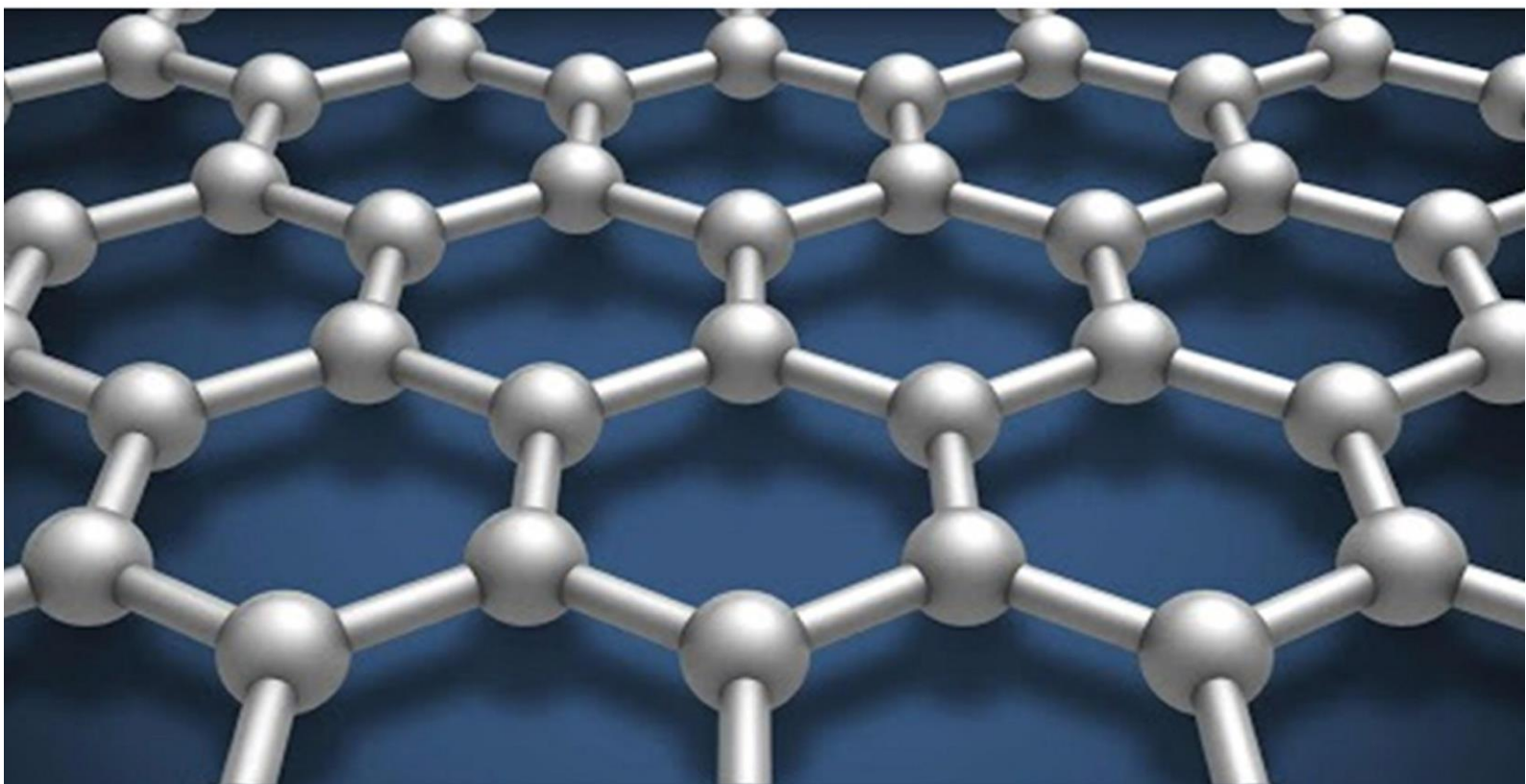


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИТА
ХИТОЗАН/ГИДРОКСИАПАТИТ

Н.Ж. Бурханова, И.Н. Нургалиев, С.Ш. Рашидова

Введение. Регенерация и восстановление кости представляют собой основные проблемы в реконструктивной хирургии, биодоступность аутотрансплантата не позволяет заполнять продольные дефекты более пяти сантиметров [1]. В биомедицинских нанотехнологиях самосборка природного материала рассматривается как ключевой метод, который позволит производить биоматериалы и нанокompозиты восходящими методами, смешиванием, измельчением и другими методами [2]. Нанокompозиты на основе хитозана (ХЗ), в том числе и гидроксиапатитом (ГА) могут быть использованы в качестве базового материала для каркасных устройств и в качестве средств модификации используемых в настоящее время биомедицинских устройств для повышения эффективности регенерации тканей [3-6]. Методом гибридизации *insitu* успешно синтезированы нанокристаллические композиты с различным соотношением ГА/ХЗ. Установлено, что ГА хорошо агрегирует в полимерной матрице ХЗ, демонстрируя гомогенную структуру и распределение в полимерной матрице [7-13]. Несмотря на всю эту активность, мало что известно о поверхностях таких наноразмерных частиц и о химической связи с природными полимерами.

Методы первых принципов, основанные на теории функционала плотности (DFT), применяется во многих исследованиях для получения структурных и электронных данных, понимания реакционной способности некоторых функциональных групп для многих систем и молекул [14]. Механизм образования нанокompозитов исследовался в ряде статей по изучению взаимодействий в системах биополимер/ГА [15, 16], в которых рассматривалось взаимодействие биополимеров со структурными частями ГА, т.е. ионами Ca^{2+} и PO_4^{3-} .

