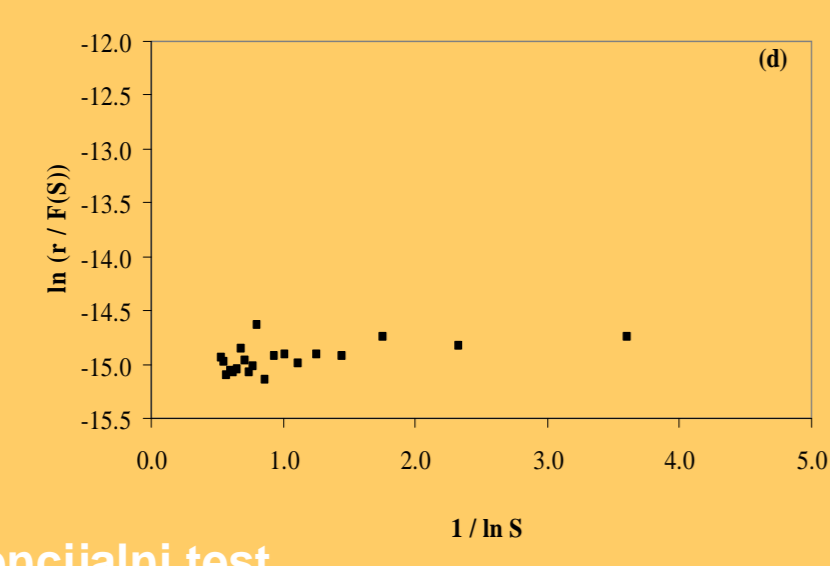
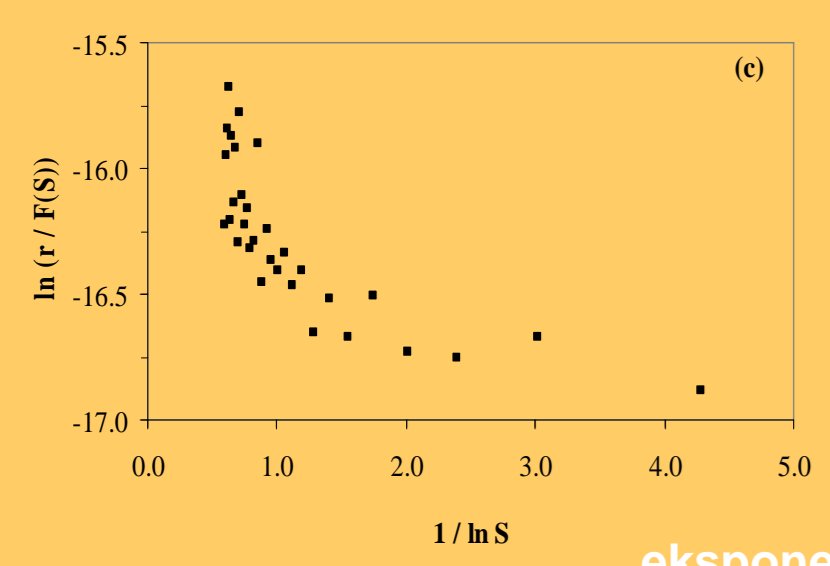
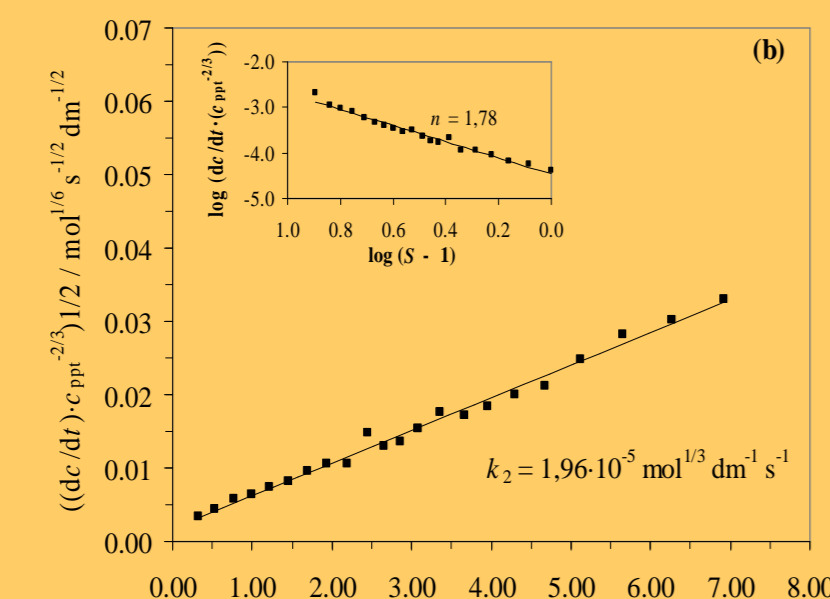
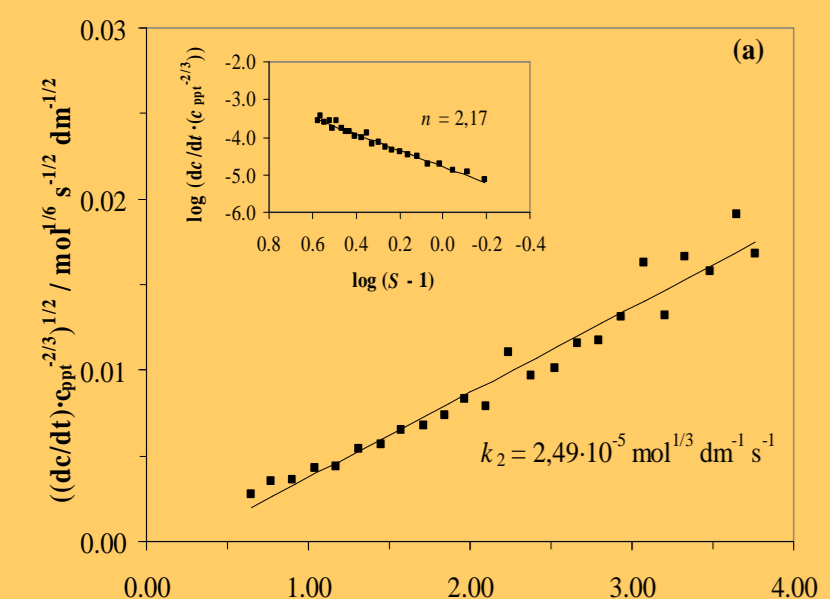
