

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

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

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Влияние модифицирующих добавок на электропроводность растворов
L-(D-) аспарагината хитозана**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Будней Екатерины Анатольевны

Научный руководитель:

заведующий кафедрой

д. х. н., профессор

А.Б. Шиповская

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор

А.Б. Шиповская

Саратов 2024

Введение

Актуальность работы. Поиск биосовместимой среды для растворения хитозана (ХТЗ) является актуальным вопросом в областях биохимии, биотехнологии и медицины. Перспективным веществом для создания таких сред рассматривается биологически активная аспарагиновая кислота (AspA).

Установлено, что хиральные полисоли *L*–(*D*–)аспарагината хитозана в водном растворе проявляют свойства частично зарядкомпенсированного полиэлектролита. Перспективным видится изучение изменения электропроводности растворов аспарагината хитозана с модифицирующими добавками. В качестве последних были выбраны электролиты различной химической природы: хлорид натрия (NaCl) как традиционный сильный электролит, триэтаноламин (ТЭА) – как слабое основание и аминокaproновая кислота (АМК) – как слабая кислота.

Целью работы является установление влияния модифицирующих добавок на электропроводность растворов *L*–(*D*–)аспарагината хитозана. Для достижения вышеуказанной цели были проведены исследования кислотно-основных свойств и изменения электропроводности растворов *L*– и *D*–аспарагината хитозана (и *L*– и *D*–аспарагиновой кислоты) с модифицирующими добавками различной химической природы, установлено влияние стереомера на исследуемые физико-химические свойства.

В качестве **объектов исследования** выбраны водные растворы *L*– и *D*–аспарагината хитозана без и с модифицирующими добавками. В отдельных экспериментах использовали водные растворы *L*– и *D*–AspA с триэтаноламином или аминокaproновой кислотой.

Структура и объём работы. Бакалаврская работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, и списка используемых источников, включающего

48 наименований. Работа изложена на 49 листах машинописного текста, содержит 19 рисунков, 3 схемы и 3 таблицы.

Основное содержание работы

1 Исследование влияния добавки хлорида натрия на электропроводность растворов *L*- и *D*-аспарагината хитозана

1.1 Кислотно-основные свойства водно-солевых растворов *L*- и *D*-аспарагината хитозана с добавкой хлорида натрия

Для исследования кислотно-основных свойств *L*- и *D*-аспарагината хитозана использовали растворы с концентрацией ХТЗ $C_{\text{ХТЗ}} = 0.2 - 0.8$ г/дл и концентрацией кислоты $C_{\text{АспА}} = 0.4 - 0.8$ г/дл. В готовые растворы вводили раствор NaCl с концентрацией $C_{\text{NaCl}} = 0.17$ г/дл. В исследовании варьировали массовое соотношение полимер–кислота. Отмечено, что с повышением концентрации AspA водородный показатель незначительно уменьшается. При увеличении концентрации ХТЗ pH монотонно возрастает. Такая закономерность может быть объяснена образованием дополнительных ионных пар между положительно заряженной макромолекулой ХТЗ и противоионами, что приводит к уменьшению свободных анионов в растворе.

Обращает на себя внимание тот факт, что значение pH растворов ХТЗ·*D*-AspA + NaCl чуть выше, чем растворов ХТЗ·*L*-AspA + NaCl для всех соотношений полимер–кислота. Эта особенность, вероятно, связана с наилучшим взаимодействием ХТЗ с *D*-AspA, сопровождающееся повышением количества ионов H^+ , протонирующих аминогруппы полимера, и уменьшением свободных H^+ в объёме раствора.

1.2 Изучение проводимости *L*- и *D*-аспарагината хитозана с добавкой хлорида натрия

Исследовали удельную ($\kappa_{\text{уд}}$) и эквивалентную (λ) электропроводность растворов аспарагината ХТЗ без и с добавкой NaCl. Электропроводность растворов солевой формы ХТЗ как катионного полиэлектролита может зависеть от размера и формы макромолекулы, ее проницаемости и заряда,

плотности ионогенных групп, ионных и неионных взаимодействий компонентов раствора. Повышение значений удельной электропроводности с увеличением концентрации ХТЗ связано с увеличением количества ионов в единице объёма раствора. Вследствие большого количества свободных противоионов $\alpha_{уд}$ водно-солевых растворов существенно выше водно-кислотных растворов.

Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности растворов $ХТЗ \cdot L-(D-)AspA$ с добавлением хлорида натрия уменьшается по мере увеличения значений $\sqrt{C_{ХТЗ}}$. Водно-солевые растворы $L-(D-)$ аспарагината хитозана, как и в случае с $\alpha_{уд}$, обладают более высокими значениями эквивалентной электропроводности, чем водно-кислотные аналоги.

