

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 541.64: 546.26

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ХИТОЗАНА

Бегиева М.Б.\*, Гудова Ю.Х., Архагова З.З., Органоклова А.А.,  
Бляшев А.В., Бегиева М.Х., Хараев А.М.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*madibeg@mail.ru

*Обсуждены особенности образования интерполимерных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана и неионогенного водорастворимого полимера в водных растворах. Комплексообразующие свойства исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CoCl}_2$  на катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{pH} = \text{const}$ , увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для определения состава комплекса установлено минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс. Приведены данные ИК-спектроскопии полученных комплексов.*

**Ключевые слова:** хитозан, мономер, полимер, интерполимерные комплексы, полиэлектролиты, полимеры, комплексы.

## PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXES BASED ON LOW-MOLECULAR CHITOSAN

Begieva M.B., Gudova Yu. Kh., Arkhagova Z.Z., Organokova A.A.,  
Blyashev A.V., Begieva M.Kh., Kharaev A.M.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The features of the formation of interpolymer complexes based on low molecular weight chitosan and a nonionic water-soluble polymer in aqueous solutions are discussed. Complexing properties were studied by spectrophotometric method using aqueous solutions of salts of low-molecular electrolytes  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{CoCl}_2$  for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  cations. The study of the dependence of optical density on the concentration of the reagent was carried out under the selected optimal conditions  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{pH} = \text{const}$ , increasing the concentration of the reagent for complete binding of metal ions into the complex under study. To determine the composition of the complex, the minimum amount of reagent required for complete binding of the metal ion to be determined into the complex was established. The data of IR spectroscopy of the obtained complexes are presented.*

**Keywords:** chitosan, monomer, polymer, interpolymer complexes, polyelectrolytes, polymers, complexes.

Интерполимерные (полимер-полимерные) комплексы образуются при взаимодействии химически структурно комплементарных макромолекул.

Изучение процессов взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) на протяжении многих лет является одной из актуальных задач химии и технологии полимеров. Обусловлено это сочетанием уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств ИПК, благодаря которым эти соединения перспективны как для самостоятельного использования в различных областях техники, медицины и биотехнологии, так и в виде модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов и покрытий, в том числе призванных работать в контакте с человеческим организмом [1–10].

Особый интерес для последнего направления представляют поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей.

Актуальность проблемы состоит в исследовании возможности вступать в реакции комплексообразования водорастворимых поликомплексов, содержащих свободные функциональные группы с ионами переходных металлов, и связано это не только с технологиями концентрирования и выделения ионов металлов из растворов и водоочистки, но также и с проблемами создания биологических систем. Медь, кобальт, серебро, железо называют «металлами жизни», комплексы которых, используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кроветворения.

В связи с этим целью работы являлось получение интерполиэлектролитных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана и исследование комплексообразующих свойств полученных комплексов на ионы меди и кобальта при низких концентрациях растворов солей.

**1. Хитозан** – аминсахар, производное линейного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно связанных β-(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин. Получали хитозан из хитина речного пресноводного рака *Pontastacus cubanicus* (Birst. et Win.) по методике [11].

**2. Измерение характеристической вязкости полимеров.** Характеристической вязкостью  $[\eta]$  называется предельное значение отношения  $\eta_{уд}/C$  при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическая вязкость определяется путем графической экстраполяции значений  $\eta_{уд}/C$ , полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации. Относительные и удельные вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрации. Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка – Хувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:  $[\eta] = 1,38 \times 10^{-4} M^{0,86}$ , где K и α – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре. Обычно, в зависимости от природы растворителя величина α колеблется в пределах 0,5:0,8. Постоянная для идеально гибких цепных молекул равна 1/2. Для плотно свернутых в шары молекул она должна быть равна нулю, а для молекул с ограниченной гибкостью α > 1/2. Из уравнения Марка – Хувинка следует, что логарифмы характеристической вязкости являются линейной функцией логарифма молекулярной массы:  $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  [12]

**3. Спектры ИК-спектроскопии.** ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре IR- PRESTIGE в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. Тонко измельченный образец полимера смешивается с медицинским вазелином РМ 0033/17 и помещают между пластинами KBr с толщиной пластины 0,6 см, пропускание 95 %.

