

УДК 547.917:66.081:543.42

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-1-321-328

КОМПОЗИТ ХИТОЗАН–ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ И ЕГО КОМПЛЕКС С ИОНАМИ СВИНЦА

Яковишин Л. А.¹, Ткаченко Э. В.¹, Гришкова В. И.²

¹*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия*

²*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)*

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия

E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Проведен детальный ИК-спектроскопический анализ композита хитозана (Chit) с додецилсульфатом натрия (Ls) и его комплекса с катионами свинца(II). Данные ИК-спектроскопии указывают на ионные взаимодействия между Chit и Ls при образовании их композита. В процессе комплексообразования композита Chit–Ls с ионами Pb²⁺ участвуют связи SO молекулы Ls. Показано, что при этом изменилась морфология поверхности микрочастиц.

Ключевые слова: хитозан, додецилсульфат натрия, свинец, комплекс, ИК-Фурье-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетным направлением при создании новых материалов с функциональными свойствами является использование для их получения возобновляемых природных ресурсов. К таким исходным веществам относят полисахарид хитозан (Chit; рис. 1). Он проявляет иммуномодулирующую, противоопухолевую, антиоксидантную, бактериостатическую и фунгистатическую активность, имеет высокую биосовместимость к тканям человека и обладает высокими сорбционными свойствами [1]. Chit нашел применение в артропластике и стоматологии, для создания носителей лекарственных веществ, а также для модификации синтетических протезов кровеносных сосудов и т.д. [2–6].

Полиэлектролитные комплексы на основе Chit – это соединения, полученные путем его взаимодействия с другими полиэлектролитами [7]. Эти комплексы обладают уникальными свойствами благодаря комбинации положительно заряженных групп Chit с отрицательно заряженными группами другого полиэлектролита. Chit и его композиты имеют большой потенциал для создания инновационных продуктов с улучшенными контролируемыми характеристиками и широким спектром применения, в том числе в качестве перспективных адсорбентов [8].

Ранее были получены комплексы Chit (молекулярная масса $1,8 \cdot 10^5$ и $3,3 \cdot 10^5$; степень деацетилирования СДА 90 %) и додецилсульфата (лаурилсульфата) натрия (Ls; рис. 1), но детальный ИК-спектроскопический анализ данных

полиэлектролитных комплексов не был проведен [9]. Недавно разработаны композитные материалы на основе Ls и Chit, имеющего меньшую СДА, которые обладают хорошими адсорбционными свойствами по отношению к ионам свинца Pb^{2+} [10]. В связи с этим, целью данной работы явилось изучение композита на основе Chit и Ls и комплекса Chit–Ls–Pb(II) методами ИК-Фурье-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