В данной работе мы рассматриваем взаимодействие пентамера ХЗ со структурой ГА, чтобы лучше понять процесс их взаимодействия. Целью этого исследования является DFT исследование взаимодействия между ГА и ХЗ, чтобы понять его природу.

Объекты и методы исследований. В данной работе проведены квантово-теоретические расчеты, вычислены его свойства и оптимизирована модель взаимодействия пентамерной цепи ХЗ со структурой ГА и

рассчитали его свойства на основе B3LYP/6-31G(d,p) уровня (DFT) [17] с использованием пакета GAUSSIAN09 [18]. Энергию адсорбции ГК на поверхности цепи ХЗ рассчитывали по уравнению:

$$E_i = E_{\text{композит}} - E_{\text{ГА}} - E_{\text{ХЗ}}$$

где $E_{\text{ГА}}$, $E_{\text{ХЗ}}$ и $E_{\text{композит}}$ – полная энергия композита, ХЗ и ГА. Чем меньше энергия адсорбции (более отрицательная), тем стабильнее адсорбированные конфигурации. Рассчитанные энергии адсорбции (E_i) были скорректированы на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE) во всех структурах с использованием схемы поправки Бойса Бернарди [19]. Поэтому метод противовеса с использованием атомов-«призраков» был использован для расчета скорректированных энергий связи E_{BSSE} в соответствии со следующим уравнением:

$$E_{\text{BSSE}} = E_{\text{композит}} - E_{\text{ГА}}^{\text{ghost}} - E_{\text{ХЗ}}^{\text{ghost}}$$

где $E_{\text{ГА}}^{\text{ghost}}$ и $E_{\text{ХЗ}}^{\text{ghost}}$ энергии, которые были оценены посредством расчета с призрачной орбиталью ГА и ХЗ соответственно.

Результаты и их обсуждение. Энергия адсорбции, перенос заряда и равновесное расстояние для наиболее стабильной структуры составляют -1,44 эВ, 1,073 Å и 0,246 э соответственно. Высокое значение энергии адсорбции свидетельствует о хемосорбции ГА на поверхности ХЗ. Равновесное расстояние (ближайший атом ГА и ХЗ) составляет около 2,053 Å в системе ГА/ХЗ. Наиболее благоприятная структура ГА на поверхности ХЗ после оптимизации показана на рисунке 1.