Исследования комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с ионами кобальта и меди при различных значениях pH среды, концентрации реагента и время стояния растворов проводили согласно методике [13].

Низкомолекулярный хитозан получали по методике [11] из хитина ракообразных по схеме 1. Полученный хитозан имеет высокую степень деацетилирования – 92 %, низкое значение молекулярной массы (Мм) около 945 кДа за счет разрыва гликозидных связей и частичной деструкции полимера.

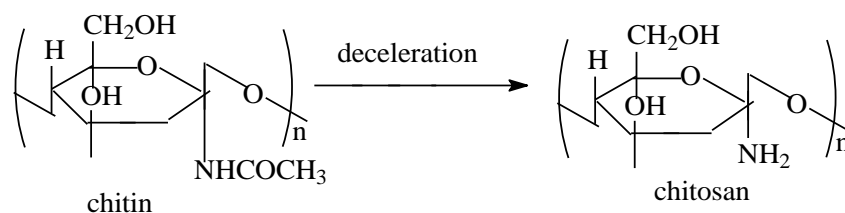


Схема 1

При исследовании ИК-спектра хитозана (рис. 1) полученного при деацетилировании хитина были обнаружены следующие характерные сигналы поглощения, см<sup>-1</sup>: сигнал в области 2918–2872 см<sup>-1</sup> за счет валентных колебаний пиранозного кольца и присоединенного к нему – CH<sub>2</sub>OH, вызванного валентными

колебаниями метиленовых групп. Сигналы поглощения в области  $1649\text{--}1588,3\text{ см}^{-1}$ , интенсивность поглощения в области  $1488\text{--}1560\text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ) обусловлены валентными колебаниями амидных I и амидных связей II, уменьшение сигнала поглощения в этом области указывает на процесс деацетилирования.

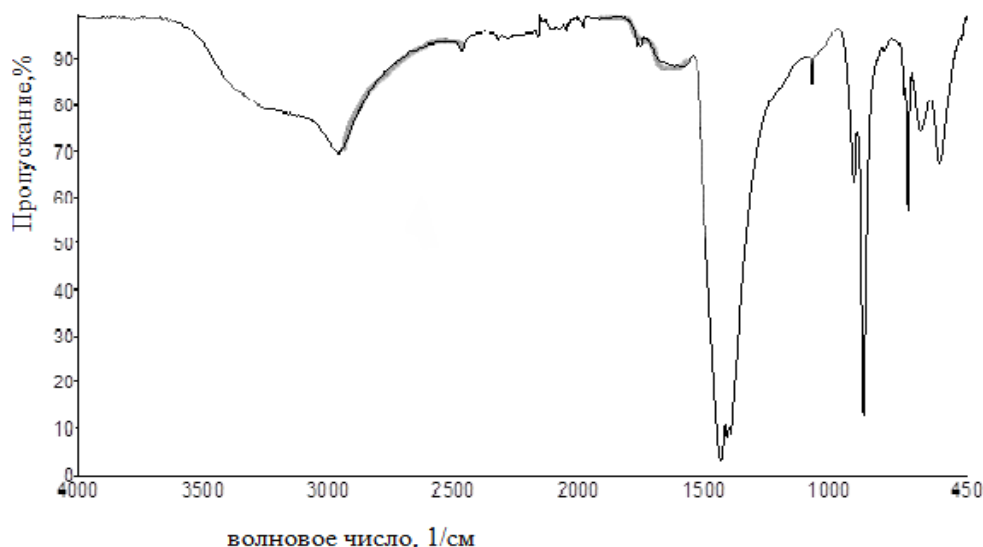


Рис. 1. ИК-спектр низкомолекулярного хитозана

Изменения интенсивности сигналов поглощения в диапазоне  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  указывали на уменьшение длины и молекулярной массы полимерной цепи при деацетилировании. На ИК-спектре хитозана не наблюдаем полосы поглощения при  $1654\text{ см}^{-1}$  характерное для валентных колебаний карбонильной группы ( $\nu\text{C=O}$ ). Полученные данные согласуются с литературными, и подтверждают наше предположение о получении низкомолекулярного хитозана [14].