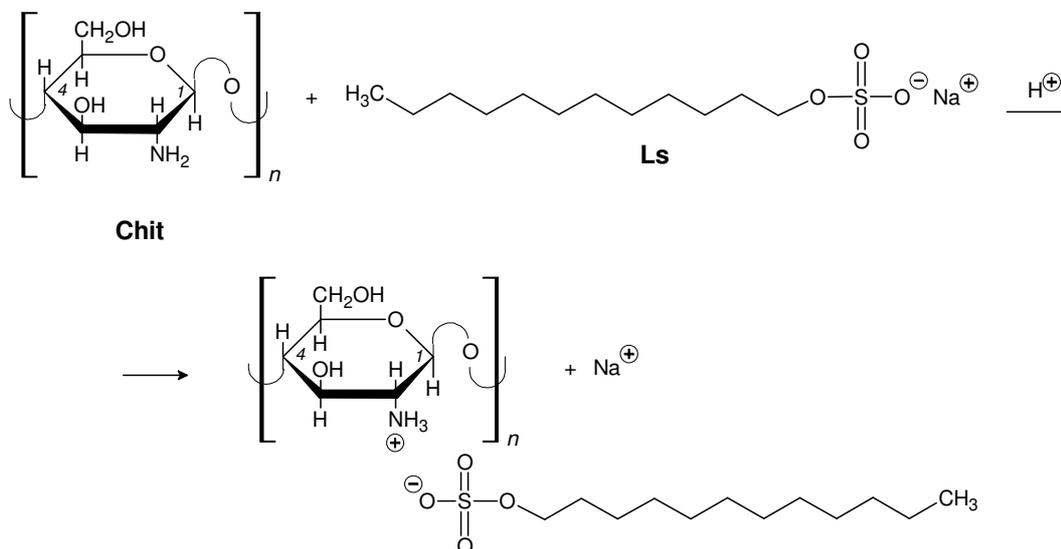


Рис. 1. Образование композита Chit–Ls.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Вещества. Использовали образцы Chit (200 кДа, СДА 83 %, ООО Биопрогресс, Россия) и Ls (Tainolin AS-95N, Taiwan NJC Corp., Тайвань). Для получения композитного сорбента раствор Ls (16 г Ls в 500 мл дистиллированной воды) при перемешивании медленно добавляли к раствору Chit (4 г Chit в 1000 мл 3 % водного раствора уксусной кислоты) в объемном соотношении 2:1. Выпавший осадок многократно промывали дистиллированной водой, затем центрифугировали, фильтровали и оставляли для высушивания при 60 °С на сутки. Полученный комплекс Chit–Ls представляет собой твердые желтоватые зёрна различного размера. Для использования в качестве сорбента вещество измельчали до частиц диаметром до 1 мм.

Стандартный образец нитрата свинца ($c(Pb^{2+}) = 10$ мг/л) разбавляли до 50 мкг/л. В раствор объемом 100 мл вносили 100 мг сорбента и оставляли на 6 ч при активном перемешивании. Затем осадок отфильтровывали и сушили при 60 °С в течение суток.

ИК-Фурье-спектроскопия. ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (СИМЕКС, Россия) с универсальной оптической приставкой НПВО-А (нарушенного полного внутреннего отражения) с алмазным элементом и

встроенным мини-монитором. Спектры получены в области 4000–550 см^{-1} (спектральное разрешение 4 см^{-1} ; 25 сканов). Для работы с ИК-спектрометром ФТ-801 использовали программу ZaIR 3.5 (СИМЕКС, Россия).

ИК-спектр Chit (ν , см^{-1}): 3227 (OH, NH), 2865 (CH), 1632 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Amid I}}$), 1590 (NH_2), 1550 (N–H+C–N_{Amid II}), 1537 (N–H+C–N_{Amid II}), 1511 (N–H+C–N_{Amid II}), 1481 (CH), 1454 (CH), 1414 (CH), 1374 (CH), 1335 (CH), 1312 (N–H+C–N_{Amid III}, CH), 1149 (C–O–C, C–OH), 1055 (C–O–C, C–OH), 1020 (C–O–C, C–OH), 985 (C–O–C, C–OH, C–C), 892 (CH), 685 (NH_2), 657 (OH), 617 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}_{\text{Amid IV}}$), 579 (CH), 566 (NH, CO).

ИК-спектр Ls (ν , см^{-1}): 3469 (OH), 2956 (CH), 2916 (CH), 2849 (CH), 1656 (H_2O), 1467 (CH), 1402 (CH), 1378 (CH), 1246 (SO), 1216 (SO), 1079 (SO), 1044 (SO), 1014 (C–O), 991 (SO), 971 (SO), 918 (CH), 825 (S–O–C), 762 (SO), 721 (CH), 631 (SO), 588 (SO).

ИК-спектр композита Chit–Ls (ν , см^{-1}): 3421 (OH, NH), 2956 (CH), 2918 (CH), 2871 (CH), 2851 (CH), 1625 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Amid I}}$, H_2O), 1524 (NH_2 , N–H+C–N_{Amid II}), 1467 (CH), 1378 (CH), 1337 (CH), 1215 (SO), 1082 (SO), 1057 (C–O–C, C–OH, SO), 992 (SO, C–O–C, C–OH), 973 (SO), 816 (CH), 766 (SO), 721 (CH, $\text{NH}_{\text{Amid V}}$), 655 (OH), 625 (SO), 581 (SO).