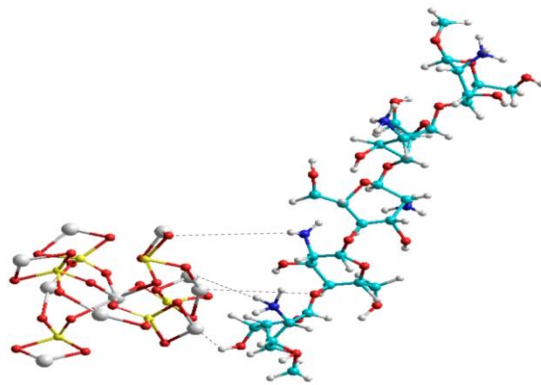


Рис. 1. Оптимизированная структура композита ГА/ХЗ в наиболее стабильной конфигурации

Структура ГА расположена перпендикулярно поверхности цепи ХЗ. Мы наблюдали три следующих взаимодействия: атом N протонированной аминогруппы ($-\text{NH}_3^+$)

ХЗ взаимодействует с атомом О ГА, атом О карбоксильной группы (-ОН) ХЗ взаимодействует с Р- атом ГА, атом О карбоксильной группы (-ОН) ХЗ взаимодействует с катионом Ca^{2+} ГА. Полученные результаты сравнения энергии адсорбции и равновесного расстояния между атомами свидетельствуют о том, что энергия адсорбции между атомом N протонированной аминогруппы ($-\text{NH}_3^+$) ХЗ и атомом О ГА больше, чем у других взаимодействий. Равновесное

расстояние составляет 1,073 Å соответственно.

Результаты расчетов термодинамических параметров (теплота образования, энтальпия, теплоемкость, энтропия, свободная энергия) и ширины запрещенной зоны представлены в таблице 1. По результатам значений ширины запрещенной зоны и сопоставлению данных расчета взаимодействие имеет меньшее значение ширины запрещенной зоны и считается более стабильным с термодинамической точки зрения.

Таблица 1

Расчетные теплота образования, энтальпия, теплоемкость, энтропия, свободная энергия и ширина запрещенной зоны при взаимодействии ГА/ХЗ при 300 К.

Система	Теплота образования, Ккал/моль	Энтальпия, Ккал/моль	Heat capacity, кал/моль /К	Свободная энергия, Ккал/моль	Запрещенная зона, эВ
ГА/ХЗ	-491.93	19.445	112.80	-553.42	5.98
ГА	-352.75	13.571	101.63	-389.426	6.83
ХЗ	-365.407	15.576	92.529	-415.588	9.49

В таблице 2 представлены рассчитанные изменения числа электронов,

зарядов и полного дипольного момента исследуемого взаимодействия.

Таблица 2

Рассчитанные параметры (полный дипольный момент (д, дебай) и заряды) взаимодействия ГА/ХЗ.

	ГА/ХЗ	ХЗ
Полный дипольный момент	8.789	2.745
N-атом (2)	-0.3052	-0.4126
O-атом (1)	-0.4713	-0.4421
соединение с атомом О	-0.3265	-0.3948
H-атом (2)	0.3651	0.2684
Без электронов		
N-атом (2)	5.3128	5.3021
O- атом (1)	6.5221	6.4741
соединение с атомом О	6.3485	6.4034
H-атом (2)	0.6354	0.7542

Результаты расчетов свидетельствуют об увеличении парциальных зарядов атома азота и атома кислорода звена 2 ХЗ. Взаимодействие атома О НА с атомом водорода звена 2 ХЗ, привело к увеличению заряда Н-атома. Что касается рассчитанного числа электронов, то произошло уменьшение количества электронов обоих атомов N с атомом О ХЗ звена 2 по сравнению с этими атомами звеньев ХЗ без учета взаимодействия. Приведенные выше результаты показали отсутствие переноса электрона без отражения процесса ионизации в результате процесса взаимодействия. Суммарные дипольные моменты увеличены для всех схем. Рассчитанные значения дипольного момента отражают тот факт, что структура композита стала более реакционно способной по сравнению с ХЗ.

