

УДК 541.64 : 547.995

**СТРОЕНИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА  
КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ХИТОЗАНА**

Вихорева Г. А., Гальбрайх Л. С., Овсепян А. М., Панов В. П.

Изучено строение и кислотно-основные характеристики функциональных групп карбоксиметилового эфира хитозана – полиамфолита, содержащего карбоксильные и аминогруппы. В результате взаимного влияния сила ионогенных групп в карбоксиметиловом эфире хитозана выше, чем в хитозане и карбоксиметилцеллюзое – полизлектролитах, имеющих один тип функциональных групп. В интервале pH 2–8 переход системы карбоксиметилхитозан – вода из гомогенное в гетерогенное и вновь в гомогенное состояние происходит в результате изменения степени ионизации функциональных групп полимера и образования в изоэлектрической области внутренней соли.

Карбоксиметиловый эфир хитозана (КМХ) – производное хитозана, содержащее карбоксильные и аминогруппы, обладает свойствами полиамфолита и комплексона [1]. С целью оценки строения и кислотно-основных характеристик КМХ методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования исследованы продукты неизбирательного N- и O-карбоксиметилирования хитозанаmonoхлоруксусной кислотой со степенью замещения по карбоксиметильным группам, равной 0,8, содержащие ионогенные группы кислотного и основного типов примерно в эквимольном соотношении.

Для записи ИК-спектров КМХ готовили пленки и растворы в H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O в широком интервале значений pH и pD. Растворение образцов в D<sub>2</sub>O (изотопная чистота 99,9%) проводили в среде аргона. Заданное значение pD раствора достигали подкислением концентрированным раствором DCl. Использовали микроэлектроды и pH-метр РНМ-84 фирмы «Радиометр» (Дания). Показания pH-метра пересчитывали в значения pD по формуле pD = pH + 0,4 [2]. Использовали специальные разборные кюветы из CaF<sub>2</sub> [3] с толщиной поглощающего слоя 76 и 10 мкм. Степень компенсации поглощения растворов контролировали по поглощению молекул D<sub>2</sub>O при 3850 см<sup>-1</sup> и HOD – при 3400 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре модели 682 фирмы «Перкин – Эльмер» (Англия) при спектральной ширине щели <4 см<sup>-1</sup> и скорости сканирования 300 см<sup>-1</sup>/мин. Через прибор продували сухой воздух для исключения влияния поглощения паров атмосферной воды на измерения.

Количество неионизованных карбоксильных групп определяли по пикивой интенсивности полосы ν<sub>CO</sub> при 1725 см<sup>-1</sup> [4]. Степень ионизации α этих групп в 4%-ных растворах КМХ в D<sub>2</sub>O в диапазоне pD 0,8–3,0 рассчитывали по формуле

$$\alpha = 1 - \frac{D_i}{D_0}, \text{ где } D_0 \text{ – поглощение при pH 0,8, } D_i \text{ – поглощение при заданном pH.}$$

Потенциометрическое титрование кислых и щелочных водных растворов КМХ проводили на универсальном иономере ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода в присутствии фонового электролита. В ряде опытов титрование проводили в статических условиях [5].

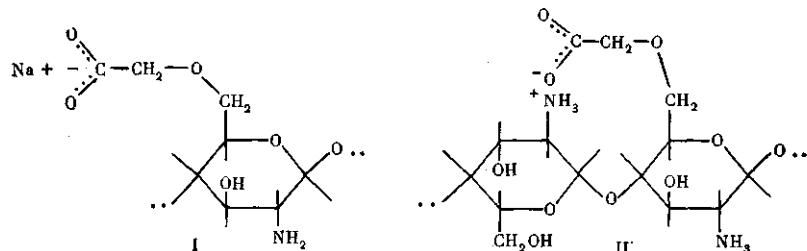
Результаты спектрофотометрического и потенциометрического титрования ионогенных групп КМХ обрабатывали в терминах уравнения  $pK = pH + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , где K – кажущаяся константа диссоциации при заданном значении α и pH [6].  $pK_{\text{зар}} \alpha \rightarrow 0$  находили графической экстраполяцией.

Элементный состав образцов КМХ определяли на C, H, N-анализаторе 185B фирмы «Хьюлетт – Паккард» (США), а также по работам [7–9].

