

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Кондуктометрическое изучение противоионной конденсации в
растворах хитозана в органических кислотах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса магистратуры

направления

04.04.01 «Химия»

Института химии

Курочкиной Валентины Андреевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

С.Л. Шмаков

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

А.Б. Шиповская

подпись, дата

Саратов 2024

Введение

Одной из актуальных задач полимерного материаловедения является получение материалов на основе хитозана. Поскольку при повышении температуры полимер разлагается раньше плавления, для получения на его основе полимерных материалов этот аминополисахарид предварительно растворяют в кислой водной среде. При этом образуется водорастворимая солевая форма хитозана, и макромолекула приобретает свойства катионного полиэлектролита. Классическими кислотами-растворителями хитозана являются одноосновные: неорганическая соляная и органическая уксусная кислоты [1–2]. Имеется обширная литература, в которой всесторонне исследованы свойства растворов полимера в вышеуказанных кислотах. Последние характеризуются кинетической нестабильностью [3–5], что осложняет практическое применение; в частности, снижается вязкость, полученные из таких растворов материалы обладают пониженными механическими свойствами. Из-за полиэлектролитной природы протонированных макроцепей хитозана одной из причин кинетической нестабильности может быть конденсация противоионов (анионов) на макрокатионах с понижением плотности заряда, подавлением полиэлектролитного эффекта, поджатием клубков со снижением степени их переплетения. Этим и обуславливается изменение электрохимических и вязкостных свойств исследуемых систем. Поэтому изучение противоионной конденсации в водно-кислых растворах хитозана представляется актуальным.

В полимерной теории различают противоионную конденсацию двух типов. Первый тип основан на чисто физической модели Маннинга [6], которая требует высокой начальной плотности заряда, и процесс протекает быстро, он не связан с конформационными особенностями конкретного полимера. Такую конденсацию вряд ли удастся зафиксировать обычной аппаратурой. Второй тип противоионной конденсации относится к кислотно–основным равновесиям, причём для иммобилизации противоиона органической кислоты на полимерной цепи требуется определённая

конформация её участка, что занимает определённое время. Такая конденсация должна быть довольно длительным процессом, который можно попытаться зафиксировать обычным кондуктометром, измеряя электропроводность в течение часов и суток. Ранее противоионную конденсацию зафиксировали в растворах хитозана в аспарагиновой кислоте [7]. Однако процесс противоионной конденсации в водно-кислых растворах хитозана не был до конца изучен.

Цель работы – теоретическое и экспериментальное исследование процесса конденсации анионов органических кислот (гликолевой, винной и аспарагиновой) на поликатион хитозана.

Задачи:

1. Провести ионное моделирование для гликолевой, винной и аспарагиновой кислот и для растворов хитозана в этих кислотах.
2. В случае получения подходящих результатов попытаться описать кинетику конденсации соответствующих анионов на макроцепях хитозана на основе теории Лэнгмюра и оценить константу равновесия процесса противоионной конденсации в системе хитозан + органическая кислота.
3. Изучить электропроводящие свойства и pH растворов гликолята, тартрата и аспарагината хитозана.
4. Оценить количество сконденсированных анионов органических кислот на заряженные макроцепи хитозана.
5. Исследовать влияние молекулярной массы хитозана на проводимость и процесс противоионной конденсации в растворах тартрата хитозана.

Исходными **реагентами** являлись порошкообразный хитозан со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ) и 20 кДа со степенью деацетилирования 92.6 мольн.%, который получали из водорастворимого гидрохлорида хитозана (производства Китая) (см. подраздел 2.2). Для растворения полимера применяли водные растворы

гликолевой кислоты (ОФС.1.3.0001.15 [79-14-1]) ($pK = 3.83$) производства Sigma-Aldrich (США), винной кислоты ОФС.1.3.0001.15 [87-69-4]) ($pK_{a1} = 3.04$, $pK_{a2} = 4.37$) производства ХРС ХимРеактивСИАБ (Китай) и *L*-аспарагиновой кислоты ФС.2.1.0352 [56-84-8] ($pK_{a1} = 1.88$, $pK_{a2} = 3.65$), полученной биокаталитическим синтезом (ЗАО «Биоамид», РФ).