Отмечается влияние на удельную электропроводность изомерной формы кислотного остатка: более высокие значения электропроводности наблюдаются в растворах D -аспарагината ХТЗ, что, вероятно, связано со смещением кислотно-основного равновесия в сторону диссоциации кислоты. Такое же поведение D -аспарагинат ХТЗ по сравнению с L -изомером демонстрирует при изменении кислотно-основных свойств при добавлении $NaCl$.

2 Исследование влияния добавки ТЭА на электропроводность растворов L - и D -аспарагината хитозана

2.1 Кислотно-основные свойства водно-солевых растворов L - и D -аспарагината хитозана с добавкой ТЭА

Для исследования кислотно-основных свойств аспарагината хитозана использовали растворы с $C_{ХТЗ} = 0.05-0.6$ г/дл и $C_{AspA} = 0.1$ и 0.6 г/дл и добавкой 50% водного раствора ТЭА. С повышением концентрации $ХТЗ \cdot L-(D-)AspA$ значения водородного показателя незначительно повышаются, что может быть связано с образованием дополнительных ионных пар между положительно заряженной макромолекулой и

противоионами. Наличие дополнительных ионных пар приводит к уменьшению свободных анионов в растворе.

Помутнение растворов наблюдается при $\text{pH} > 5.8$, что свидетельствует о частичном депротонировании аспарагината ХТЗ. В крайних точках кривых наблюдается полное депротонирование ХТЗ, сопровождающееся выпадением хлопьевидного осадка.

2.2 Изучение электропроводности *L*-(*D*-) аспарагината хитозана с добавкой ТЭА

На следующем этапе исследовали изменение удельной и эквивалентной электропроводности растворов аспарагината хитозана при добавлении ТЭА. С увеличением концентрации компонентов системы ХТЗ–AspA значения $\kappa_{\text{уд}}$ возрастают, что может быть связано с увеличением свободных противоионов в растворе. Доля свободных противоионов в растворах хитозана приводит к увеличению проводимости раствора. По мере роста концентрации компонентов системы наблюдается увеличение $\kappa_{\text{уд}}$ и уменьшение мольного соотношения $[\text{ТЭА}]/[-\text{NH}_2]$. При увеличении содержания ТЭА в системе возрастают $\kappa_{\text{уд}}$ растворов и pH системы, наблюдается переход от цвиттер-ионной формы аспарагиновой кислоты в анионную.

Эквивалентная проводимость в растворах аспарагината хитозана с увеличением концентрации полимера закономерно уменьшается. При добавлении ТЭА в систему, λ растворов возрастает, что может быть объяснено взаимодействием ТЭА с AspA и формированием триэтаноламмониевой соли аспарагиновой кислоты.

Прослеживается различие влияния изомерной формы аспарагиновой кислоты в системе: система с *L*-изомером проявляет более высокие значения $\kappa_{\text{уд}}$ и λ по сравнению с *D*-изомером. Такой характер поведения ХТЗ·*L*-AspA связан с большим количеством токопроводящих частиц *L*-изомера.

2.3 Кислотно-основные и электрохимические свойства водных растворов индивидуальной *L*-(*D*-)аспарагиновой кислоты с добавлением ТЭА

При добавлении ТЭА в водный раствор аспарагиновой кислоты значения рН системы возрастают, как и значения удельной электропроводности. Вероятно, наблюдаемое увеличение рН и $\kappa_{\text{уд}}$ связано с формированием триэтаноламмониевой соли аспарагиновой кислоты и переходом AspA из цвиттер-ионной формы в анионную (рН = 4.3 – 7.7).

На зависимости рН от концентрации ТЭА определена точка эквивалентности, равная $C_{\text{ТЭА}} = 1.3$ г/дл и отвечающая содержанию в системе свободной и связанной кислоты. Если вернуться к системе с аспарагинатом ХТЗ, то можно сказать, что превышение концентрации ТЭА более 1.3 г/дл в растворе приведёт к фазовому разделению и формированию осадка ХТЗ. Удельная электропроводность водного раствора AspA при добавлении ТЭА в систему нелинейно возрастает и выходят на плато, что подтверждает солеобразование AspA и ТЭА.

Как и в случае с аспарагиновокислым ХТЗ, *L*-изомер индивидуальной AspA проявляет наибольшее изменение значений рН и $\kappa_{\text{уд}}$.

2.4 Изучение удельной электропроводности водного раствора триэтанолamina

С увеличением концентрации ТЭА в водном растворе, значения удельной электропроводности возрастают, а начиная со значения $C_{\text{ТЭА}} = 1.64$ г/дл стремятся к выходу на плато.