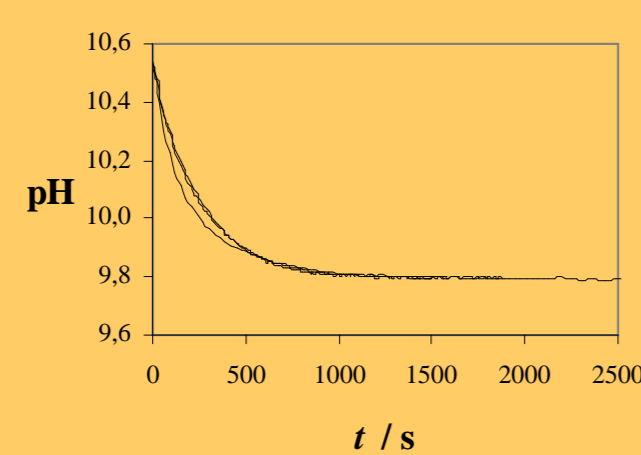
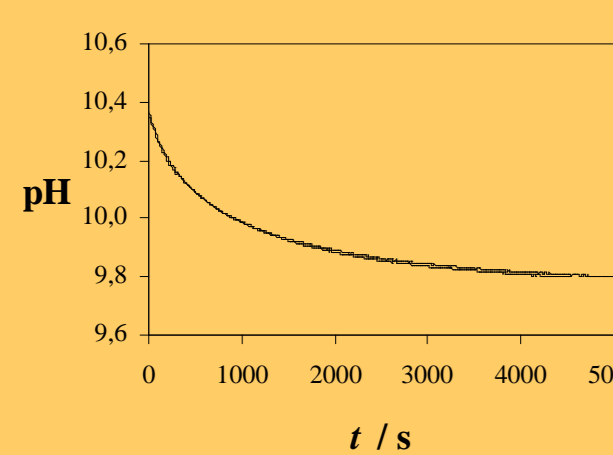
$$K_e = (\pi \cdot \gamma^2) / (3 \cdot k^2 \cdot T^2)$$

