

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»**

Факультет физико-математических и естественных наук

Кафедра неорганической химии



Курсовая работа

«Полиэлектролитные комплексы на основе хитозана и цинка»

Выполнила

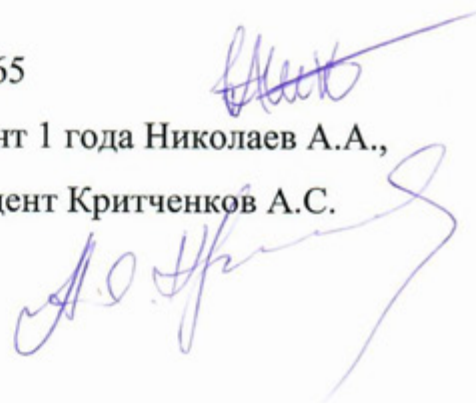
Студент Григорьева Алеся Александровна

Группа НХМбд-01-22

Студ. Билет №1132226565

Руководитель: магистрант 1 года Николаев А.А.,

д.х.н., доцент Критченков А.С.



Москва

2023 г.

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
1.1 Цинк.....	4
1.2 Хитозан.....	6
1.3 Соединения хитозана и цинка	8
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	10
2.1 Исходные вещества и оборудование.....	10
2.2 Методы исследования	10
2.3 Ход работы.....	10
2.4 Анализ полученных соединений	15
2.4.1 Определение гидродинамических радиусов	15
2.4.2 Определение дзета-потенциала	17
2.4.3 ИК-спектроскопия	19
ВЫВОДЫ	23
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	24

Введение

Исследование комплексов цинка и хитозана актуально с точки зрения разработки новых материалов с улучшенными свойствами в различных областях, включая медицину, биотехнологию и окружающую среду. Комплексы цинка и хитозана могут иметь антибактериальные, антиоксидантные, антиинфекционные и другие биологически активные свойства, что позволяет использовать их в качестве потенциальных материалов для создания новых препаратов для лечения инфекционных заболеваний.

Кроме того, такие комплексы могут быть использованы для очистки воды и почвы, поскольку они обладают высокими адсорбционными свойствами, что позволяет удалять из воды и почвы различные загрязнители, включая металлы, химические соединения и прочие.

Таким образом, исследование комплексов цинка и хитозана имеет большое значение для создания новых материалов, которые могут быть использованы в области медицины, биотехнологии и экологии.

Цель работы:

Провести синтез координационных соединений на основе хитозана и ионов цинка в разных мольных отношениях и исследовать их физико-химические характеристики.

Задачи работы:

- Провести литературный обзор свойств цинка, хитозана и соединений на их основе.
- Провести синтез координационных соединений на основе хитозана и ионов цинка в разных мольных отношениях.
- Измерить радиус и дзета-потенциал полученных соединений с периодичностью во времени.
- Исследовать характер связи в комплексах методом ИК-спектроскопии

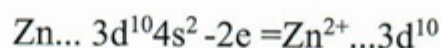
1 Литературный обзор

1.1 Цинк

Цинк — это микроэлемент, необходимый для поддержания здоровья иммунной системы, зрения, кожи и волос. Цинк также играет важную роль в обмене веществ и участвует в многих биохимических процессах в организме.

Недостаток цинка может привести к различным проблемам со здоровьем, таким как задержка роста и развития, нарушение иммунной системы, а также ухудшение зрения и вкусовых ощущений. Он относится к наиболее важным биологически активным элементам и совершенно необходим для всех форм жизни. Тело взрослого человека содержит ~ 2 г цинка, но поскольку цинксодержащие ферменты присутствуют в большинстве клеток, его концентрация очень мала, и понимание его значения поэтому пришло довольно поздно.

Этот элемент расположен в побочной подгруппе II группы периодической системы химической элементов. Атом цинка имеет полностью заполненные 3d и 4s электронные подуровни. Электронная конфигурация в основном состоянии $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Во всех соединениях он проявляет степень окисления +2:



Цинк находит разнообразное применение; прежде всего (около 40%) в качестве антикоррозионного покрытия. Еще одна область применения - производство сухих батарей. Первая сухая батарея была запатентована в 1866 г. молодым французским инженером Ж.Лекланше. Положительный полюс представляет собой углерод, который находится в пористом сосуде. Отрицательным полюсом служит просто прутки цинка.

Свойство	Zn	
Атомный номер	30	
Число природных изотопов	5	
Атомная масса	65,39(2)	
Электронная конфигурация	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	
Электроотрицательность	1,6	
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,134	
Эффективный ионный радиус, нм	II I —	
Энергия ионизации, кДж · моль ⁻¹	1-я	906,1
	2-я	1733
	3-я	3831
$E^\circ(M^{2+}/M)$, В	-0,7619	
Т. пл., °С	419,5	
Т. кип., °С	907	
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль ⁻¹	7,28(±0,01)	
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль ⁻¹	114,2(±1,7)	
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль ⁻¹	129,3(±2,9)	
Плотность (25 °С), г · см ⁻³	7,14	
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см	5,8	

Рис. 1. Свойства цинка

Цинк имеет существенно меньшую плотность, чем его предшественники из 11-й группы. Этот факт можно объяснить устойчивостью d-электронов, которые здесь прочно связаны с ядром, поэтому в образовании металлической связи участвуют только внешние s-электроны. Благодаря устойчивости заполненной d-оболочки, цинк демонстрирует мало характерных свойств переходных элементов, несмотря на положение в d-блоке периодической системы. Так, этот элемент похож на элемент главной группы магний. Многие их соединения изоморфны, и цинк демонстрирует свойства металлов класса А, проявляющиеся в легкости комплексообразования с O-донорными лигандами. В то же время цинк более склонен, по сравнению с магнием, к образованию ковалентных соединений. Он напоминает переходные элементы тем, что образует устойчивые комплексы не только с O-донорными лигандами, но и с N- и S-донорными лигандами, галогенид-ионами и CN⁻. Соединения ионов Zn²⁺ диамагнитные. Для Zn они, как и для Mg, бесцветны, в то время как, многие соединения Hg²⁺ и некоторые соединения Cd²⁺ ярко окрашены благодаря большей легкости переноса заряда от лиганда к более поляризуемым катионам.