Наличие в КМХ карбоксильных и аминогрупп придают ему растворимость в щелочной и кислой водных средах. В интервале pH 2,5–7, где

в значительной степени перекрываются области ионизации ионогенных групп (изоэлектрическая область), система КМХ – вода гетерофазна. При pH 4,5–5,0 полимер количественно выпадает в осадок, представляющий собой, по данным элементного состава (табл. 1), внутреннюю соль, о чем свидетельствует практическое отсутствие неорганических противоионов.

Результаты исследования растворов КМХ методом ИК-спектроскопии позволяют сделать ряд выводов о состоянии ионогенных групп. Так, в спектре КМХ в D<sub>2</sub>O при pH 12,5 имеется интенсивная полоса поглощения группы COO<sup>-</sup> с максимумом при 1590 см<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 1). При значениях pH, близких к границам изоэлектрической области (8,0 и 2,8), наблюдается сложная по структуре полоса, из которой могут быть выделены в явном виде две компоненты разной интенсивности с максимумами при 1590 и 1630 см<sup>-1</sup> (рис. 1, кривые 2, 3). В кислой области имеется полоса поглощения неионизованных карбоксильных групп при 1725 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{CO}$ ), закономерно увеличивающаяся по интенсивности по мере снижения pH вследствие уменьшения количества ионизованных групп COO<sup>-</sup> (кривые 3, 4). Слабое поглощение в спектре 4 (в области 1600–1700 см<sup>-1</sup>, очевидно, связано с наличием в КМХ N-ацетильных групп (валентные колебания типа Амид I). Наличие противоионов разного типа (Na<sup>+</sup>, ионизованные аминогруппы) обуславливает возможность возникновения за счет взаимодействия с ионизованными карбоксильными группами двух типов структур



Вероятно, этим может быть объяснен сложный характер полосы асимметричных валентных колебаний ионизованных карбоксильных групп в спектрах 2 и 3. При этом полосы при 1590 и 1630 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к структурам I и II соответственно. При pH 12 реализуется исключительно (а при pH 8 – преимущественно) структура I, при pH 2,8 – преимущественно структура II.

На рис. 2 представлены участки ИК-спектров водных растворов КМХ, имеющих разное значение pH. При pH ≥ 7 проявляются полосы сложной структуры с основным максимумом при 1410 см<sup>-1</sup> и одиночная полоса при 1325 см<sup>-1</sup>, которые исчезают при подкислении раствора (вид спектра при изотопном обмене не изменяется). Указанные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям ионизованных карбоксильных групп, участвующих, по-видимому, в образовании солевых связей различ-

Таблица 1

Элементный состав КМХ  
(Степень замещения 0,8)

Форма КМХ *	C	N <sub>общее</sub>	N <sub>амин</sub>	Cl	Na	C	N <sub>общее</sub>	N <sub>амин</sub>	Cl	Na
	теоретическое содержание, %					найдено, %				
KMX – HCl	38,00	5,24	4,65	11,78	0	37,9	5,5	3,3	8,3	0,3
KMX – Na	40,87	5,50	4,89	0	8,03	39,8	5,3	3,2	0,3	7,8
KMX – внутренняя соль	44,46	5,98	5,32	0	0	40,7	5,9	3,4	0,4	0,5

\* pH среды, из которой выделены образцы, составляет 1, 9 и 5 соответственно.

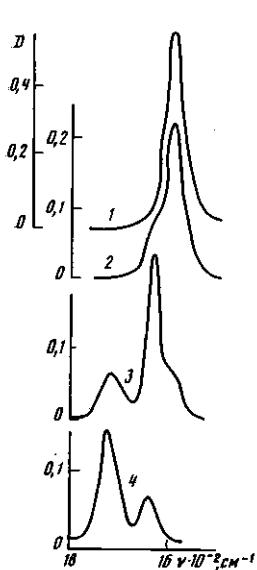


Рис. 1

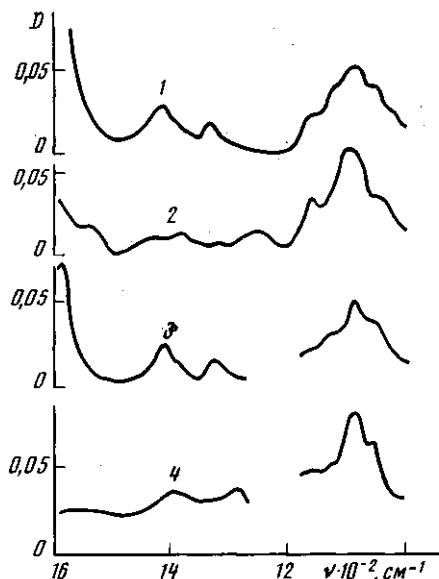


Рис. 2

Рис. 1. Участки ИК-спектров растворов КМХ в  $D_2O$  при  $pD$  12,5 (1); 8,0 (2); 2,8 (3) и 0,7 (4)