Для получения интерполиэлектролитного комплекса была использована модельная система поливиниловый спирт (ПВС)-вода по принципу действия водорастворимый полимер, неионизирующий в водной среде, следовательно, должны быть образованы слабо комплексообразующие пары: неионный полимер ПВС-хитозан.

Некоторые образцы ИПЭК обладали плохой растворимостью, по-видимому, это связано с образованием межмолекулярных и внутримолекулярных связей в системе ПВС-хитозан. На рис. 2 представлен ИК-спектр выделенных ИПЭК с хорошей растворимостью в воде, молекулярные массы, которых были определены в интервале ( $\text{MM}=1145\text{--}12450$ ) вискозиметрическим методом на приборе Убеллоде.

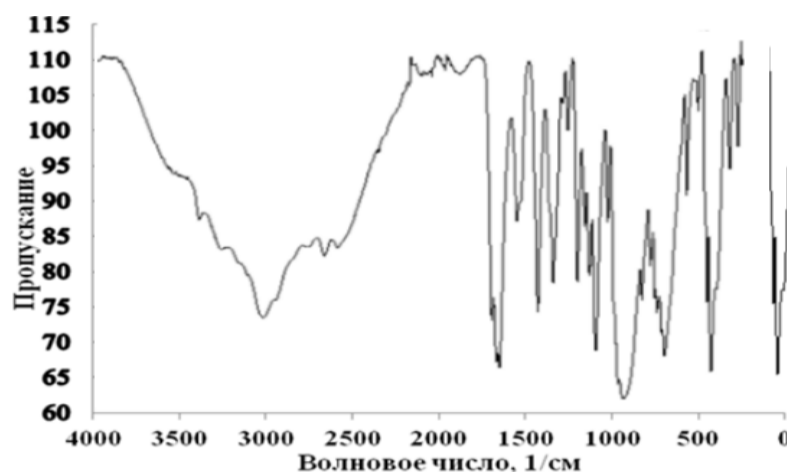


Рис. 2. ИК-спектр комплекса ПВС-хитозан

В системе ПВС-хитазан (рис. 2) наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: широкая при  $3050\text{ см}^{-1}$  характерная для – протонированной группы –  $\text{NH}_3^+$   $\text{см}^{-1}$ . Основные изменения происходят в области  $1550\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , указывая на взаимодействие аминогрупп хитозана и гидроксильных групп ПВС. Интенсивность полосы в области  $1744\text{ см}^{-1}$ , характерной для карбоксильных и интенсивность полосы в области  $1654\text{ см}^{-1}$  характерных для карбонильных групп ( $\nu\text{C=O}$ ) мы не наблюдаем. Эти данные являются дополнительным свидетельством о получении хитозана с высокой степенью деацелирования. Интенсивность полосы, характерной для амида II значительно увеличивается, и полоса смещается к более низкой частоте, чем в спектре хитозана, что указывает на формирование интерполиэлектролитных (ИПЭК) при электростатическом взаимодействии между аминогруппами хитозана и гидроксильными группами ПВС.

Комплексообразующие свойства на катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в водных растворах проводили исследованием зависимости оптической плотности растворов от длин волн, исследованием зависимости оптической плотности от концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов  $0,01\text{--}0,1\text{ М}$ ,  $0,1\text{--}1,0\%$ -го раствора ИПЭК и раствора комплекса с ионами металлов, рН растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин ( $\lambda_{\text{max}}$ ) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения. Математическая обработка результатов производилась методом наименьших квадратов. Как видно из рис. 3, 4 наиболее максимальные значения  $\lambda_{\text{max}}$  находятся в интервале  $\lambda_{\text{max}} = 590\text{--}625\text{ нм}$  для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}480\text{ нм}$  для ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях  $\lambda_{\text{max}}$ , рН = const увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости  $D=f(c)$ . Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированных значениях рН среды (рН-4-5), а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера [15].

