

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

наименование кафедры

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ХИТОЗАНА И НАНОТРУБКИ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента **4** курса **4032** группы

направления 03.03.03 «Радиофизика»

код и наименование направления

института физики

наименование факультета

Плаксина Михаила Игоревича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор, д. ф.-м. н., профессор

Г.Н. Тен

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

О.Е. Глухова

уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

инициалы, фамилия

Саратов 2022 г.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Наноструктурированные материалы в настоящее время стали важной вехой в развитии науки и новых технологий в сфере медицины, биологии и микроэлектроники. Такие вещества могут быть использованы в различных областях, включая тканевую инженерию, доставку лекарств [1], различные устройства новой концепции и имплантаты, стоматологию, для создания раневых покрытий [2].

Одним из наиболее интересных и перспективных материалов в области применения нанотехнологий в медицине и микроэлектронике является хитозан и его производные. Это устойчивые материалы с уникальными биологическими и физическими свойствами.

Так же свое применение хитозан смог найти в микроэлектронике. Для изготовления нейроморфных транзисторов в качестве диэлектрика затвора используется твердотельная электролитная пленка из хитозана, а в качестве канального слоя, соответственно, используется аморфная пленка IGZO.

В настоящее время **актуальной задачей** современной науки является создание биоразлагаемого и биосовместимого композита, обладающего высокими прочностными характеристиками медицинского назначения.

Целью данной работы является изучение взаимодействия хитозана с однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Для этого были использованы традиционные, хорошо зарекомендовавшие себя методы колебательной и электронной спектроскопии. Расчёт структуры, колебательных и электронных спектров был выполнен методом DFT с помощью программы Gaussian-09.

Описание структуры работы. Данная работа состоит из введения, двух глав (литературного обзора и экспериментальной части), заключения, списка использованных источников и приложения. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 56 страниц, включая 2 таблицы и 14 рисунков. Проанализировано 49 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** рассмотрены основные особенности и физико-химические свойства материалов на основе хитозана их актуальность в развитии технологий и науки, в различных областях микроэлектроники, медицины и биологии.

Хитозан является биосовместимым, биоразлагаемым и нетоксичным, поэтому его можно использовать в медицинских целях в качестве противомикробных и ранозаживляющих биоматериалов. Он используется в качестве хелатирующего агента из-за его способности связываться с холестерином, жирами, белками и ионами металлов [3].

Благодаря многим привлекательным свойствам хитозана, таким как биоразлагаемость, естественное происхождение, обилие, реактивность и т.д., он имеет много областей применения, включая медицинскую, сельскохозяйственную, пищевую промышленность, косметику и пр.

Так же хитозан нашел свое применение в качестве диэлектриков затвора транзистора. Для изготовления нейроморфных транзисторов в качестве диэлектрика затвора используется твердотельная электролитная пленка из хитозана, а в качестве канального слоя, соответственно, используется аморфная пленка IGZO.

Биологический синапс осуществляет передачу сигналов и обработку информации между нейронами, проводя электрически запускаемые потоки ионных частиц [4]. Подробная принципиальная схема химического синапса с различными температурами показана на рис. 1 (а). Когда потенциал действия поступает в пресинапс, он запускает высвобождение нейротрансмиттеров. Нейротрансмиттеры диффундируют к постсинаптической мембране, что приводит к потоку ионов и изменению мембранной проводимости постсинаптических нейронов [5].

В синаптическом транзисторе импульсы напряжения, подаваемые на нижний и боковой электроды затвора, рассматриваются как пресинаптические всплески, а ток в канале рассматривается как постсинаптическая активность соответственно. Подвижные протоны в диэлектрическом слое хитозана действуют как

нейромедиаторы и мигрируют в ответ на пресинаптические всплески. На рис. 1 (б) показана эквивалентная электрическая схема синаптического транзистора.