Рис. 2. Участки ИК-спектров раствора КМХ в  $H_2O$  при  $pH$  7 (1) и 1,5 (2), а также в  $D_2O$  при  $pD$  8,0 (3) и 1,3 (4)

ных типов. Полосы 1540 и 1250  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах растворов КМХ в воде при низких значениях  $pH$ , которые исчезают при дейтерообмене, следует отнести к деформационным колебаниям протонированных аминогрупп. Понижение частоты асимметричных деформационных колебаний  $\delta(\text{NH}_3^+)$ , очевидно, вызвано ее ассоциацией с карбоксильной группой и нарушением симметрии колебаний атомов.

Спектроскопические данные, таким образом, подтверждают факт образования в КМХ внутрисолевых связей в интервале  $pH$  2,5–7,0. Внутренние соли КМХ, по-видимому, содержат связи, образованные ионогенными группами соседних моносахаридных звеньев (например, карбоксиметильной группой у  $C_{(6)}$ , и аминогруппой у  $C_{(2)}$ , следующего звена), и внутризвенные, подобные цвиттер-ионным связям в полибетаинах [10]. Не исключено также кооперативное взаимодействие, характерное для полизелектролитных комплексов [11]. Представляет интерес в дальнейшем исследовать характер распределения заместителей в КМХ и оценить вклад указанных типов взаимодействий.

Таблица 2

**Кислотно-основные характеристики аминогрупп КМХ по данным потенциометрического титрования**

Опыт, №	Концентрация раствора по титруемым группам *, моль/л	Ионная сила ( $\text{NaCl}$ ), моль/л	Область гетерогенности системы, $pH$	$pK_{\text{хар}} \alpha \rightarrow 0$ аминогрупп
1	0,02	1,8	2,7–5,3	$7,3 \pm 0,1$
2	0,02	1,6	2,8–6,0	$7,3 \pm 0,1$
3 **	0,01	0,6	2,7–6,5	$7,6 \pm 0,1$
3а	0,01	0,6	2,7–6,5	$7,6 \pm 0,1$
4	0,02	0,05	2,5–7,3	$8,5 \pm 0,1$

\* В опытах 1, 2, 4 титрант — раствор  $\text{NaOH}$ , в опытах 3 и 3а — раствор  $\text{HCl}$ , содержащие соответствующие количества  $\text{NaCl}$ .

\*\* Титрование в статических условиях.

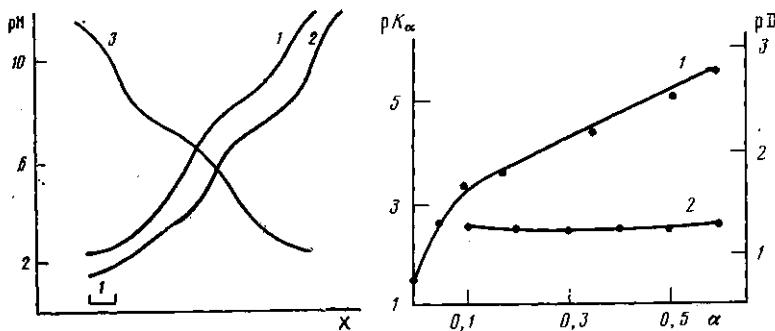


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования кислых (1, 2) и щелочных (3) растворов КМХ, полученные при ионной силе 0,05 (1); 2,0 (2) и 0,5 (3).  $X$  – количество мг-экв титранта/1 г КМХ.

Рис. 4. Кривая ИК-спектрофотометрического титрования карбоксильных групп в КМХ (1) и зависимость их  $pK$  от  $\alpha$  (2)

Для более детальной оценки свойств синтезированного полиамфолита необходимо изучение кислотно-основных характеристик функциональных групп КМХ. Решение этой задачи с использованием метода потенциометрического титрования для полимерных соединений с различными типами функциональных групп (белков [6], полиамфолитных смол [12], поликомплексов [13]) связано со значительными трудностями. На рис. 3 приведены равновесные кривые потенциометрического титрования растворов КМХ.