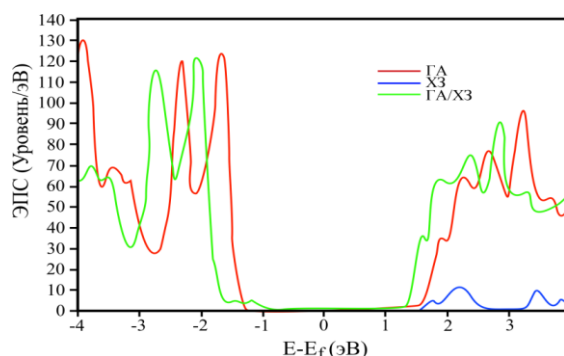


Рис. 2. Расчетная плотность состояний (DOS) для композита ГА/ХЗ в наиболее стабильной конфигурации

Также рассчитана и проанализирована электронная плотность состояний (ЭПС) композита для объяснения природы связывания. На рисунке 2 показана полная электронная плотность состояний для наиболее устойчивого взаимодействия. На

графике ЭПС вблизи уровня Ферми влияет адсорбция ГА на поверхность цепи ХЗ, и вблизи уровня Ферми становятся видны дополнительные пики, что демонстрирует, то, что произошла гибридизация между ГА и ХЗ. Хемосорбция ГА на цепи ХЗ может привести к заметному влиянию на электронную структуру ГА. В результате спектры ЭПСА до и после адсорбции изменялись, а их энергетический уровень смещался за счет химического взаимодействия. Таким образом, изменение уровня Ферми ГА ($E_f = -5,99$ эВ) и композита ГА/ХЗ ($E_f = -5,34$ эВ) заметно демонстрирует перенос заряда между ГА и ХЗ в процессе адсорбции. Перенос заряда был рассчитан с помощью метода анализа заряда Хиршфельда (таблица 1), поскольку он передает химически значимые заряды, чем метод Малликена и Бейдера. Полученные результаты показывают, что для наиболее благоприятного состояния композита ГА/ХЗ в процессе адсорбции передается примерно 0,246 е.