Površinska nukleacija

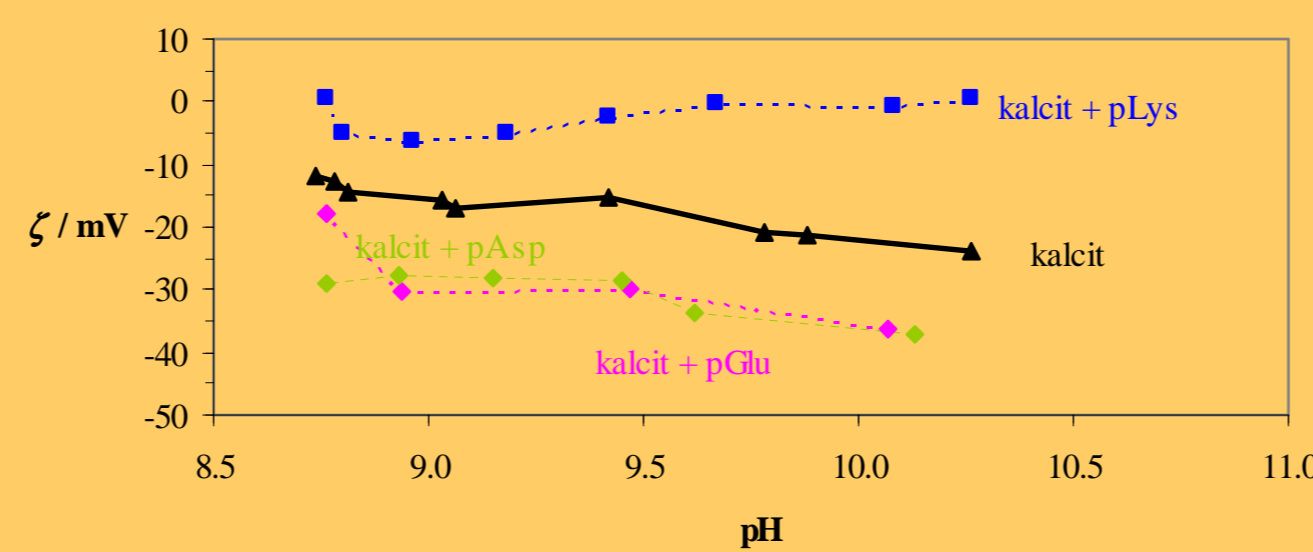
MODELNI SUSTAV

1.0 mmol dm⁻³

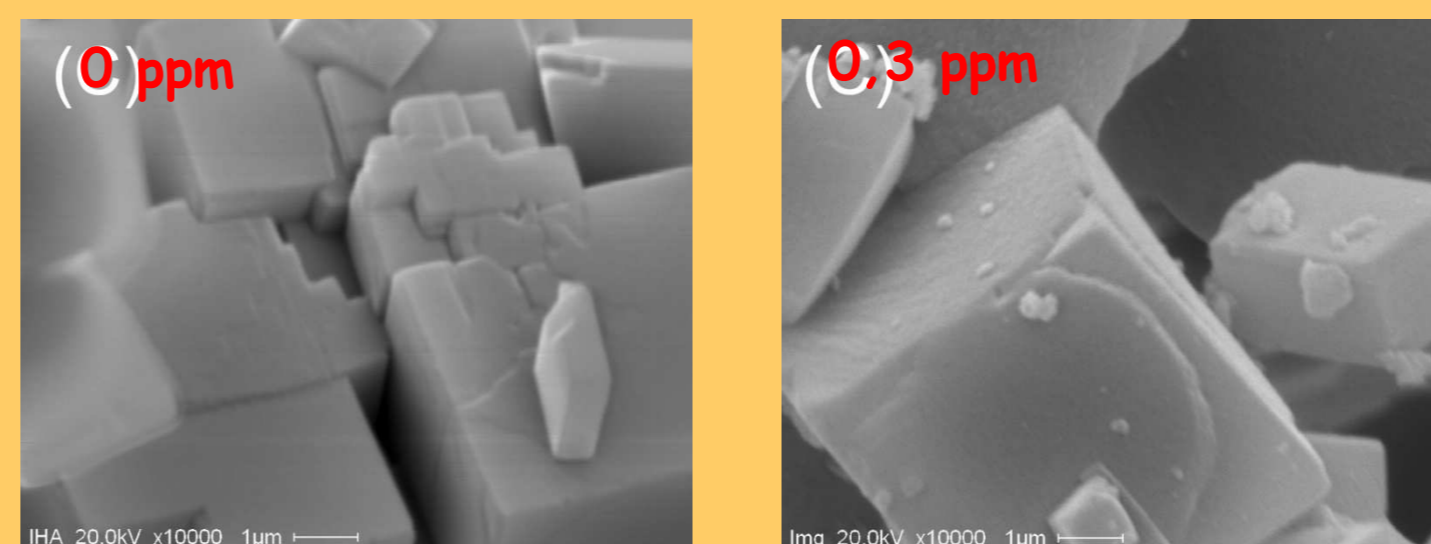
2.5 mmol dm⁻³



Adsorpcija i površinski naboj



SEM



$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$
aditiv: pAsp,
 $\gamma(\text{kalcit}) = 0.25 \text{ g dm}^{-3}$

EKSPERIMENTALNI UVJETI I METODE

UVJETI:

- a) $c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{CaCl}_2) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
- b) $c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{CaCl}_2) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
- Kristalno sjeme = KALCIT
- $\gamma(\text{kalcit})_0 = 0.25 \text{ g dm}^{-3} - 1.00 \text{ g dm}^{-3}$
- $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{\text{TOT}} = 0.200 \text{ dm}^3$

ADITIVI:

- poli-L-asparaginska kiselina (pAsp, $M_f=8500$),
- poli-L-glutaminska kiselina (pGlu, $M_f=12300$),
- poli-L-lizin (pLys, $M_f=8800$)