ИК-спектр комплекса Pb^{2+} с композитом Chit–Ls (ν , см^{-1}): 3412 (OH, NH), 2955 (CH), 2918 (CH), 2850 (CH), 1629 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Amid I}}$, H_2O), 1528 (N–H+C–N_{Amid II}), 1467 (CH), 1378 (CH), 1333 (CH), 1176 (SO), 1083 (SO), 1054 (C–O–C, C–OH, SO), 993 (SO, C–O, C–C, C–O–C, C–OH), 973 (SO), 886 (CH), 814 (CH), 763 (SO), 720 (CH, $\text{NH}_{\text{Amid V}}$), 663 (OH), 615 (SO), 573 (SO).

СЭМ. СЭМ проведена на микроскопе PHENOMproX (Phenom-World B.V., Нидерланды). Максимальное увеличение – $\times 150000$, разрешение – 8 нм, ускоряющее напряжение – 5, 10 и 15 кВ. В качестве подложки использовали двустороннюю липкую углеродную пластину (диаметр 10 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопический анализ. В ИК-спектре Chit наблюдается широкая полоса при 3227 см^{-1} , связанная с поглощением валентных колебаний связей O–H и N–H (рис. 2). В спектре также присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей C–O в группах C–O–C и C–OH (1149, 1055, 1020 и 985 см^{-1}).

Молекула Chit содержит остаточные N-ацетильные группы. Поэтому в спектре присутствуют дополнительные полосы поглощения, характерные для вторичного амида: Амид I (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$) при 1632 см^{-1} , Амид II (деформационные колебания N–H и валентные C–N) при 1550, 1537 и 1511 см^{-1} , а также Амид III (деформационные колебания N–H и валентные C–N) при 1312 см^{-1} и Амид IV (деформационные $\text{O}=\text{C}-\text{N}$) при 617 см^{-1} . Поглощение при 1590 см^{-1} обусловлено антисимметричными плоскими деформационными колебаниями свободной группы NH_2 .

Самой интенсивной полосой в ИК-спектре свободного Ls является полоса поглощения антисимметричных валентных колебаний связей SO. Она расщепляется на два пика с большей (при 1216 см^{-1}) и меньшей (при 1246 см^{-1}) интенсивностью.

Частоты поглощения симметричных валентных колебаний связей SO равны 1079 и 1044 см^{-1} .

При взаимодействии Ls с Chit сдвигается полоса поглощения симметричных валентных колебаний связи SO с 1079 до 1057 см^{-1} . Полоса поглощения антисимметричных валентных колебаний связей SO при 1216 см^{-1} Ls не смещается. Кроме того, при сопоставлении спектров отмечены низкочастотные сдвиги следующих полос поглощения связей SO: 631 \rightarrow 625 см^{-1} и 588 \rightarrow 581 см^{-1} .

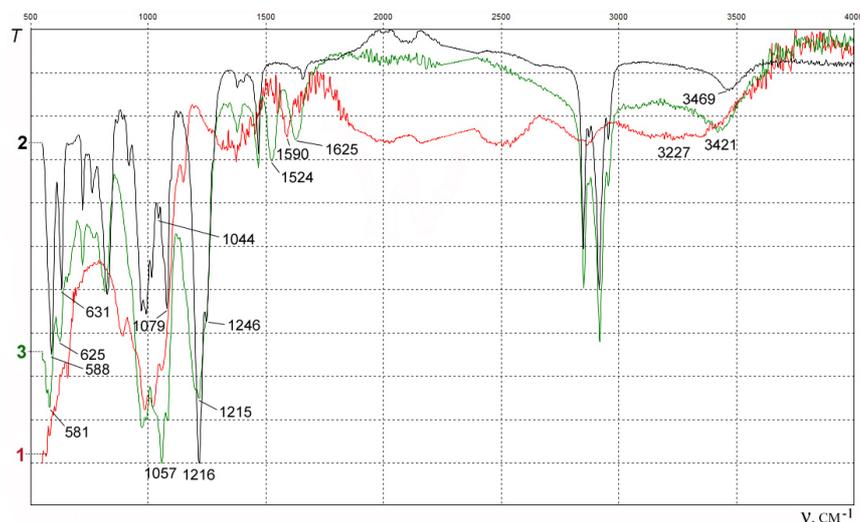


Рис. 2. ИК-спектры Chit (спектр 1), Ls (спектр 2) и их композита Chit-Ls (спектр 3).