Наиболее типичны для цинка - тетраэдрические комплексы. Комплексы с более высокими координационными числами часто находятся в равновесии с тетраэдрическими формами и могут быть выделены при увеличении концентрации лиганда или при добавлении крупного противоиона, например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^2$ [1].

1.2 Хитозан

Хитозан — это биополимер, который получают из хитина, который является основным компонентом скелета у морских раковин, экзоскелета у насекомых и панцирей у креветок. Хитозан широко используется в медицине, косметике, пищевой и других отраслях промышленности, и является одним из самых распространённых природных полимеров, он нетоксичен, биоразлагаем и биосовместим с тканями живых организмов. В медицине хитозан используется для создания различных лекарственных форм и медицинских пластырей. В пищевой промышленности хитозан используется как консервант и загуститель, а также для создания пищевых пленок и покрытий. В косметике - для увлажнения и улучшения кожи, в сельском хозяйстве- как биологический контрольный агент для защиты растений от вредителей и болезней.

Хитозан обладает рядом полезных свойств, таких как антибактериальное, противовирусное и антиоксидантное действие, а также способность связывать токсины и тяжелые металлы в организме. Хитозан получается путем активации хитина, который является одним из наиболее распространенных натуральных полимеров.

Хитин нерастворим в воде, что делает его неподходящим для использования в типичных приложениях. Однако, деацетилирование хитина может преобразовать его в растворимую в воде полимерную форму, которая называется хитозан. Это обычно делается обработкой хитина щелочью, чтобы удалить ацетильную группу, которая приводит к деполимеризации и образованию хитозана.

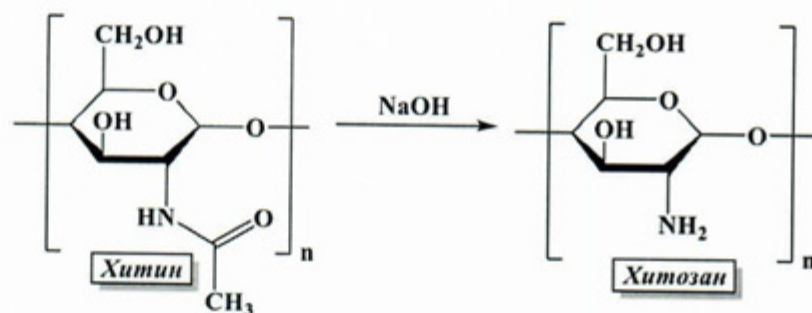


Рис. 2. Реакция деацетилирования, получение хитозана из хитина

Низкомолекулярный хитозан имеет меньшую молекулярную массу по сравнению с обычным хитозаном, что делает его более растворимым и доступным для использования в медицинских, косметических и пищевых областях. Низкомолекулярные хитозаны имеют более высокую растворимость в воде, а также обладают повышенной антибактериальной активностью. В качестве примера на Рис.3 представлена реакция деструкции под действием окислительно-восстановительной системы пероксид водорода- аскорбиновая кислота [2].

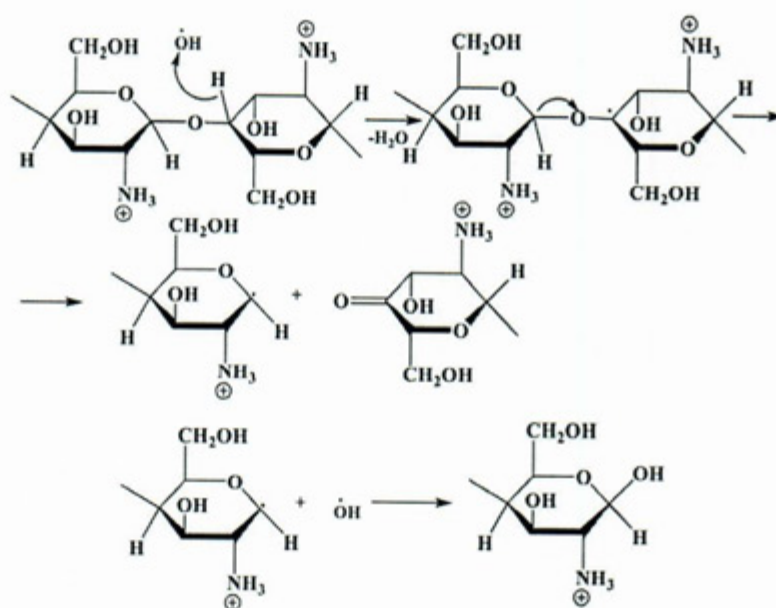


Рис. 3. Деструкция высокомолекулярного хитозана, которая протекает под действием кислот, щелочей, перекисей и ферментных препаратов

По своим свойствам, низкомолекулярный хитозан обладает антибактериальными, противовоспалительными и иммуномодулирующими

свойствами. Он может помочь в борьбе с инфекциями кожи, регулировании уровня холестерина в крови, а также обладает противораковыми свойствами. Также низкомолекулярный хитозан используется в медицине в качестве материала для создания трансплантатов для тканей и органов, а также для лечения некоторых видов опухолей. А также стоит отметить, что хитозан является мощным хелатирующим агентом, который легко образует комплексы с переходными и тяжелыми металлами.