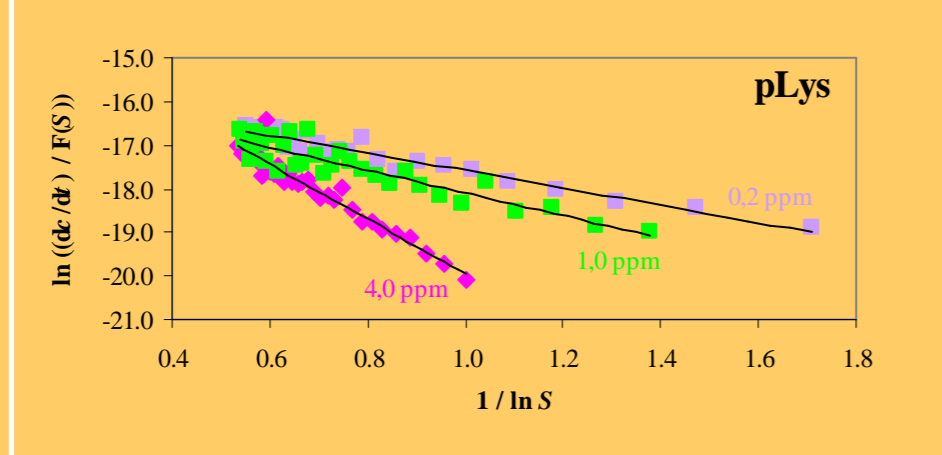
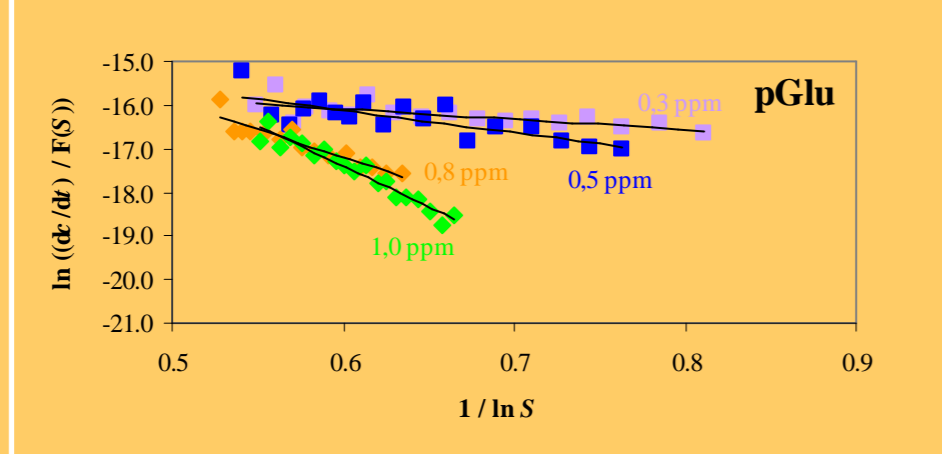
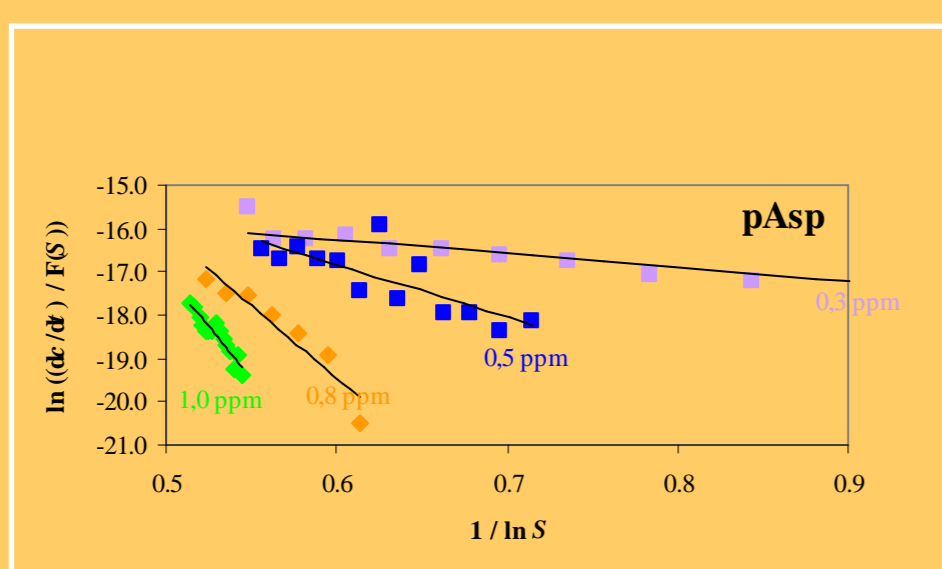