Предполагается, что концентрация ТЭА, равная 1.64 г/дл, оптимальная для введения в раствор *L*-(*D*-)аспарагината ХТЗ, поскольку ХТЗ не будет претерпевать депротонирования и проявит стабильность даже при использовании высоких концентраций аспарагиновокислого ХТЗ. Чтобы подтвердить это предположение, в раствор аспарагината ХТЗ с $C_{\text{ХТЗ}} 0.8$ г/дл и $C_{L\text{-AspA}} 0.8$ г/дл добавили ТЭА с ранее обсуждаемой концентрацией $C_{\text{ТЭА}}=1.64$

г/дл. Полученный раствор при хранении в течение трёх месяцев в различных температурных условиях (20 и 40°C) остаётся визуально гомогенным, прозрачным, опалесценции и осадка не наблюдается, что свидетельствует о стабильности системы.

3 Исследование влияния добавки АмК на электропроводность растворов L-(D-)аспарагината хитозана

3.1 Кислотно-основные и электрохимические свойства водных растворов L-(D-)аспарагината ХТЗ с добавкой АмК

С повышением содержания АмК в растворе L-(D-)аспарагината хитозана, значения рН возрастают. Изменения рН системы отражают переход анионной формы АмК в катионную. Добавление АмК повышает значение удельной электропроводности системы L-(D-) аспарагинатов. При $C_{\text{АмК}} \sim 1\%$ увеличения количества протонов больше не происходит из-за снижения числа переносчиков заряда, а также сложного взаимодействия в системе. Значения $\alpha_{\text{уд}}$ D-изомерной формы AspA немного выше, чем в L-AspA, в отличие от предыдущих случаев, когда в качестве добавок использовались NaCl или ТЭА.

Изменение удельной электропроводности раствора L-(D-)аспарагинатов хитозана в зависимости от природы вводимой модифицирующей добавки, разное. Так, при введении ТЭА в систему, значения $\alpha_{\text{уд}}$ резко возрастают и продолжают расти до тех пор, пока ХТЗ не претерпевает депротонирования. При введении АмК поведение $\alpha_{\text{уд}}$ иное: значения возрастают плавно и выходят на плато. Из последнего можно сделать вывод, что АмК является очень слабым электролитом, продукты взаимодействия достоверно установить не удалось.

Продолжая сравнивать действие ТЭА и АмК, была изучена стабильность системы аспарагинат ХТЗ + АмК. Спустя 24 ч хранения при 20°C в системе наблюдалась опалесценция, что говорит о нестабильности системы и её фазовом разделении.

3.2 Кислотно-основные и электрохимические свойства водных растворов индивидуальной *L*–(*D*–)аспарагиновой кислоты с добавкой АмК

Наблюдается нелинейность концентрационной зависимости рН и удельной электропроводности с добавлением АмК. Скачка в значении водородного показателя не наблюдается (как было в случае аспарагината ХТЗ), что, вероятно, связано с тем, что АмК выполняет функцию «буферного» раствора, поддерживающего рН системы. Полученные данные подтверждают ранее проведённые (Калиничева М. А. ВКР бакалавра. 2021) исследования системы гидрохлорида ХТЗ с АмК, в которых сделан вывод о том, что взаимодействия между аминогруппами растворов солевой формы хитозана и АмК не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы проводящие и кислотнo-основнe свойства водных растворов L- и D-аспарагината хитозана в присутствии трёх типов модифицирующих добавок: хлорида натрия, триэтаноламина и аминокaproновой кислоты.

Характер изменения электропроводности и pH растворов L-(D-)аспарагината хитозана одинаков, однако причины изменения определяются природой модифицирующей добавки. Повышение удельной электропроводности при добавлении хлорида натрия связано с увеличением числа свободных противоионов и возрастанием ионной силы раствора; при добавлении триэтаноламина – с увеличением числа свободных противоионов и переходом аспарагиновой кислоты из цвиттер-ионной формы в анионную; при добавлении аминокaproновой кислоты – с выполнением аминокaproновой кислотой функции «буфера» раствора, поддерживающего кислотнo-основное равновесие системы.

Были установлены максимальные значения концентрации триэтаноламина, равные 1.30 и 1.64, при котором pH системы смещен в сторону нейтральной области, не вызывая фазового разделения. $C_{TЭА} = 1.30$ г/дл – концентрация триэтаноламина, определённая с учётом вклада аспарагиновой кислоты, $C_{TЭА} = 1.64$ г/дл – концентрация индивидуального триэтаноламина.

Практически во всех случаях более высокими значениями электропроводности и pH наблюдаются в растворах L-изомера аспарагината хитозана или аспарагиновой кислоты, что связано с большим количеством токопроводящих частиц L-изомера.