1.3 Соединения хитозана и цинка

Существуют исследования, которые указывают на то, что сочетание хитозана и цинка может иметь положительный эффект на здоровье [3]. Например, комплексный препарат на основе хитозана с наночастицами цинка уменьшают срок заживления ран. Хитозан может повысить усвоение цинка в организме и улучшить его биодоступность. Также известно, что хитозан может защитить цинк от окисления и помочь сохранить его активность, ведь цинк реагирует с воздухом с образованием плотной оксидной пленки, защищающая металл от дальнейшей коррозии.

Их можно использовать в комбинации для достижения различных целей. Например, цинк может усилить иммунную функцию, а хитозан может помочь защитить организм от инфекций. Соединение хитозана с цинком является многообещающим направлением в исследованиях и создании новых материалов с антимикробными свойствами. Хитозан обладает высокой адгезией к поверхности, что позволяет использовать его в качестве носителя для доставки цинка в организм. Полученные таким образом материалы обычно обладают высокой эффективностью против микроорганизмов.

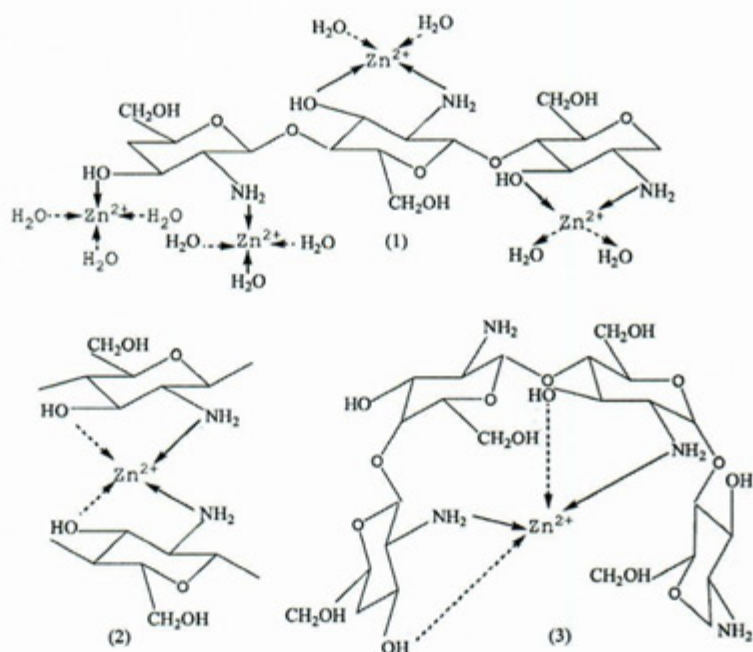


Рис. 4. Возможная структура молекулы комплекса хитозан-металл

Хитозан проявляет антимикробную активность только в кислой среде. В среде с низким рН хитозан обладает большим количеством поликатионных аминов, которые легко взаимодействуют с отрицательно заряженными веществами на клеточной поверхности бактерий, такими как белки, фосфолипиды, жирные кислоты, и впоследствии ингибируют рост микроорганизмов. Сложная реакция между хитозаном и ионами металлов может быть описана в соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса. Ионы металлов, действуя как акцепторы электронов, проявляли более сильную активность, чем H^+ . В связи с этим ионы металлов также называют «суперкислотами». После хелатирования ионами металлов плотность положительного заряда хитозана увеличивается, что приводит к усиленной адсорбции поликатиона на отрицательно заряженной поверхности клетки. Разумно, что антимикробная активность комплексов хитозан-металл должна быть выше, чем у самого хитозана [4].

В работе [5] было также установлено, что значение рН системы хитозан-цинк уменьшалось по мере процесса комплексообразования и уменьшалось тем быстрее, чем больше содержание Zn было в комплексах, что также является интересной зависимостью для изучения.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и оборудование

Исходные вещества:

- хитозан низкомолекулярный, Биопрогресс, хлопьевидный порошок; 2.7 кДа; степень ацетилирования 10%
- раствор сульфата цинка 0.5 М
- уксусная кислота 1%

Оборудование для опытов:

- магнитная мешалка с подогревом, Ulab US-1550D;
- аналитические весы, Ohaus Adventurer;
- низкотемпературный холодильник, Thermo Scientific;
- лабораторная машина для лиофилизации, Freeze Dryer Scientz – 10N;

Оборудование для исследований:

- анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z;
- ИК-спектрометр, IR-spirit Shimadzu

2.2 Методы исследования

Кажущийся гидродинамический радиус и дзета-потенциал частиц в воде оценивали при комнатной температуре при 25 °С на приборе Photocor Compact-Z, угол рассеивания для измерения радиусов – 90°, угол рассеивания при измерении дзета-потенциала – 20°, термостабилизированный полупроводниковый лазер с длиной волны 638 нм.

Инфракрасные спектры поглощения исходных веществ и полученных соединений были записаны на ИК Фурье-спектрометре IRSpirit с приставкой НПВО (алмаз) в области 400-4000 см⁻¹.

2.3 Ход работы

25 мг низкомолекулярного хитозана концентрацией 1 мг/мл растворили в 25 мл 1% уксусной кислоты, перемешивая на магнитной мешалке при 450 оборотах 15 минут до полного растворения хитозана, после чего добавляли раствор сульфата цинка 0.5 М в разных соотношениях. Были выбраны

соотношения: 0.5 Zn к 1 хитозану; 1 Zn к 1 хитозану; 2 Zn к 1 хитозану; 3 Zn к 1 хитозану. Растворы цинка в каждую систему добавлялись соответственно: 0.135 мл, 0.270 мл, 0.540 мл, 0.810 мл 0.5 М раствора сульфата цинка. Далее реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение часа.