Заключение: Результаты по энергии адсорбции и равновесному расстоянию для ГА на поверхность цепи ХЗ свидетельствуют о том, что энергия адсорбции имеет большую величину, а равновесное расстояние между ГА на цепи ХЗ представляет собой малое расстояние. Сопоставление полученных результатов показало, что при отсутствии переноса электронов и последующей ионизации увеличивается общий дипольный момент. В соответствии с литературными данными [20, 21] и результатами расчетов нами была предложена модель наночастицы ГА/ХЗ. Таким образом, предполагается, что применение ГА в качестве нанонаполнителя в матрице ХЗ за счет сильных межфазных взаимодействий может повысить механическую стабильность нанокompозита. Результаты нашей работы будут полезны ученым для изучения возможных применений этих нанокompозитов в биомедицинской области.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Weiland A.J., Phillips T.W., Randolph M.A. Bone graft: a radiological, histological and biomechanical model comparing auto grafts, free vascularized bone allografts and grafts // *Plastic and Reconstructive Surgery*. 1984. V.74, I.3. – P. 368-379.
2. O'Brien F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering // *Materials Today*. 2011. V.14. I.3. – P.88-95.
3. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine review // *Materials (Basel)*. 2009. V.2. I.2. – P.399-498.
4. Reis R.L., Neves N.M. Chitosan/polyester-based scaffolds for cartilage tissue engineering: assessment of extracellular matrix formation // *ActaBiomater*. 2010. V.6. I.3. – P.1149-1157.
5. Jiang T., Fattah A., Laurencin C.T. In vitro evaluation of chitosan/poly(lactic acidglycolic acid) sintered microsphere scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. 2006. V.27, I.28. – P.4894-4903.
6. Suh F., Matthew W.T. Application of chitosan based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review // *Biomaterials*. 2000. V.21. I.24. – P. 2589-2598.
7. Oliveira J.M., Rodrigues M.T., Silva S.S., Malafaya P.B., Gomes M.E., Viegas C.A., Dias I.R., Azevedo J.T., Mano J.F., Reis R.L. Novel hydroxyapatite/chitosan bilayered scaffold for osteochondral tissue-engineering applications: Scaffold design and its performance when seeded with goat bone marrow stromal cells // *Biomaterials*. 2006. V.27. I.36. – P.6123-3137.
8. Falini G, Fermani S. Chitin mineralization // *Tissue engineering*. 2004. V.10. I.1-2. – P.1-6.
9. Soriente A., Fasolino I., Gomez-Sánchez A., Prokhorov E., Buonocore G.G., Luna-Barcenas G., Ambrosio L., Raucci M.G. Chitosan/hydroxyapatite nanocomposite scaffolds to modulate osteogenic and inflammatory response // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2022. V.110. I.2. – P.266-272.
10. Li B., Wang M., Shen J. Preparation and characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization: a potential material as internal fixation of bone fracture // *Biomaterials*. 2004. V.25. I.5. – P.779-785.
11. Zhang Y., Zhang M. Synthesis and characterization of macroporous chitosan/calcium phosphate composites scaffolds for tissue engineering // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2001. V.55. I.3. – P.304-312.
12. Nikpour M.R., Rabiee S.M., Jahanshahi M. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite materials for medical engineering applications. *Composites Part B: Engineering*. 2012. V.43, I.4. – P.1881-1886.
13. Pighinelli L., Kucharska M. Properties and structure of microcrystalline chitosan and hydroxyapatite // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2014. V.5. I.2. – P.128-138.
14. Avazova O.B., Milusheva R.Yu., Nurgaliev I.N., Rashidova S.Sh. Polymolecular complexes of chitosan with the Bombyx Mori Protein // *Bulletin of the University of Karganda – Chemistry*. 2022. V.107. I.3. – P.87-101.

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

- М.Н. Негматова, К.С. Негматова.** Исследование механизма образования металлокомплексов на основе поливалентных металлов для крашения хлопчатобумажных тканей.....3
- Д.К. Абдуллаева, А.Ш. Гиясов, Р.Ш. Абдуматжитов, Э.А.Эгамбердиев.** Избирательная экстракция йодидного комплекса серебра (I) и фотометрическое определение его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. (ПАН).....6
- С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ш.Н. Жалилов, С.И. Назаров, Э.Д. Ниёзов, Г.К. Ширинов, Н.И. Назаров, Б.Б. Бахромов, Н.Ф. Расулова.** Исследование модификации мочевиноформальдегидной смолы с реакционно-способными соединениями..... 9
- M.R. Yuldasheva, D.B. Rimbayev, G.U. Begimova.** Analitik reagent, bo'yoq, antiseptik xususiyatlariga ega aromatik diazo birikmalar sintezi.....12
- Н.Ж. Бурханова, И.Н. Нургалиев, С.Ш. Рашидова.** Изучение взаимодействия при получении нанокompозита хитозан/гидроксипатит.....16
- T.Z. Xaydarov, A.A. Rahmankulov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov.** Углерод наномодификаторлари билан модификацияланган полипропилен асосидаги композитларнинг юкори ва паст хароратлар таъсирига баркарорлигини дериватографик тахлили..... 19
- Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов.** Исследование влияния различных факторов на процесс синтеза высокомолекулярных углеводов из синтез-газа..... 22
- Х.Х. Тураев, А.И. Холбоева, Ф.Н. Нуркулов, Д.Т. Якубова, Ф.С. Нарманова.** Таркибида азот, олтингурут бўлган органик олигомерлар синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.....25
- Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов.** Исследование кинетики реакции высокомолекулярных углеводов с синтез-газом.....29
- M.M. Jurayev, S.Y. Xushvaqtoev, N.M. Qutlimuratov.** Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi ionitning fizik-kimyoviy xossalari.....32
- А.Ю. Дустов, О.Х. Абдуллаев, М.А. Абдурахимов.** Некоторые предпосылки подбора катализаторов синтеза пиррола и его гомологов в паровой фазе.....34
- С.М. Туробжонов, Б. Кеделбаев, Г. Рахмонбердиев, Р. Чориев, Б. Мухитдинов, Х. Кадилов.** Исследования свойств гетерогенных катализаторов синтеза ацетонитрила..... 37
- Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, М.Э. Кенжаев, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов.** Кинетика разложения минерализованной массы азотной кислотой.....40
- С.Р. Отаджонов, А.Б. Абдикамалова, Ш.З. Саидова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, В.Г. Колядин.** Изотермическая сорбция растворителей различной природы производными поливинилимидазола..... 44
- Ж. Саидов.** N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимер присадкаларнинг дизел ёқилгисига таъсири.....47
- С.А. Бердиев.** Эпихлоргидрин ва спиртлар асосидаги кислород сақлаган октан сонини оширувчи қўшимчаларни олиш ва физик –кимёвий хоссаларни тадқиқ этиш.....50
- С.У. Соатов, А.Т. Джалилов, Э.С. Соттикулов, М.Г. Ишмухамедова.** Таркибида кушбоғ тутган пластификатор синтези ва унинг физик-кимёвий тахлиллари..... 54