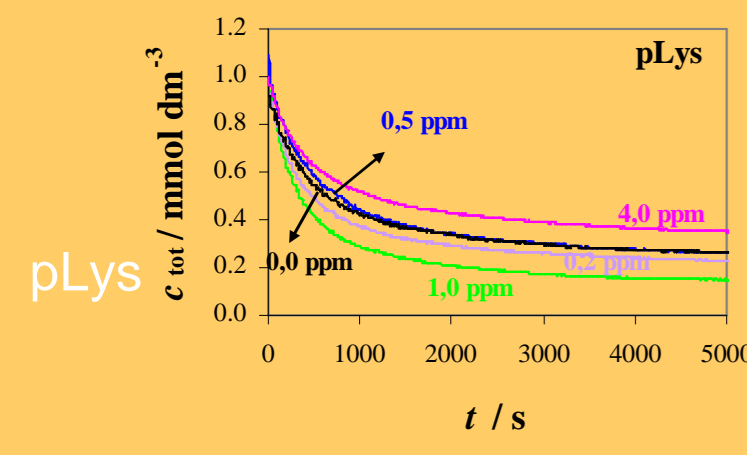
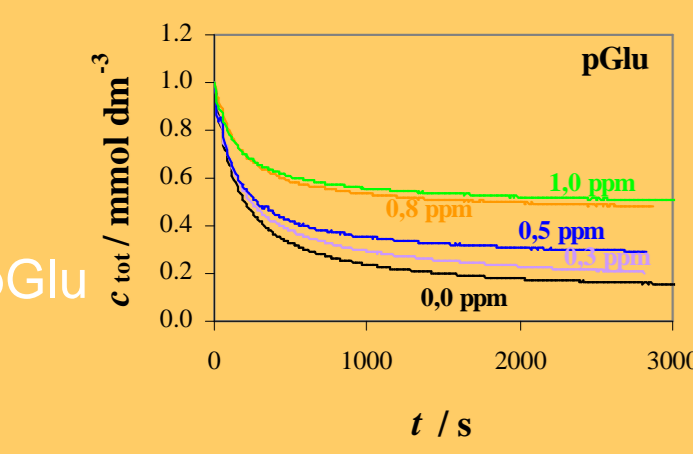
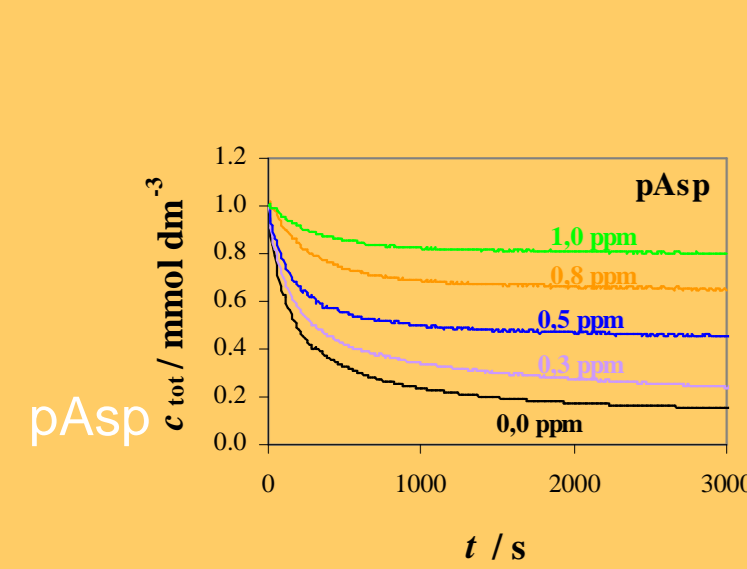
METODE:

- Potencimetrijsko mjerenje aktiviteti H⁺ iona (pH),
- IR spektroskopija,
- svjetlosna mikroskopija,
- pretražna elektronska mikroskopija (SEM),
- rentgenska difrakcijska analiza,
- elektrokinetička mjerenja,
- BET → specifična površina.

Rezultati kinetičke analize

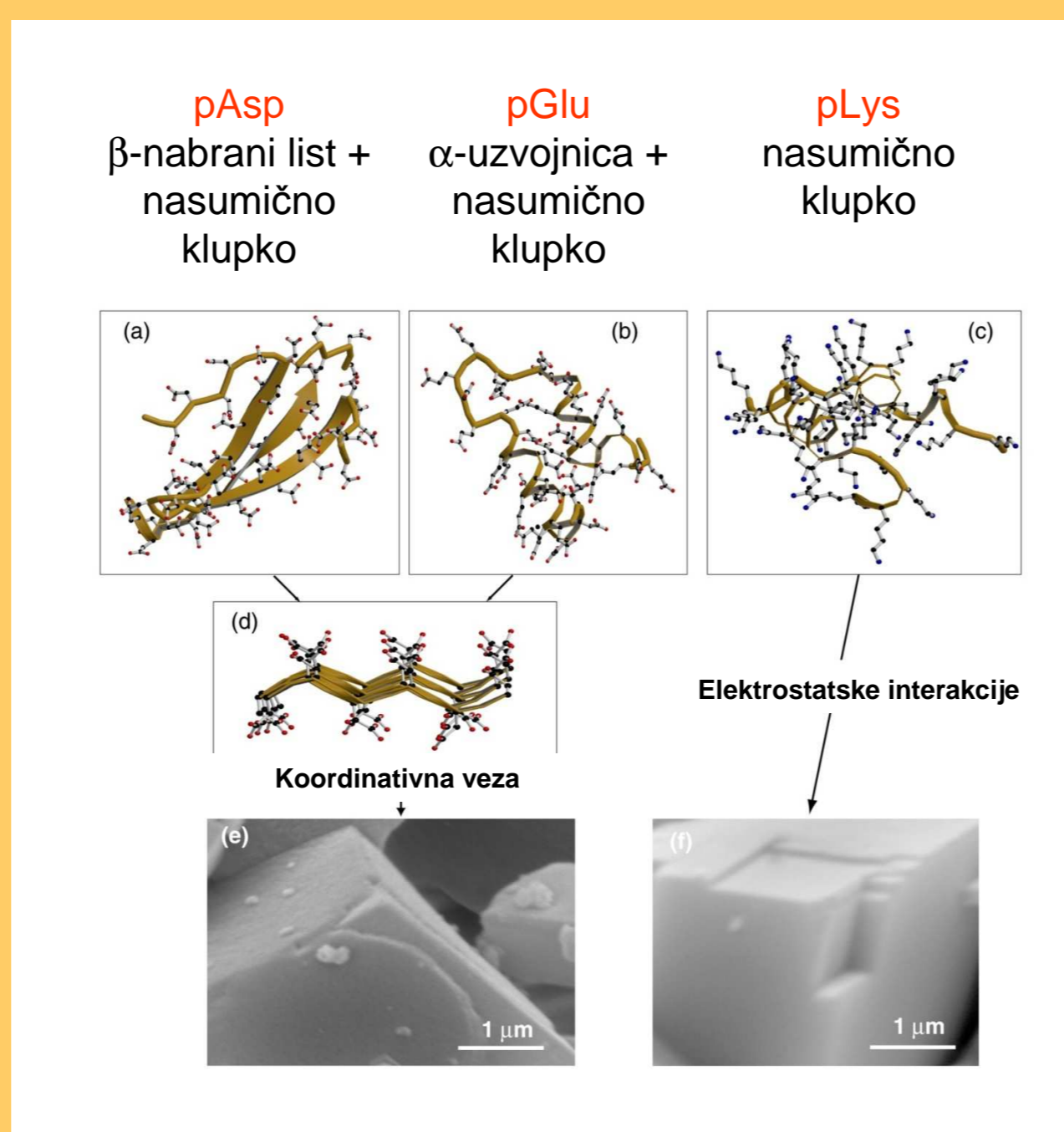
	c / ppm	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$	n	$\frac{10^5 \times k_2}{\text{mol}^{1/3} \text{ dm}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	K_e	primjedbe	
$c_1 = 0.0010 \text{ mol dm}^{-3}, \rho(\text{kalcit}) = 250 \text{ mg dm}^{-3}$							
pGlu	0.3	2.32	2.87		-2.20	parabolička zakonitost rasta kristala. $n = 2.17$ $k_2 = 2.37 \cdot 10^{-5} \pm 0.15 \cdot 10^{-5}$	
	0.5	3.87	4.54		-5.15		
	0.8	6.20	8.02		-16.42		
pAsp	1.0	7.75	10.14		-21.91		