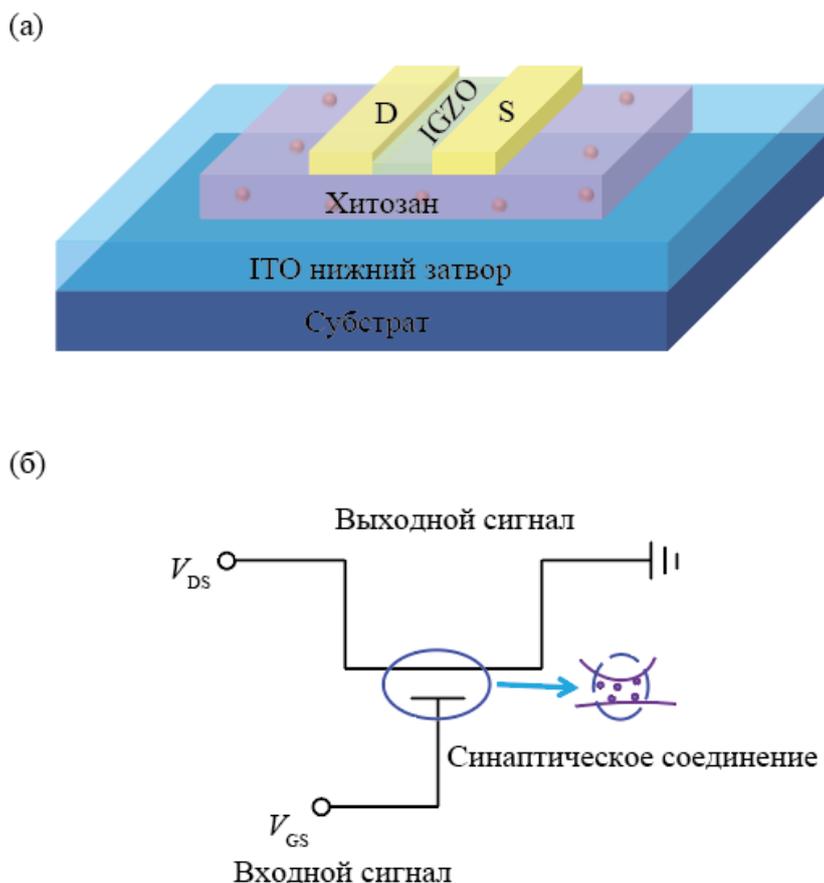


Рисунок 1 – Структурные схемы нейроморфного транзистора. (а) принципиальная схема синаптический транзистор EDL на основе IGZO; (б) эквивалентная электрическая схема синаптического транзистора.

Диэлектриком затвора этого нейроморфного транзистора является хитозановый электролит, который обладает большой емкостью EDL на низкой частоте.

Во **второй главе** приведена информация о результатах расчётов квантово-механическим методом электронных и колебательных спектров хитозана, димера хитозана, сукцината хитозана и их комплексов с фрагментами нанотрубки.

$Q(C_1O_1)$, $Q(C_1O'_4)$ и валентному колебанию связи O'_3H' , участвующей в образовании водородной связи.

В спектрах КР при образовании димера хитозана в области $\sim 1000-1600$ cm^{-1} наибольшую интенсивность имеют линии колебаний, форма которых отвечает изменению длины связи C_4O_4 и валентных углов $C'_6O'_6H'$, C_6O_6H . А в области ~ 600 cm^{-1} наблюдается увеличение интенсивности линий, отвечающих изменению валентных углов шестичленного кольца хитозана $ССС$ и $СОС$. Отметим, что взаимодействие димера хитозана с фрагментом ОУНТ приводит к усилению интенсивности линий в спектре КР в области ~ 500 cm^{-1} .

Известно, что в электронных спектрах поглощения тонких пленок хитозана проявляются интенсивные полосы поглощения с максимумами при 173 и 185 нм в зависимости от качества образца.

Нами были проведены расчёты мономера хитозана и его димера (рис. 3).

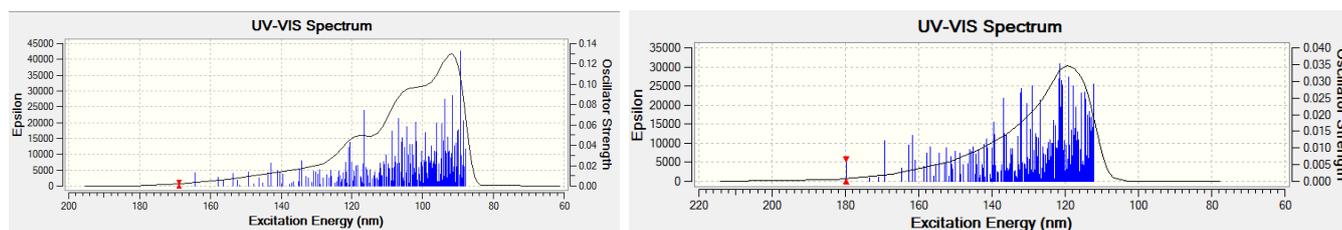


Рисунок 3 – Электронные спектры мономера (слева) и димера хитозана (справа)

Согласно выполненному расчёту мономер имеет максимум $\lambda=118$ нм ($\epsilon=15000$), а в электронном спектре димера хитозана наблюдается сдвиг – $\lambda=120$ нм ($\epsilon=30000$). Меняя число элементарных мономерных структур и задавая длину полимерной цепочки, можно сдвигать максимум длинноволновой полосы поглощения и увеличивать ее интенсивность.

Далее был вычислен электронный спектр сукцината хитозана (рис.4).

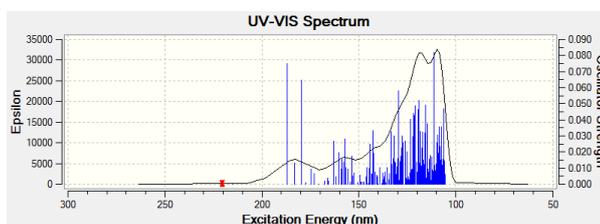
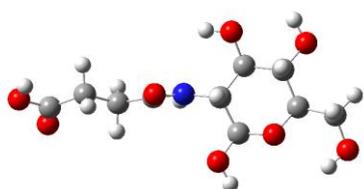


Рисунок 4 – Мономер сукцината хитозана (слева) и его электронный спектр (справа)

Сукцинат хитозана позволяет сразу воспроизвести характерные полосы поглощения хитозана в области ~170 и ~180 нм. Кроме того, сукцинат хитозана обладает лучшей растворимостью по сравнению с хитозаном, что делает его применение более широким как в области электроники, так и медицинских приложениях.