Для получения композита Chit-Ls использован раствор Chit, содержащий уксусную кислоту, поэтому аминогруппа Chit будет протонирована (NH_3^+). На ионизированное состояние аминогруппы Chit в композите Chit-Ls указывает низкочастотное смещение полос поглощения деформационных колебаний связей NH. При этом наиболее интенсивная среди них полоса поглощения индивидуального Chit при 1590 см^{-1} и менее интенсивная полоса Амид II сдвигаются в спектре композита к 1524 см^{-1} . Таким образом, данные ИК-спектроскопии указывают на ионные взаимодействия между Chit и Ls при образовании их композита.

Образование комплекса катионов Pb^{2+} с композитом Chit-Ls приводит к множественным низкочастотным смещениям полос поглощения связей SO (рис. 3). Так, наиболее существенный сдвиг был отмечен для полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний связей SO. Она сдвигается с 1215 см^{-1} к 1176 см^{-1} . Также наблюдается смещение полосы поглощения деформационных колебаний связей S=O при 625 см^{-1} на -10 см^{-1} . Полоса при 581 см^{-1} сдвигается к 573 см^{-1} . Эти факты указывают на участие связей SO композита Chit-Ls во взаимодействии с катионами свинца.

Комплексообразование с ионами Pb^{2+} практически не вызывает сдвига полос поглощения валентных колебаний связей C–O в группах C–O–C и C–OH у Chit, входящего в состав композита с Ls. Очевидно, что группы OH у Chit не вовлечены в формирование комплекса.

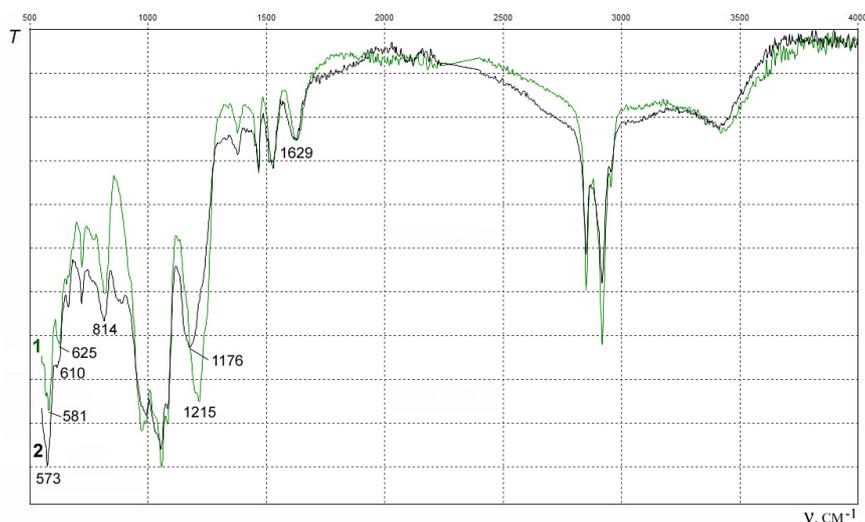


Рис. 3. ИК-спектры композита Chit–Ls (спектр 1) и комплекса Chit–Ls–Pb(II) (спектр 2).

СЭМ-анализ. Частицы Chit имели округлую форму и гладкую поверхность (рис. 4, А). У композита Chit–Ls пластинчатые частицы с неровными краями и небольшой шероховатой поверхностью, что, возможно, вызвано высвобождением воды в процессе его высушивания (рис. 4, Б). У комплекса композита Chit–Ls–Pb(II) изменилась морфология поверхности микрочастиц. Они утолщились, имеют разнообразную топологическую форму, пористую поверхность и разный размер (рис. 4, В).