	0.3	2.61	3.66		-3.32		
	0.5	4.34	6.90		-12.55		
pLys	0.8	6.95	10.51		-22.62		
	1.0	8.69	20.53		-44.75		
	0.2	1.56	3.20		-2.00		
	0.5	3.90	3.37		-2.36		
pGlu	1.0	7.80	3.67		-2.59		
	4.0	31.21	4.85		-6.09		
	$c_1 = 0.0025 \text{ mol dm}^{-3}, \rho(\text{kalcit}) = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$						
	0.7	5.42	2.20	1.40	-7.27	parabolička zakonitost rasta kristala: $n = 1.78$ $k_2 = 2.03 \cdot 10^{-5} \pm 0.15 \cdot 10^{-5}$	
	1.0	7.75	4.20		-8.75		
1.2	9.29	4.59		-19.39			
1.5	11.62	6.56		-33.31			
pAsp	2.0	15.49	9.02		-		
	0.7	6.08	2.07	1.81	-6.81		
	1.0	8.69	2.38	1.30	-		
pLys	1.2	10.43	3.98		101.5		
	1.5	13.03	20.53		0		
	0.5	3.90	2.51	1.66	-1.91		
	2.0	15.60	2.66	1.69	-2.10		
	4.0	31.21	2.57	1.71	-1.63		
7.0	54.61	2.51	1.92	-1.57			