Одним из важных вопросов применения хитозана в области создания каркасных бионаноккомпозитов является вопрос влияния нанотрубки на электронный спектр хитозана.

На рис. 5 приведен электронный спектр нанотрубки, а на рис. 6 – электронный спектр мономера хитозана и нанотрубки.

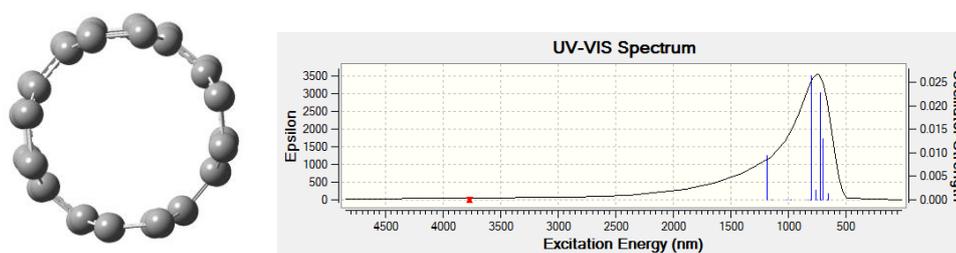


Рисунок 5 – Нанотрубка (слева) и электронный спектр (справа)

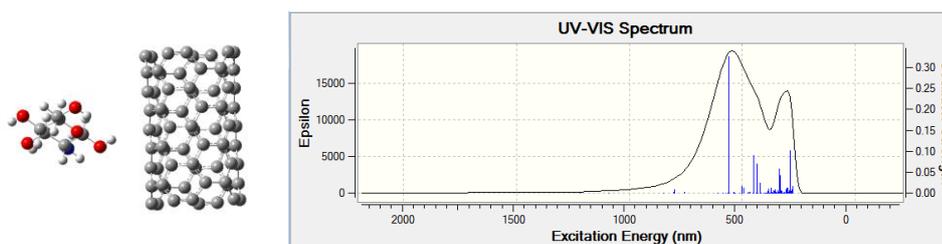


Рисунок 6 – Молекулярная структура комплекса мономера хитозана с нанотрубкой (слева) и соответствующий электронный спектр поглощения (справа)

Сравнение электронных спектров поглощения нанотрубки, мономера хитозана и наноккомпозита показывает, что нанотрубки в наноккомпозите

практически не влияют на электронный спектр собственно самого хитозана (разностный спектр). Это позволяет использовать смесь хитозана с ОУНТ как диэлектрик, но при условии небольшой концентрации нанотрубок.

Заключение

В работе представлены результаты теоретического структурного и спектрального исследования трех молекулярных моделей хитозана: элементарного звена биополимера хитозана, его димера, сукцината хитозана и био-нанокompозита хитозана с ОУНТ.

1. Вывод о структурных изменениях молекулы хитозана в комплексе с ОУНТ получен из анализа оптимизированной структуры. Показано, что взаимодействие димера с ОУНТ приводит к значительному (на 10–30 град) изменению углов, связывающих элементарные звенья хитозана. Кроме того, наблюдается увеличение угла водородного мостика O_5HNO_3' на 13,5 град, а расстояние между электроотрицательными атомами остается неизменным и равным 2.71 Å. В результате структурных изменений димер хитозана приобретает линейный вид и располагается вдоль ОУНТ.
2. Структурные изменения приводят к характерным изменениям колебательных спектров: в ИК спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах КР – увеличение интенсивности линий в низкочастотной области $\sim 400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$.
3. Расчёт электронных спектров мономера хитозана, его димера и сукцината хитозана показал, что число мономерных звеньев позволяет управлять положением полос поглощения и их интенсивностью.
4. Смещение хитозана с нанотрубками не меняет проводимости хитозана и, соответственно смеси, если концентрация нанотрубок мала по сравнению с концентрацией хитозана.

Список использованной литературы

- [1] Горовой Л., Косяков В. Сорбционные свойства хитина и его производных. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихревой, В.П. Варламова – Изд. «Наука». – М. – 2006 – С.217-247.
- [2] Кайминь И.Ф., Димантс С.И. Хитозановые бумаги в медицинской практике и в стоматологии. Производство и применение хитина и хитозана. Тезисы IV Всероссийской конференции. Изд. «ВНИРО». – 1995 – С.54-55.
- [3] Aryaei A, Jayatissa AN, Jayasuriya AC (2014) Mechanical and biological properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposite films. *J Biomed Mater Res A* 102: 2704–2712. doi: 10.1002/jbm.a.34942
- [4] Zhu L Q, Wan C J, Guo L Q, et al. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems. *Nat Commun*, 2014, 5: 3158
- [5] Bi G, Poo M. Synaptic modifications in cultured hippocampal neurons: dependence on spike timing, synaptic strength, and postsynaptic cell type. *J Neurosci*, 1998, 18: 10464–10472
- [6] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009. 394 p.