Объектами исследования являлись водные растворы хитозана в ГК, ВК и AspA, свежеприготовленные и с разным сроком хранения. Концентрация хитозана и органических кислот в водном растворе составила: $C_{ХТЗ} = 3-16$ осново-ммоль/л, $C_{ГК} = 6-10$ ммоль/л, $C_{Asp} = 19.5-22.5$ ммоль/л, $C_{ВК} = 330-470$ ммоль/л

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемых источников, включающего 59 наименований. Работа изложена на 54 листах машинописного текста, содержит 17 рисунков, 4 таблицы.

Основное содержание работы

1 Конденсация противоиона одноосновной кислоты в водно-кислом растворе хитозана

Известно, что основной вклад в проводимость в водно-кислых растворах хитозана вносят противоионы кислоты. С помощью кодуктометрии исследованы электропроводящие свойства растворов гликолята хитозана при разной концентрации полимера и кислоты (соотношение ХТЗ:ГК 1:2). Построены кривые зависимостей удельной электропроводности ионов гликолевой кислоты. Из полученных кривых установлено, что в течение ~200 мин протекает процесс противоионной конденсации, происходит иммобилизация гликолят-ионов на макроцепь хитозана, посредством образования водородных связей между гидроксильными группами хитозана. В результате доля «свободных» противоионов, которые вносят более существенный вклад в электропроводность системы, снижается, и наблюдается уменьшение $\kappa_{\text{ХТЗ+ГК}}$.

Данная тенденция прослеживается для всех систем с разными концентрациями ХТЗ и ГК. С увеличением концентрации кислоты наблюдается повышение значений $\kappa_{\text{ХТЗ+ГК}}$ растворов полимера за счёт увеличения количества подвижных свободных противоионов гликолевой кислоты.

Проводимость в процессе противоионной конденсации уменьшается на ~ 2, 1.7 и 1.3 мСм/м в растворах гликолята хитозана, где концентрации ХТЗ и ГК соответственно составили 3:6, 4:8 и 5:10 ммоль/л. Таким образом, с ростом концентраций полимера и кислоты-растворителя в системе наблюдается снижение параметра $\kappa_{\text{ХТЗ+ГК}}$ по сравнению со свежеприготовленным раствором. Видимо с увеличением концентраций компонентов происходит уменьшение количества сконденсированных противоионов.

Оценен коэффициент конденсации для растворов аминополисахарида в гликолевой кислоте. Наблюдается увеличение данного параметра в течение ~200 мин, затем значения выходят на плато, что согласуется с кривыми УЭП.

Однако с ростом концентрации ХТЗ и ГК электропроводность увеличивается, а коэффициент конденсации снижается.

Значения удельной электропроводности растворов гликолята хитозана выходят на плато, что говорит о протекании противоположного процесса конденсации — деконденсации противоионов гликолевой кислоты с активных центров макроцепей хитозана. Вклад данного процесса существенен, так как при его отсутствии концентрация ионов гликолевой кислоты должна постепенно снижаться, однако значения остаются постоянными в течение достаточно длительного времени. Два противоположных процесса были учтены в рамках модели, похожей на известную модель адсорбции Лэнгмюра, как обратимая химическая реакция, подчиняющаяся закону действующих масс и изучена кинетика противоионной ассоциации в растворах гликолята хитозана. Рассчитаны значения констант скорости конденсации и деконденсации, константы равновесия ассоциации анионов гликолята на макроцепь полимера и число звеньев хитозана (аминогрупп), приходящихся на один противоион.