По окончании синтеза полимерные системы были заморожены при -70°C в течение 48 часов и лиофильно высушены. В результате было выделено вещество в виде очень мелкого белого легкого порошка.

Также для исследуемых систем был измерен размер частиц и дзета-потенциал комплексов на анализаторе Photocor Compact-Z. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения Photocor и DynaLS.

Полученная система представляла собой коллоидный раствор, стабильный в течение непродолжительного времени при хранении в темноте в холодильнике.



Рис. 5. Образцы X3 1:1 Zn и X3 1: 0.5 Zn через 20 минут после начала смешивания растворов хитозана и сульфата цинка

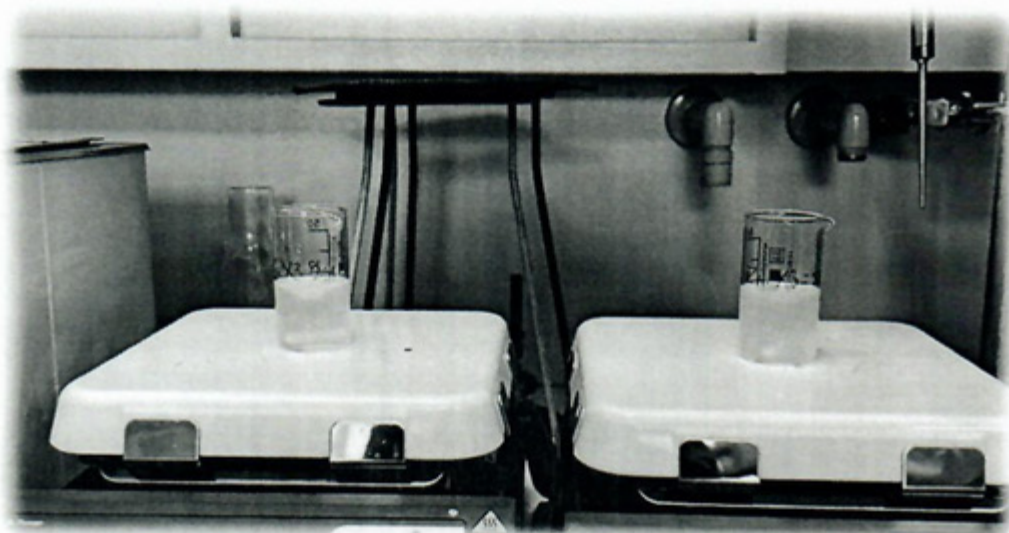


Рис. 6. Образцы ХЗ 1:2 Zn и ХЗ 1:3 Zn через 2 минуты после начала смешивания растворов хитозана и сульфата цинка

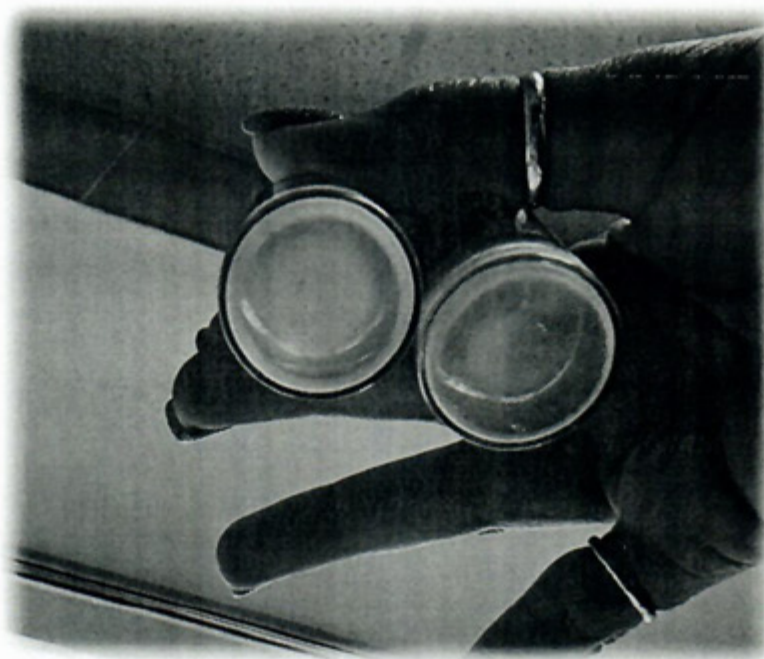


Рис. 7. Первые два образца ХЗ 1:1 Zn и ХЗ 1: 0.5 Zn спустя две недели



Рис. 8. Последние два образца X3 1:2 Zn и X3 2:3 Zn спустя сутки



Рис. 9. Первым двум образцам - 2 недели, последним двум - неделя

В результате синтеза в полученных образцах можно явно проследить зависимость между концентрацией цинка в соединении и мутностью раствора, выпадением осадка (X3 1:0.5 Zn начал мутнеть через сутки; X3 1:1 Zn начал мутнеть через 20 минут; X3 1:2 Zn начал мутнеть через 2 минуты; X3 1:3 Zn начал мутнеть через 1,5 минуты после смешивания исходных растворов) и даже цветом порошка, полученного после лиофильной сушки. Очевидно, что чем выше концентрация цинка, тем быстрее коллоид выпадает в осадок.

Говоря о цвете полученных порошков, первое соединение - белого цвета, второе - жёлтого, третье - розоватого, четвёртое - светло-серого.