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

- К.С. Негматова, Ш. Аликобулов, М.А. Ахмаджонов, С.С. Негматов, Ё.С. Ражабов.** Исследование износостойкости и физико-механических свойств физически модифицированных ультразвуком разработанных композиционных полимерных материалов и разработка способа повышения долговечности покрытий из них, работающих в условиях контактного взаимодействия с абразивно-влажной бетонной среде..... 57
- S.T. Parmonov, F.Y. Hakimov.** Yeyilishga bardoshli volfram karbid-kobalt asosli qattiq qotishmalarning struktura va xossalari nanozarrachalarining ta'siri.....61
- Т.Ж. Қодиров, Ф.Ф. Фармонов, А.Ю. Тошев, Ш.Ш. Шойимов.** Лазер нурлантириш орқали ишлов берилган Wet-blue чарм ярим махсулотнинг физик-механик хоссаларининг тадқиқоти.....64
- А.Х. Аликулов, Ф.Р. Норхужаев, Ф.А. Менгалиев.** Мис асосли материаллардан олинган электродларни контактли пайвандлаш жараёни учун тадқиқ қилиш.....68
- Ш.А. Азимова, Т.У. Конгратаева, К.З. Султанов.** Графит ва унинг модификацияларини сурков мойларига тўлдирувчи ва қуюклаштирувчи сифатида ўрганиш..... 70
- T.Z. Daminov, S.Sh. Xabibullayev.** Gazni kompleks tayyorlashda quritish texnologiyasi..... 73
- Г.Х. Юсупова.** Алюмоникелмолибденли катализатор ташувчисини яратишда фосфат кислотаси билан модификацияланган ташувчиларни ўрганиш..... 78
- Н.Х. Талипов, С.С.Негматов, М.М. Улугова, З.Т. Мунаввархонов.** Свойства цементнополимерных смесей гидроизоляционного назначения..... 81
- Д.М. Тиллаева, М.С. Шарипов, Н.Ш. Панов.** Реологические модификаторы как регуляторы тиксотропности клеевых композиций на основе окисленного крахмала для гофрированных картонов..... 89
- С.С. Негматов, М.Ш. Тухлиев, Ш. Абдуганиев, А.Я. Раззаков, Б.И. Хотамкулов, Н.С. Абед, О.Х. Эшкobilov.** Исследование теплофизических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов.....93
- С.Е. Калбаев, М.К. Рахимбердиева, С.Р. Отаджонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров.** Получение наноструктурированного *IN SITU* композита на основе полипиррола..... 95
- Г.Ш. Каримова, Н.Х. Бозорова, Э.Р. Тураев.** Полибутилентрефталат ПБТ+АП таркибли композит материалнинг