2 Квантово-химический расчёт системы хитозан:гликолевая кислота

Для подтверждения возможности ассоциации хитозана с гликолевой кислотой был проведён квантово-химический расчёт однократно протонированного участка цепи хитозана, содержащего три соединённых мономерных звена, аниона гликолевой кислоты, депротонированного по карбоксильной группе, и их предполагаемого ассоциата. Протонированная аминогруппа располагается в центральном фрагменте хитозанового звена. Это объясняется тем, что, согласно данным предварительного расчёта непротонированного звена хитозана, наименьший остаточный заряд (-0.543) наблюдался именно для атома азота аминогруппы центрального фрагмента. Поэтому присоединение катиона водорода наиболее вероятно именно к этому атому азота. При ассоциации соединений наблюдается выигрыш в энергии (-525.0 кДж/моль). Длина образования межмолекулярной связи между анионом гликолевой кислоты и звеном хитозана составляет 1.38 \AA ,

таким образом, она имеет частично ковалентную природу. Кроме того, в результате ассоциации во фрагменте хитозана образуются внутримолекулярные водородные связи N–H (длина связи составляет 1.87 Å) и O–H (1.91 Å), что также обеспечивает дополнительную устойчивость ассоциата.

3 Иммобилизация противоиона аспарагиновой кислоты на макроцепь хитозана

Экспериментально исследованы электропроводящие свойства и рН растворов аспарагината хитозана при разной концентрации полимера и аминокислоты. рН полиэлектролитных систем возрастает, следовательно конденсируется электронейтральный цвиттер-ион. Однако величина изменения экспериментального рН небольшая по сравнению с теоретической. Это свидетельствует о том, что в растворах аспарагината хитозана реализуется смешанный тип конденсации, но преимущественно происходит иммобилизация цвиттер-иона, чем аниона. Проводимость аспарагината хитозана, по сравнению с гликолятом, монотонно снижается с течением времени для всех систем с разным набором концентраций ХТЗ и AspA. При $t > 4500$ мин в растворах наблюдается фазовое разделение с образованием микрочастиц, поэтому дальше измерять проводимость не представляется возможным. Рост концентраций полимера и аминокислоты в системе способствует снижению параметра $\kappa_{\text{ХТЗ+AspA}}$ по сравнению со свежеприготовленным раствором. Схожая тенденция прослеживалась и в растворе гликолята хитозана.

Получена экспериментальная зависимость коэффициента конденсации от времени в растворе аспарагината хитозана при варьировании концентрации ХТЗ и AspA. Наблюдается постепенное увеличение данного параметра при комбинированной конденсации цвиттер-иона и аниона аспарагиновой кислоты на макроион хитозана. Ассоциация частиц происходит во всем временном промежутке, это говорит о том, что растворы аспарагината хитозана нестабильны. Поэтому коэффициент конденсации не

выходит на постоянное значение, что было характерно для гликолята хитозана.

4 Исследование процесса противоионной конденсации в водном растворе тартрата хитозана

Винная кислота является двухосновной кислотой, и основной вклад в электропроводность в водном растворе тартрата хитозана вносят анионы ВК. При изучении водных растворов аминополисахарида в винной кислоте, с помощью кондуктометрии и рН-метрии, наблюдался рост $\kappa_{\text{ХТЗ+ВК}}$ и снижение водородного показателя. На основе полученных данных установлено, что конденсирующейся частицей является тартрат-анион. Это прослеживается для всех систем с разной концентрацией ВК и ХТЗ. Стоит отметить, что по сравнению с растворами аспарагината хитозана, где электропроводность постепенно снижается во времени, в системе ХТЗ:ВК наблюдается участок, где $\kappa_{\text{ХТЗ+ВК}}$ постоянно. После электропроводность идет на увеличение и по достижению 7000 минут в системе ХТЗ:ВК наблюдается фазовое разделение и образование микрочастиц. Как и с другими кислотами-растворителями, в растворах хитозана в винной кислоте прослеживается схожая зависимость, что с увеличением $C_{\text{ХТЗ}}$ и $C_{\text{ВК}}$ в исследуемой системе изменение электропроводности уменьшается.