Рис. 10. Соединения после лиофильной сушки

2.4 Анализ полученных соединений

2.4.1 Определение гидродинамических радиусов

Метод динамического рассеяния света (DLS) широко используется для измерения размеров коллоидных частиц и макромолекул. Радиус R частицы может быть определен на основе распределения интенсивности рассеянного света по углам. В методе DLS монохроматический лазерный луч излучается на раствор коллоидных частиц. Частицы рассеивают свет в разных направлениях и создают волну рассеянного света. Чтобы измерить радиус, измеряется распределение интенсивности рассеянного света в зависимости от угла рассеяния. В распределении света, полученном при помощи DLS, есть так называемый пик. Распределение может быть использовано для определения размера частиц, исходя из положения этого пика. Более конкретно, радиус R может быть рассчитан из положения пика в распределении размеров частиц при известном показателе преломления раствора и температуре наблюдения. Метод DLS позволяет измерить радиус частиц в диапазоне от 0,1 нм до 10 мкм. Однако, результаты могут быть искажены, если имеется широкий диапазон размеров или наличие агрегатов в растворе, поэтому DLS чаще всего используется для измерения частиц в диапазоне нанометров [6].

В нашей работе были исследованы зависимости величины гидродинамического радиуса от времени для полиэлектролитных систем хитозан – цинк с различными мольными соотношениями, графики зависимости представлены ниже:

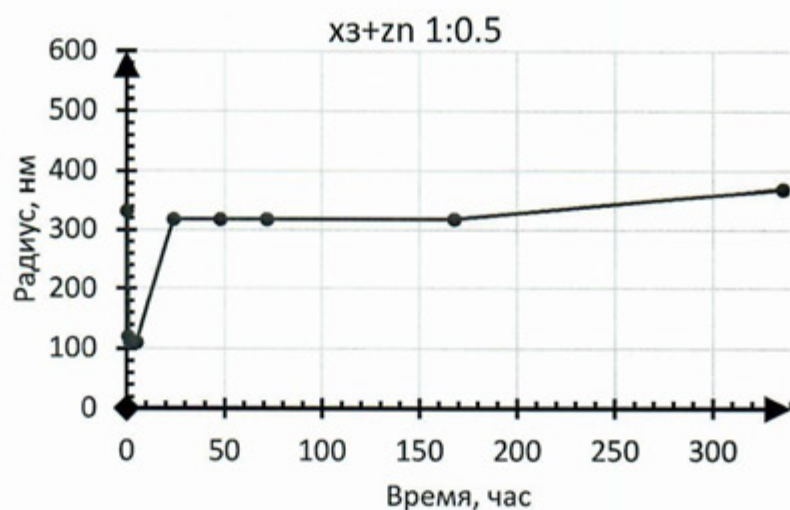


Рис. 11. Изменения гидродинамического радиуса у системы X3+Zn 1:0.5

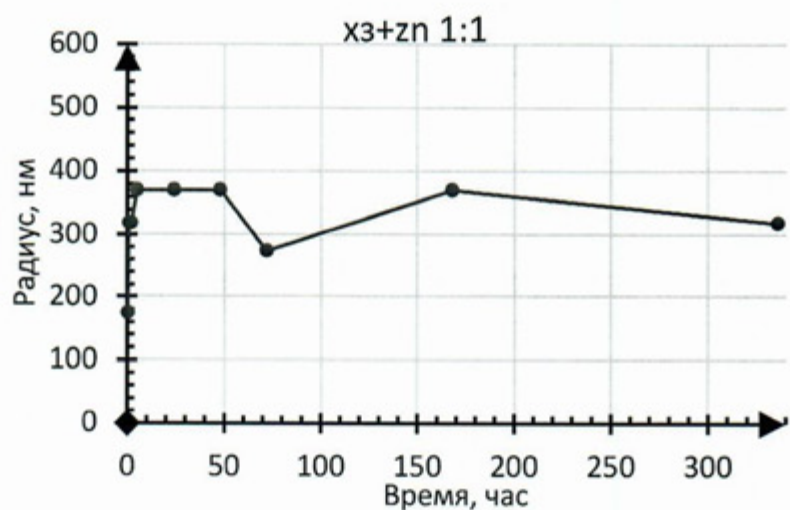


Рис. 12. Изменения гидродинамического радиуса у системы X3+Zn 1:1

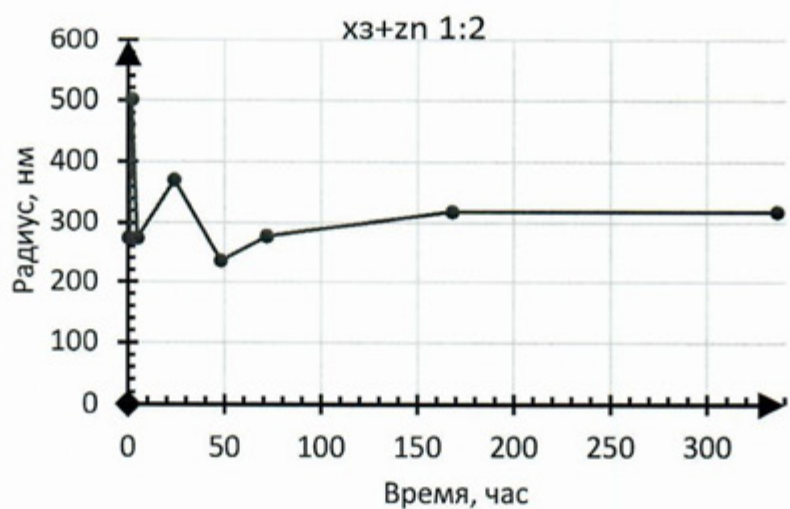


Рис. 13. Изменения гидродинамического радиуса у системы X3+Zn 1:2

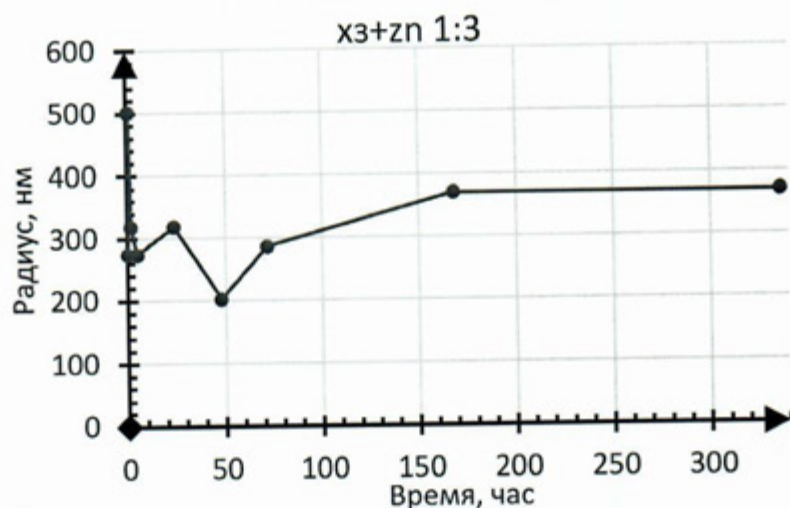


Рис. 14. Изменения гидродинамического радиуса у системы X3+Zn 1:3

Изменения в радиусах частиц на начальных временных этапах (сразу после добавления цинка) может свидетельствовать об образовании полиэлектролитного комплекса Хитозан-Цинк. При этом полученные частицы относятся к классу субмикро-/микрочастиц, и имеют стабильные размеры во времени в течении 14 дней.

2.4.2 Определение дзета-потенциала

Дзета-потенциал — это потенциал электрического заряда на поверхности заряженных частиц, таких как коллоидные частицы в дисперсных системах. Он определяется как разность потенциалов между поверхностью частицы и раствором, и он играет важную роль в понимании электростатических взаимодействий между коллоидными частицами, а также между частицами и окружающей средой. Дзета-потенциал можно определить экспериментально, используя методы измерения электрической проводимости, электрофореза или диффузионного потенциала частиц. Он зависит от многих факторов, включая электрический заряд поверхности частицы, свойства окружающей среды (в том числе среду, pH, ионную силу), температурный режим и других факторов.

В нашей работе были исследованы зависимости величины дзета-потенциала от времени для полиэлектролитных систем хитозан – цинк с

различными мольными соотношениями, графики зависимости представлены ниже:

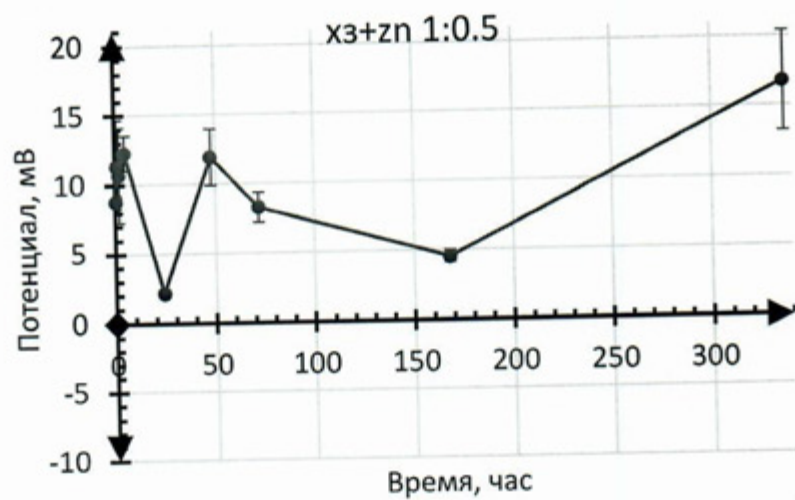


Рис. 15. Изменения дзета-потенциала у системы X3+Zn 1:0.5

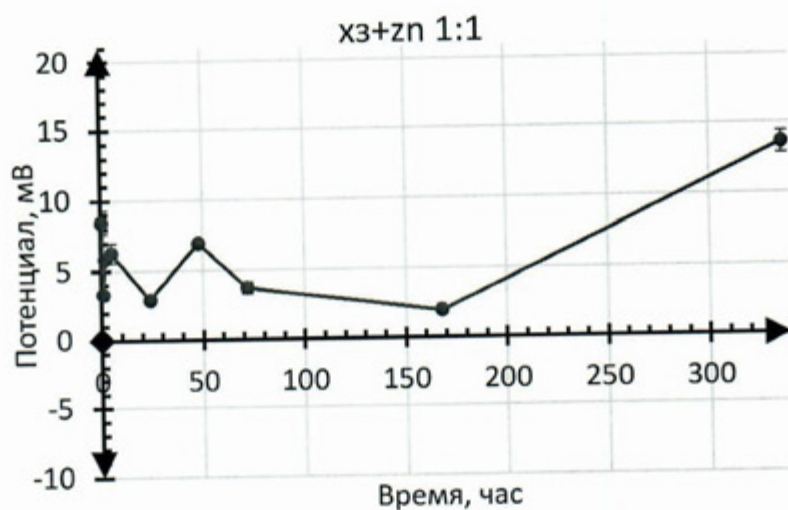


Рис. 16. Изменения дзета-потенциала у системы X3+Zn 1:1

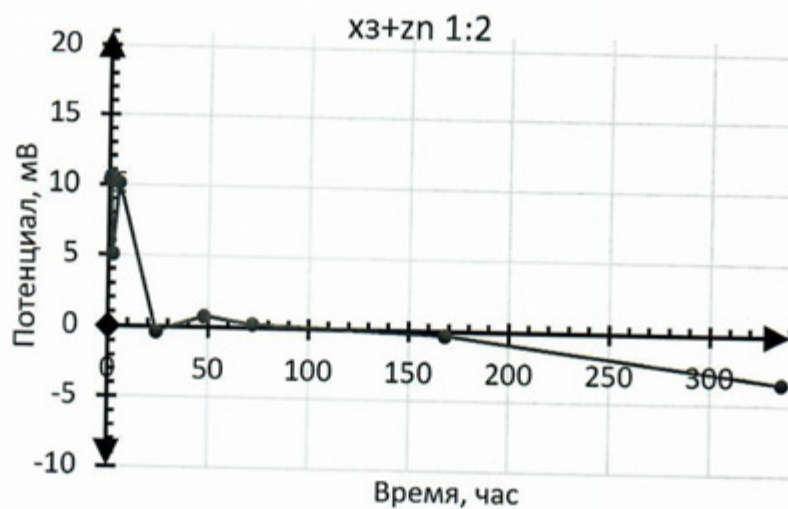


Рис. 17. Изменения дзета-потенциала у системы X3+Zn 1:2

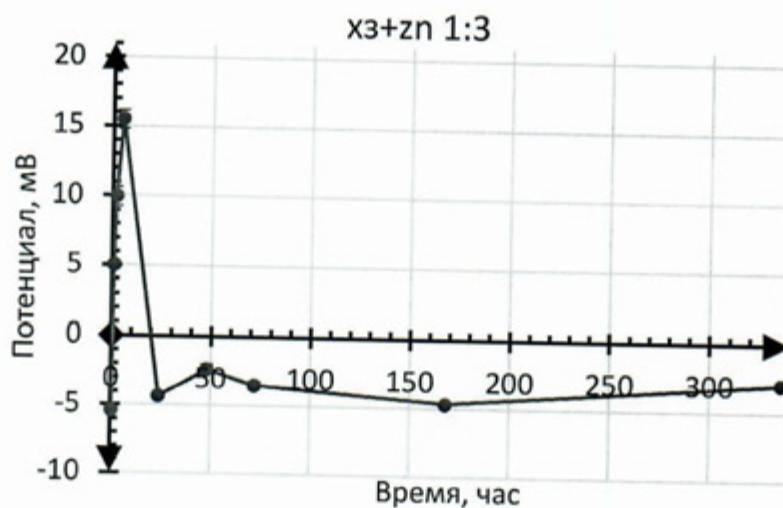


Рис. 18. Изменения дзета-потенциала у системы X3+Zn 1:3

Чем больше дзета-потенциал по модулю, тем устойчивее является коллоидная система [7]. Очевидно, с ростом концентрации ионов цинка в системе, дзета-потенциал стремится к нулю, таким образом, коллоидная система становится менее устойчивой и выпадает в осадок, что сходится с наблюдаемыми на практике эффектами (быстрое помутнение и выпадение с осадок исследуемых коллоидных систем).

2.4.3 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия – это метод исследования взаимодействия света в инфракрасном диапазоне с веществом. Спектроскопические данные,

полученные с помощью этого метода, могут помочь идентифицировать молекулярную структуру материалов, изучать характеристики их взаимодействия с другими материалами, а также определять физические и химические свойства молекул. Принцип работы инфракрасной спектроскопии основан на измерении электромагнитного излучения, которое поглощается материалом в инфракрасном диапазоне. Каждая молекула вещества имеет свою уникальную спектральную характеристику, которая зависит от типа химических связей между атомами в молекуле. Изучение излучения, прошедшего через образец, позволяет определить, какие типы связей имеются в материале, и как они связаны между собой.