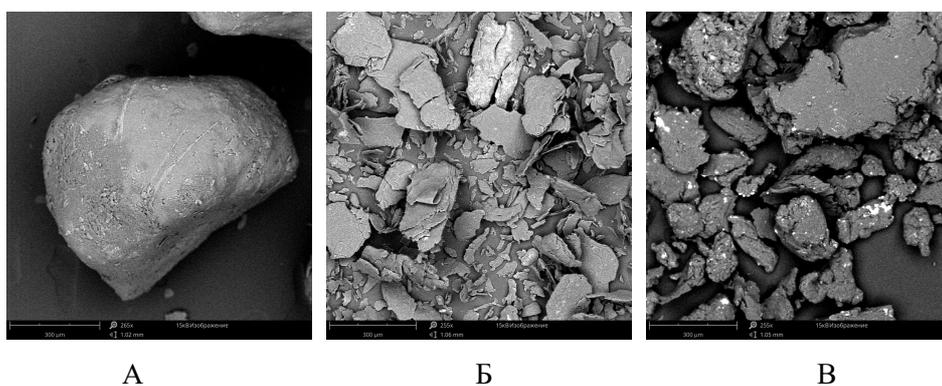


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии Chit (А), композита Chit–Ls (Б) и комплекса Chit–Ls–Pb(II) (В).

Работа выполнена на оборудовании Севастопольского государственного университета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен детальный ИК-Фурье-спектроскопический анализ композита Chit–Ls и комплекса Chit–Ls–Pb(II).
2. Композит Chit и Ls формируется за счет ионных взаимодействий между компонентами. В комплексообразовании композита Chit–Ls с катионами свинца принимают участие связи SO молекулы Ls.
3. Взаимодействие композита Chit–Ls с ионами Pb(II) сопровождается изменением морфологии поверхности микрочастиц.

Список литературы

1. Zargar V. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications / V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti // *ChemBioEng Reviews*. – 2015. – Vol. 2, № 3. – P. 204–226.
2. Kusmono. Water sorption, antimicrobial activity, and thermal and mechanical properties of chitosan/clay/glycerol nanocomposite films / Kusmono, I. Abdurrahim // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5, № 8. – e02342.
3. Бузинова Д. А. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана / Д. А. Бузинова, А. Б. Шиповская // *Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология*. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 42–46.
4. Shi L. E. Chitosan nanoparticles as drug delivery carriers for biomedical engineering / L. E. Shi, X. J. Fang, L. Y. Xing [et al.] // *J. Chem. Soc. Pakistan*. – 2011. – Vol. 33, № 6. – 929–934.
5. Yakovishin L. Development and IR spectroscopic analysis of composite materials based on poly(methyl methacrylate) and chitosan / L. Yakovishin, E. Tkachenko, Y. Tolstenko [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2022. – Vol. 1065. – P. 145–154.
6. Yakovishin L. A. Composite materials based on dental acrylic plastic and chitosan / L. A. Yakovishin, E. V. Tkachenko // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8, № 4. – 20218413.
7. Ринодо М. ПАВ-полиэлектролитные комплексы на основе производных хитина / М. Ринодо, Н. Р. Кильдеева, В. Г. Бабак // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. 52, № 1. – С. 84–91.
8. da Silva Alves D. C. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments / D. C. da Silva Alves, B. Healy, L. A. d. A. Pinto [et al.] // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 3. – 594.
9. Вихорева Г. А. Комплексообразование в системе додецилсульфат натрия хитозан / Г. А. Вихорева, В. Г. Бабак, Е. Ф. Галич [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 947–952.
10. Ткаченко Э. В. Изучение сорбционной способности комплекса хитозан-додецилсульфат натрия на примере сорбции ионов свинца / Э. В. Ткаченко, С. В. Русяев // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия*. – 2023. – Т. 9 (75), № 2. – С. 268–275.