На следующем этапе рассчитан коэффициент конденсации во времени для тартрата хитозана. Наблюдается небольшое увеличение количества сконденсированных ионов, которое держится на постоянном значении в течение 3000 минут. Затем в исследуемой системе зафиксирован скачок параметра $R_{\text{ХТЗ+ВК}}$ до значения 2. Наблюдаемое резкое повышение коэффициента конденсации связано с тем, что, так как винная кислота имеет более сложную пространственную структуру, для аниона иммобилизации на заряженную макроцепь аминополисахарида требуется определенное время для подбора нужной конформации около заряженных аминок групп хитозана.

Исследовано влияние молекулярной массы аминополисахарида на

проводимость и на процесс противоионной конденсации в растворах тартрата хитозана. Так рН растворов тартрата с ХТЗ-20 снижается, что означает – конденсируется анион. Увеличение молекулярной массы аминополисахарида приводит к понижению проводимости в растворах и к увеличению стабильности системы во времени (с точки зрения кондуктометрии). Количество конденсирующихся противоионов остается примерно на одном уровне, так для ХТЗ-200 коэффициент конденсации равен 2.1, для ХТЗ-20 – 1.8.

Заключение

В ходе работы теоретически и экспериментально исследован процесс противоионной конденсации в растворах хитозана при варьировании кислот-растворителей. Показано, что с помощью ионного моделирования, применение рН-метрии во времени можно установить природу конденсирующейся частицы.

Разработана кинетическая модель иммобилизации гликолят ионов на макроцепь хитозана на основе модели адсорбции Лэнгмюра. Проведена оценка констант равновесия противоионной конденсации в растворах аминополисахарида в гликолевой кислоте.

Экспериментально исследованы электропроводящие свойства и рН растворов хитозана в гликолевой, винной и аспарагиновой кислотах во времени. Для растворов гликолята хитозана характерно сначала уменьшение проводимости, затем значения выходят на плато, тем самым косвенно подтверждая, что растворы хитозана в ГК являются стабильными (с точки зрения кондуктометрии). При использовании в качестве кислоты-растворителя винную и аспарагиновую кислоты растворы хитозана характеризовались нестабильностью во времени, в них наблюдалось фазовое разделение с образованием микрочастиц.

Оценен коэффициент конденсации для растворов хитозана при варьировании кислот-растворителей. Установлено, что с повышением концентраций ХТЗ и кислоты в растворе исследуемый параметр снижается.

Установлено, что варьирование молекулярной массы хитозана в системе оказывает влияние на электропроводность растворов тартрата хитозана и на их стабильность во времени. Количество конденсирующихся противоионов остается примерно на одном уровне.

Список используемых источников

1. Rinaudo M. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan / M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrieres // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – No. 25. – P. 7029–7032.
2. Кузина Л.Г. Влияние степени протонирования хитозана на некоторые его свойства / Л.Г. Кузина, А.С. Мурзагильдина, В.В. Чернова, Е.И. Кулиш // Вестник башкирского университета. – 2012. – Т. 17. – № 2. – С. 902–905.
3. Фомина В.И. Ионная агрегация макромолекул как причина кинетической (не)стабильности физико-химических свойств растворов хитозана / В.И. Фомина, Н.А. Солонина, А.Б. Шиповская // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С.22–38.
4. Шипенок К.М. Противоионная ассоциация в системе хитозан + аспарагиновая кислота + вода как способ получения микрочастиц / К.М. Шипенок, Т.Н. Луговицкая, Д.В. Пономарев, А.Л.В. Скрипаль, А.Б. Шиповская // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине. – 2022. – С. 61.
5. Миронов А.В. Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислотных растворов хитозана / А.В. Миронов, Г.А. Вихорева, Н.Р. Кильдеева, С.А. Успенский // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2007. – Т. 49. – № 1. – С. 136–138.
6. Каргов С.В. Конформационные изменения полиэлектролитов и интерполиэлектролитные взаимодействия в водных растворах: дис. док. хим. наук. – Москва, 2008. – 216 с.
7. Lugovitskaya T.N. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles/ T.N. Lugovitskaya, A.B. Shipovskaya, S.L. Shmakov, X.M. Shipenok // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 277. – P. 118773