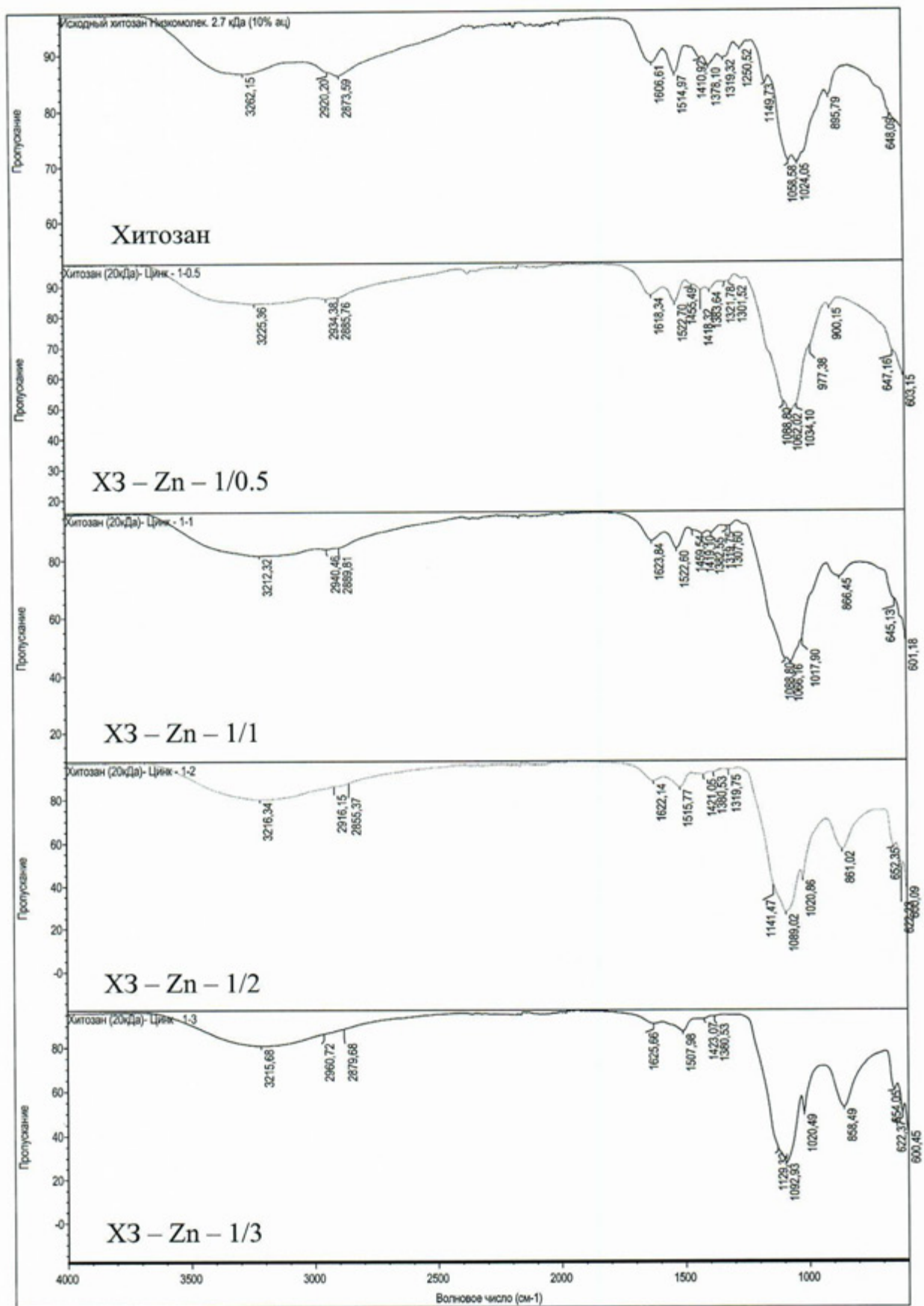


Рис. 19. График ИК для низкомолекулярного хитозана и каждого из образцов системы ХЗ+Zn

Во время обработки ИК-спектров были замечены закономерности в изменении полос поглощения, отвечающих за определенные функциональные группы [8-10]. Данные занесены в таблицу:

Таблица 1. Волновые числа максимумов (см^{-1}) полос поглощения

Соединение Характер. полоса	X3	X3:Zn 1:0,5	X3:Zn 1:1	X3:Zn 1:2	X3:Zn 1:3
Деформационные С-О-С	1024,05	1062,02	1066,16	1089,02	1092,93
Деформационные С-О-С и валентные С-С	1058,58	1088,80	1088,80	1141,47	1129,32
Деформационные NH_3^+	1378,10	1418,32	1459,54	1421,05	1423,07
Деформационные NH	1514,97	1522,70	1522,60	1515,77	1507,98
Валентные С=О	1606,61	1618,34	1623,84	1622,14	1625,66
Валентные С-Н	2920,20	2934,38	2940,46	2916,15	2960,72
	2873,59	2885,76	2889,81	2855,37	2879,68
Валентные О-Н и N-Н	3262,15	3225,36	3212,32	3216,34	3215,68

Сравнивая ИК-спектры, можно заметить смещение полос поглощения 1 амидной группы, валентных колебаний -ОН, -NH, С-Н, С-С групп, деформационных С-О-С, $-\text{NH}_3^+$, -NH, что говорит о взаимодействии хитозана с ионами цинка.

Выводы

1. Изучена научная литература по комплексным соединениям цинка и хитозана.
2. Осуществлён синтез комплексного соединения на основе хитозана и ионов цинка.
3. Были оценены значения гидродинамических радиусов и ζ -потенциалов для полимерных систем во времени.
4. Характер связи в комплексах был определён методом ИК – спектроскопии, оценено изменение в полосах поглощения относительно чистого хитозана.
5. Обнаружена прямая зависимость стабильности полимерной системы от концентрации ионов цинка - с повышением концентрации ионов металла повышается тенденция к дестабилизации коллоидной системы, что выражается в коагуляции, стремлении к минимуму ζ -потенциала с последующим выпадением комплекса в осадок.

Список литературы

1. Химия_элементов. В 2х т. - Т.2. Гринвуд Н.Н Эрншо А 2008 -666с.PDF, стр 524-543
2. Федосеева Е.Н., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. Деструкция хитозана в растворах под действием окислительно-восстановительной системы // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т. 48, No 10. С. 1930–1935.
3. Бабушкина И. В., Гладкова Е. В., Мамонова И. А., Белова С. В., Карякина Е. В. Регенерация экспериментальной раны под влиянием наночастиц цинка // ВНМТ. 2012. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/regeneratsiya-eksperimentalnoy-rany-pod-vliyaniem-nanochastits-tsinka> (дата обращения: 14.04.2023).
4. Wang S.F. и др. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // Polym. Degrad. Stab. 2005. Т. 90, No 1. С. 110.
5. Xiaohui Wang, Yumin Du*, Hui Liu. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex. Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China. Received 16 June 2003; revised 16 June 2003; accepted 17 November 2003 С. 24.
6. Бочаров К.В., Марукович Н.И., Куксин. А.Ю. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах. Учебно-методическое пособие. Москва: МФТИ, 2016. 40 с.
7. «Фотокор». Дзета-потенциал. Двойной электрический слой. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential> (дата обращения: 14.04.2023).
8. Комова Е.П., Скоробогатова Е.В., Арбатский А.П., Карташов В.Р., взаимодействие хитозана с ионами некоторых d-металлов в водном растворе уксусной кислоты; Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева. С. 253-254.

9. Большаков И. Н., Сизых А. Г., Сурков Е. В., Дуреева Н. С., Шунтиков А. В. Электронные и колебательные спектры хитозана // Хитин и хитозан : материалы VIII междунар. конф. Казань, 2006. С. 86–89.
10. Вохидова Н.Р. Полимер металлические системы хитозана *Bombyx mori* / Н.Р. Вохидова, С.Ш. Рашидова. МВиССО РУз, НУУз им. Мирзо Улугбека, НИЦ Химии и физики полимеров. –Ташкент: Фан, 2016. –128 с.