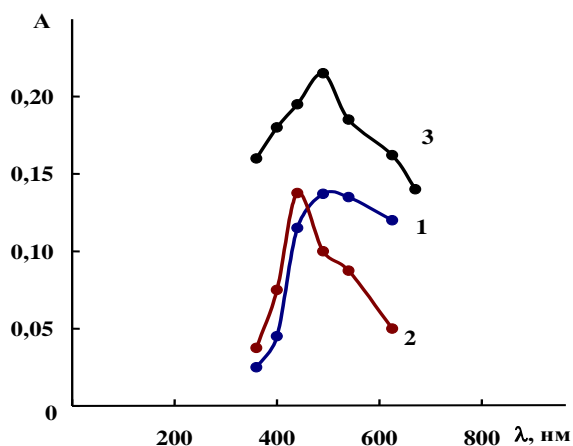


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 –  $0,1\text{ М}$  раствор соли кобальта  $\text{CoCl}_2$ ; 2 – раствор ИПЭК; 3 – раствор комплекса с ионами  $\text{Co}^{2+}$

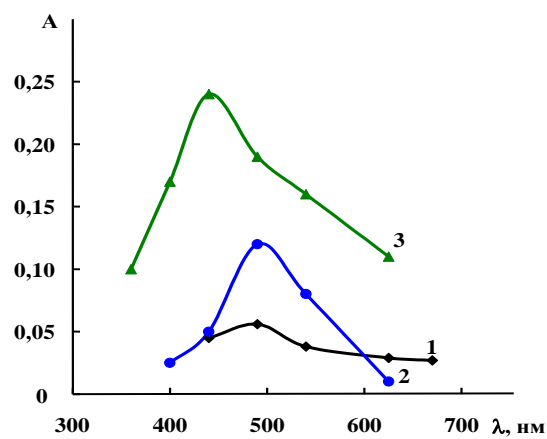


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 –  $0,1\text{ М}$  раствор соли меди  $\text{CuSO}_4$ ; 2 – раствор ИПЭК; 3 – раствор комплекса с ионами  $\text{Cu}^{2+}$

Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения существенно влияет на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ( $\lambda_{\text{max}} = 448\text{ нм}$  для ионов  $\text{Co}^{+2}$  и  $\lambda_{\text{max}} = 548\text{ нм}$  для ионов  $\text{Cu}^{+2}$ , при рН = 5–6).

В ходе исследования были определены молярный коэффициент светопоглощения, состав комплекса и константа устойчивости по формуле  $\epsilon_\lambda = A/C \times l$ , где  $\epsilon_\lambda$  – молярный коэффициент светопоглощения лучей, A – значение оптической плотности, C – концентрация раствора, l – толщина слоя раствора (1 см) [15].

Как видно из табл. 1 и 2, с увеличением концентрации раствора низкомолекулярного электролита значение молярного коэффициента светопоглощения в комплексе увеличивается, при этом наблюдаем резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения для ионов  $\text{Cu}^{+2}$  при  $\text{pH} = 10$ , что свидетельствует о полном связывании ионов  $\text{Cu}^{+2}$ , и в дальнейшем наблюдаем помутнение с образованием осадка.

Таблица 1

Значение молярного коэффициента поглощения светопоглощения растворами комплексов ( $\text{pH} = 5,8$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

$\epsilon_\lambda$ /Реагент, 1 % водный раствор	концентрация растворов		концентрация растворов через 48 часов	
	0,01 М раствор $\text{CoCl}_2$	0,1 М раствор $\text{CoCl}_2$	0,01 М раствор $\text{CuSO}_4$	0,1 М раствор $\text{CuSO}_4$
низкомолекулярный хитозан	4500	7600	4200	7300
ПВС: хитозан (10:90)	3500	4000	3 450	4000
ПВС: хитозан (50:50)	2000	6500	2000	6100
ПВС: хитозан (90:10)	2000	3000	2000	2800

Таблица 2

Значение молярного коэффициента светопоглощения растворами комплексов при разных значениях  $\text{pH}$ -среды

$\epsilon_\lambda$ /Реагент, 1 % водный раствор	Концентрация растворов при $\text{pH} = 2$ , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$		Концентрация растворов при $\text{pH} = 2$ , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	
	0,01 М раствор $\text{CoCl}_2$	0,1 М раствор $\text{CoCl}_2$	0,01 М раствор $\text{CuSO}_4$	0,1 М раствор $\text{CuSO}_4$
низкомолекулярный хитозан	4500	5000	2500	3500
ПВС: хитозан (10:90)	5000	5000	2500	4000
ПВС: хитозан (50:50)	1867	2000	2000	4000
ПВС: хитозан (90:10)	1877	2500	3200	5000

Расчет количественного содержания катионов металлов в комплексе определяли с помощью калибровочного графика (табл. 3).