1.0 mmol dm⁻³, KALCIT, + ADITIVI



POVRŠINSKA NUKLEACIJA
KONTROLNI MECHANIZAM

**MODEL INTERAKCIJA
POLIPEPTID ↔ KALCIT**



ZAKLJUČAK

Brzine rasta kristala kalcita u sustavima bez dodatka aditiva, određene u istraživanom području početnih prezasićenosti, pri nižoj početnoj prezasićenosti, $S_k - 1 = 6.1$ (1.0 mmol dm⁻³ sustav), kao i pri višoj, $S_k - 1 = 12.7$ (2.5 mmol dm⁻³ sustav), slijede paraboličku zakonitost, što ukazuje da je ugradnja konstituirajućih iona u aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji dominantan mehanizam rasta kristala kalcita.

Dodatak pAsp ili pGlu u istraživanom rasponu koncentracija (0.3 ppm ≤ c(pAsp, pGlu) ≤ 5.0 ppm), u taložne sustave s kalcitom, uzrokovao je inhibiciju rasta kristala, pri čemu je učinak uzrokovan dodatkom pAsp bio jače izražen nego u slučaju pGlu. Osim inhibicije, dodatak pAsp ili pGlu uzrokovao je i promjenu kontrolnog mehanizma te je dominantni mehanizam rasta kristala kalcita postala površinska nukleacija.

Efikasnija inhibicija pAsp, u odnosu na pGlu može se objasniti boljim konformacijskim slaganjem između atoma kalcija na površini kalcita i molekula pAsp, koja većim dijelom zauzima strukturu β-nabranog lista. Za razliku od pAsp, pGlu dominantno poprma konformaciju nasumičnoga klupka.

Uočeno strukturno slaganje između površine kalcita i adsorbirane pAsp, ključno je za nukleaciju kristala kalcita *in vitro* te za njihovo organiziranje u željene oblike, veličinu i orijentaciju.