CHITOSAN–SODIUM DODECYL SULFATE COMPOSITE AND ITS COMPLEX WITH LEAD IONS

Yakovishin L. A.¹, Tkachenko E. V.¹, Grishkovets V. I.²¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russia²V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

E-mail: chemseventu@rambler.ru

Recently, composite materials based on chitosan (Chit) and sodium dodecyl sulfate or lauryl sulfate (Ls) have been developed, which have good adsorption properties with respect to lead ions Pb^{2+} . However, their detailed IR spectroscopic analysis has not been carried out. To obtain the Chit–Ls composite, a Chit solution (200 kDa, deacetylation degree 83 %) containing acetic acid was used, so the amino group of Chit will be protonated (NH_3^+). The ionized state of the Chit amino group in the Chit–Ls composite is indicated by the low-frequency shift of the absorption bands of the bending vibrations of NH bonds. In this case, the most intense absorption band of individual Chit at 1590 cm^{-1} and the less intense Amide II bands are shifted in the spectrum of the composite to 1524 cm^{-1} . Thus, the IR spectroscopy data indicate ionic interactions between Chit and Ls during the formation of their composite.

The formation of Pb^{2+} complex with the Chit–Ls composite results in multiple low-frequency shifts of the absorption bands of SO bonds. The most significant shift was observed for the absorption band of asymmetric stretching vibrations of SO bonds. It shifts from 1215 cm^{-1} to 1176 cm^{-1} . A shift of the absorption band of bending vibrations of S=O bonds at 625 cm^{-1} by -10 cm^{-1} is also observed. The band at 581 cm^{-1} shifts to 573 cm^{-1} . These facts indicate the participation of SO bonds in the Chit–Ls composite in the interaction with lead cations.

Complexation with Pb^{2+} ions causes virtually no shift in the absorption bands of stretching vibrations of C–O bonds in the C–O–C and C–OH groups of Chit, which is part of the composite with Ls. It is obvious that the OH groups of Chit are not involved in the formation of the complex.

SEM showed that the Chit–Ls composite has plate-like particles with uneven edges and a small rough surface. The surface morphology of the microparticles of the Chit–Ls–Pb(II) composite complex has changed. They have become thicker, have a diverse topological shape, a porous surface, and different sizes.

Keywords: chitosan, sodium dodecyl sulfate, lead, complex, IR-Fourier spectroscopy, scanning electron microscopy.

References

1. Zargar V., Asghari M., Dashti A. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications, *ChemBioEng Reviews*, **2** (3), 204 (2015).
2. Kusmono, Abdurrahim I. Water sorption, antimicrobial activity, and thermal and mechanical properties of chitosan/clay/glycerol nanocomposite films, *Heliyon*, **5** (8), e02342 (2019).
3. Buzinova D. A., Shipovskaya A. B. Sorption and bactericide properties of chitosan films, *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, **8** (2), 42 (2008). (in Russ.).

4. Shi L. E., Fang X. J., Xing L. Y., Chen M., Zhu D. S., Guo X. F., Zhao L. M., Tang Z. X. Chitosan nanoparticles as drug delivery carriers for biomedical engineering, *J. Chem. Soc. Pakistan*, **33** (6), 929 (2011).
5. Yakovishin L., Tkachenko E., Tolstenko Y., Korzh E. Development and IR spectroscopic analysis of composite materials based on poly(methyl methacrylate) and chitosan, *Materials Science Forum*, **1065**, 145 (2022).
6. Yakovishin L. A., Tkachenko E. V. Composite materials based on dental acrylic plastic and chitosan, *Chimica Techno Acta*, **8** (4), 20218413 (2021).
7. Rinaudo M., Kildeeva N. R., Babak V. G. Surfactants-polyelectrolyte complexes based on chitin derivatives, *Russian Chemical Journal*, **52** (1), 84 (2008). (*in Russ.*).
8. da Silva Alves D. C., Healy B., Pinto L. A. d. A., Cadaval T. R. S. Jr., Breslin C. B. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments, *Molecules*, **26** (3), 594 (2021).
9. Vikhoreva G. A., Babak V. G., Galich E. F., Gal'braikh L. S. Complex formation in the sodium dodecyl sulfate–chitosan system, *Polymer Science. Series A*, **39** (6), 947 (1997). (*in Russ.*).
10. Tkachenko E. V., Rusyaev S. V. Study of the sorption capacity of the chitosan-sodium dodecyl sulfate complex on the example of lead ion sorption, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **9** (2), 268 (2023). (*in Russ.*).