

УДК 541.64:547.995.12

## ВОДОНЕРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ ХИТОЗАНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ<sup>1</sup>

© 2003 г. В. А. Васнев, А. И. Тарасов, Г. Д. Маркова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

*Российской академии наук*

*119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.

Принята в печать 16.06.2003 г.

Известно, что соли хитозана с монокарбоновыми кислотами и с одноосновными неорганическими кислотами хорошо растворяются в воде [1]. Нами установлено, что водорастворимые соли хитозана в зависимости от способа выделения из водного раствора могут как сохранить, так и потерять растворимость в воде.

В работе был использован хитозан, выделенный из крабов ( $M = 2.1 \times 10^5$ , степень деацетилирования 90%). Водные растворы солей были получены при добавлении эквимольного количества кислоты, считая на аминогруппы, к водной 3%-ной суспензии хитозана при комнатной температуре.

Соли хитозана выделяли из водного раствора упариванием воды или высаживанием органическим осадителем и высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

В результате проведенных исследований найдено, что все соли хитозана с карбоновыми кислотами и с соляной кислотой (таблица) сохраняют растворимость в воде после выделения из водного раствора упариванием воды.

Более сложная картина наблюдается при высаживании водорастворимых солей хитозана из водного раствора органическими растворителями. В данном случае в зависимости от различных факторов могут быть получены как водорастворимые, так и водонерастворимые соли хитозана (таблица). Так, высаженный из водного раствора

солянокислый хитозан сохраняет растворимость в воде, а высаженный уксуснокислый хитозан в воде уже не растворяется.

Как видно из таблицы, увеличение  $pK_a$  кислоты и диэлектрической постоянной растворителя способствует образованию водорастворимых солей хитозана. Однако на растворимость солей влияет не только  $pK_a$ , но и строение кислоты. Соли хитозана с трифторуксусной и 2,4-дихлорбензойной кислотами из водного раствора метанолом вообще не высаживаются, тогда как соль хитозана с более сильной, соляной кислотой при осаждении метанолом выпадает в виде геля. При изменении  $pK_a$  с 3.75 (муравьиная кислота) до 4.78 (уксусная кислота) растворимость в воде выделенной соли хитозана уменьшается. Если формиат хитозана не растворяется в воде только при высаживании диоксаном, то ацетат хитозана перестает растворяться в воде при высаживании любым из использованных в работе осадителей.

Уменьшение диэлектрической проницаемости осадителя ведет к уплотнению осадка и ухудшению растворимости соли хитозана. Так, бензоат хитозана высаживается метанолом ( $\epsilon = 32.6$ ) в виде геля, который хорошо растворим в воде. Эта же соль осаждается изопропанолом ( $\epsilon = 17.7$ ) в виде более плотного волокнистого осадка, который в воде только набухает.

На примере бензоата хитозана можно проследить влияние способности осадителя к специфической сольватации на растворимость в воде соли хитозана. Высаженный сольватирующим осадителем – изопропанолом ( $\epsilon = 17.7$ ) бензоат хитозана хорошо набухает в воде, образуя гель, тогда как бензоат хитозана, высаженный более поляр-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32215).

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

Внешний вид солей хитозана после осаждения из водного раствора и их растворимость в воде

Кислота	$pK_a$	Характеристики солей после осаждения из водного раствора			
		метанол ( $\epsilon = 32.6$ )	изопропанол ( $\epsilon = 17.7$ )	ацетон ( $\epsilon = 20.7$ )	диоксан ( $\epsilon = 2.2$ )
Соляная		<u>гель</u> р	<u>гель</u> р	<u>волокнистый</u> р	<u>волокнистый</u> р
Трифторуксусная	0.23	<u>не выпадает</u> –	<u>гель</u> р	<u>гель</u> р	<u>гель</u> р*
2,4-Дихлорбензойная	2.68	<u>не выпадает</u> –	<u>гель</u> р	<u>гель</u> р	<u>гель</u> р*
Муравьиная	3.75	<u>гель</u> р	<u>волокнистый</u> р	<u>волокнистый</u> р	<u>волокнистый</u> н.р(гель)
Молочная	3.86	<u>гель</u> р	<u>волокнистый</u> р	<u>волокнистый</u> р	<u>волокнистый</u> н.р**
Бензойная	4.18	<u>гель</u> р	<u>волокнистый</u> н.р(гель)	<u>волокнистый</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р
Акриловая	4.26	<u>гель</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р
Уксусная	4.76	<u>гель</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р(гель)	<u>волокнистый</u> н.р	<u>волокнистый</u> н.р

Примечание. В числителе – вид осадка, в знаменателе – растворимость осадка после осаждения; р – растворим, н.р – нерастворим.

\* Растворяется в течение 8 суток.

\*\* Незначительно набухает.

ным осадителем – ацетоном ( $\epsilon = 20.7$ ), в воде не растворяется и не набухает.

По данным РСА, все полученные из водного раствора соли хитозана независимо от строения кислоты и способа выделения имеют аморфную структуру. Мы полагаем, что найденное различие в растворимости солей в воде, по-видимому, связано с образованием надмолекулярных структур,

которое происходит при высаживании солей хитозана из водного раствора органическим осадителем и зависит от степени разделения заряда в соли хитозана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muzarelli R.A.A.* // Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.

Сдано в набор 20.06.2003 г.

Подписано к печати 26.08.2003 г.

Формат бумаги  $60 \times 88^{1/8}$

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Тираж 310 экз.

Зак. 7635

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6