В щелочной области четко виден скачок  $pH$ , разделяющий титрование избытка едкого натра и более слабоосновные аминогруппы. Карбоксильные группы в этой области, по данным ИК-спектроскопии, полностью ионизованы. Все аминогруппы протонированы при  $pH < 4$ . Величины  $pK_{\text{хар}}$  аминогрупп КМХ (табл. 2) свидетельствуют о повышении основности этих групп в КМХ по сравнению с аминогруппами хитозана,  $pK_{\text{хар}}$  которых равна 6,3 [1]. Согласно работе [10], это является следствием влияния карбоксильных групп. Закономерно, что при введении низкомолекулярного электролита в результате экранирования ионогенных групп КМХ и ослабления их взаимного влияния  $pK_{\text{хар}}$  аминогрупп несколько снижается.

В области ионизации карбоксильных групп кривая титрования не имеет четкого скачка  $pH$ , соответствующего началу ионизации  $\text{COOH}$ , даже при титровании 0,1 м. раствора КМХ с более низким начальным значением  $pH$  (рис. 3, кривая 2), поэтому расчет количественного содержания карбоксильных групп и их  $pK$  по кривым титрования не представляется возможным.

На рис. 4 приведена кривая 1 спектрофотометрического титрования карбоксильных групп КМХ в интервале  $pD$  0,76–3,0 до выпадения полимера в осадок. Согласно полученным данным, в указанном интервале  $pD$  происходит ионизация 60% карбоксильных групп. На рис. 4 показана также зависимость  $pK$  карбоксильных групп от  $\alpha$ , по которой определено значение  $pK_{\text{хар}}$  этих групп, равное 2,6 в шкале  $pD$  и  $\sim 2,2$  в шкале  $pH$ .

Таким образом, карбоксильные группы в КМХ (по крайней мере большая их часть) обладают более выраженным кислотными свойствами по сравнению с группами  $\text{COOH}$  в карбоксиметилцеллюлозе [14] – полиэлектролите, содержащем лишь один тип функциональных групп. Усиление свойств ионогенных групп в КМХ, малая зависимость их  $pK$  от  $\alpha$  подтверждают факт их взаимного влияния и наличие в полимере структур цвиттер-ионного строения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Muzzarelli R. A. A. Chitin. 1977. 309 p.
2. Glasol P. K., Leng F. A. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 188.
3. Овсепян А. М., Кобяков В. В., Панов В. П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 2. С. 302.
4. Панов В. П., Овсепян А. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1963.
5. Бруцкус Т. К., Салладзе К. М. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 1014.
6. Methods in Enzymology. XXVII. Enzyme Structure. Part D/Ed. by Hirs C. H. W., Timasheff S. N. N. Y., 1973. 1063 p.
7. Соколова Н. В., Орестова В. А., Николаева Н. А. // Журн. аналит. химии. 1959. Т. 14. № 4. С. 472.
8. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. 223 с.
9. Крещков А. Б. Основы аналитической химии. Т. III. М., 1970. 471 с.
10. Асонаева Т. А., Зезин А. Б., Разводовский Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 777.
11. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
12. Караган В. Б., Копылова В. Д., Салладзе К. М., Шварц А. Л., Суворова Л. Н., Иванова И. И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 1034.
13. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 3. С. 341.
14. Целлюлоза и ее производные. Т. 2/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. Пер. с англ. под ред. Роговина З. А. М., 1974. 500 с.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
12.XI.1987

## STRUCTURE AND ACIDIC-BASIC PROPERTIES OF CHITOZANE CARBOXYMETHYL ESTER

Vikhoreva G. A., Gal'braitkh L. S., Ovsepyan A. M., Panov V. P.

### Summary

The structure and acidic-basic characteristics of functional groups of chitozane carboxymethyl ester - polyampholyte containing carboxyl and amine groups have been studied. As a result of mutual effect the strength of ionogenic groups in this polyampholyte is higher than in chitozane and carboxymethyl cellulose - polyelectrolytes having one type of functional groups. In the pH=2-8 range the transition of the carboxymethyl chitozane - water system from the homogeneous state into the heterogeneous one and again into the homogeneous one proceeds as a result of the change of the degree of ionization of functional groups of a polymer and of the formation of the internal salt in the isoelectrical point.