Таблица 3

Содержание массовой доли меди и кобальта в комплексе

$\epsilon_\lambda$ /Реагент, 1 % водный раствор	Массовая доля $\text{Co}$ в комплексе $w(\text{Co})$ , мг/л; $\lambda_{\text{max}} = 448\text{ нм}$	Массовая доля $\text{Cu}$ в комплексе $w(\text{Cu})$ , мг/л; $\lambda_{\text{max}} = 548\text{ нм}$
низкомолекулярный хитозан	6,1	0,20
ПВС: хитозан (10:90)	3,6	0,5
ПВС: хитозан (50:50)	5,5	2,2
ПВС: хитозан (90:10)	5,2	1,5

Из табл. 3 видно, что наиболее ярко выраженные комплексообразующие свойства проявляет система ИПЭК системы ПВС:хитозан (50:50), как для ионов металла кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , так и для ионов металла меди  $\text{Cu}^{2+}$ .

Основной задачей в разработках наносителем с участием катионов металлов является получение устойчивых нанодисперсий с воспроизводимыми свойствами. Ввиду избыточной поверхностной энергии наночастиц, нанодисперсии получаемые материалы довольно нестабильны и это проблема достаточно актуальна.

Система ПВС: хитозан (50:50) наиболее эффективна и избирательно образует устойчивые стабилизированные комплексы с ионами кобальта  $Co^{2+}$ , что свидетельствует о возможности их дальнейшего использования в нанотехнологиях и в биоинженерной технологии, позволяя расширить способы создания гибридных материалов биомедицинского назначения.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить:

1. Анализ спектрометрических данных свидетельствует о том, что синтезированные ИПЭК на основе низкомолекулярного хитозана обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами на двухвалентные катионы металлов  $Cu^{+2}$  и  $Co^{+2}$ .

2. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования ИПЭК с катионами металлов в широком интервале внешних условий.

*Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследований.*

### Библиография

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах (обзор) // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 2. С. 244–281.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. The complexes of water-soluble polymers with different high- and low-molecular-weight compounds // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
4. Tsuchida E., Abe K. A comparative study of thermodynamic parameters of interpolymer complexes of an acrylic copolymer and a polymer blend with a polyelectrolyte // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. // Вести. АН КазССР. 1989. № 10. С. 43.
6. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13, N 7. P. 1505.
7. Baranovsky V, Petrova T., Rashkov I. The published experimental data on the interpolymer reactions that involve nonionic polymers and poly(carboxylic acids) in aqueous solutions in the presenc // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. P. 1045.
8. Bizley S.C, Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. Optimization of layer-by-layer application of interpolymer complexes on solid substrates using Biacore // Soft. Matter. 2014. N 10. P. 8254.
9. Бектуров Е.А., Бакаева З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 248 с.
10. Бегиева М.Б., Нырова Ф.М., Цороева З.И., Гудова Ю.Х., Бегиева М.Х., Бляшев А.В. Интерполиэлектролитные комплексы // Материалы XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик: Принт-Центр, 2019. С. 415–419.
11. Патент РФ № 2246880. Способ получения хитозана из хитина ракообразных / Ежова Е.А., Панов К.Н., Кривошеина Л.И., Быкова В.М., Глазунов О.И. Опубликовано: 27.02.2005 г.
12. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Сагайдачный В.А., Морозов Н.Н. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина // Вестник МГТУ. 2012. Т. 15, № 1. С. 107–113.
13. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. Учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2003. 62 с.
14. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Метелев А.В., Давиденко А.В., Чанг Х.Т.Т. // ИК-спектроскопия в изучении состава композитов, полученных из растительного и животного сырья // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2011. № 15 (110). С. 95–98.
15. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 378 с.