

УДК 541.64: 547, 615.273.53

*А. А. ХОЛМУМИНОВ¹, О. Б. АБАЗОВА¹,
Р. Ю. МИЛУШЕВА¹, М. Р. КОДЫРХОНОВ²*

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНФОРМАЦИИ ХИТОЗАНА ПРИ ИОНИЗАЦИИ

¹Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан,
²Наманганский государственный университет, Наманган, Узбекистан.
E-mail: a.Kholmuminov@mail.ru

Аннотация. В работе исследована одна из наиболее важных характеристик биологически активного полисахарида хитозана в растворе, а именно, изменение термодинамического параметра конформации цепей при ионизации методом рН-метрического титрования. Опыты проведены для растворов хитозана ($C = 0,1$ г/дл), приготовленных в $0,1$ н HCl, а в качестве титранта использован раствор $0,5$ н NaOH. Построив зависимости константы ионизации (pK) от степени ионизации (α) при различных температурах (T), определены изменения полной ($\Delta G_{\text{полн.}}$), гипотетической ($\Delta G_{\text{полн.}}^*$) и конформационной ($\Delta G_{\text{конф}}$) энергии Гиббса, а также величины энтальпии ($\Delta H_{\text{конф}}$) и энтропии ($\Delta S_{\text{конф}}$) конформационного изменения цепей при ионизации. При этом обнаружена характерная область конформационного изменения макромолекулярных цепей хитозана в диапазоне $pK = 2,5 \div 6,0$ и $\alpha = 0,6 \div 0,82$. Выявлено, что значение $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом T , которое свидетельствует о расходе тепла на достижение термодинамического равновесия при ионизации.

Ключевые слова: хитозан, ионизация, конформация, термодинамические параметры.

Образцы хитозана с высокими степенями деацетилирования (СДА) практически полностью переходят в растворенное состояние в слабкокислотных растворах [1]. Наличие в элементарном звене хитозана ионо-активной аминной группы (NH_2^+) при С-2, гидроксильной группы (ОН) при С-3 и С-6 обуславливает проявление полиэлектролитного эффекта, характеризующего конформационное изменение цепей, и зависящего от степени ионизации (α) раствора. В таких системах термодинамические параметры конформационных изменений, в частности, энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{конф.}}$) зависят от константы ионизации (рК). Согласно формуле $\text{pK} = \text{pH} - \lg[\alpha/(1 - \alpha)]$, построив зависимости рК от α на основе данных рН-метрического титрования раствора, можно определить полное изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{полн.}}$), характеризующей структурирование макромолекул при полной ионизации [2].

$$\Delta G_{\text{полн.}} = 2,3PRT \int_0^{\alpha} \text{pK} d\alpha = 2,3RTS_1 \quad (1)$$

где P – количество ионогенных групп; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; S_1 – площадь под кривой зависимости.

Однако для определения $\Delta G_{\text{конф}}$ необходимо учесть вклад изменения энергии Гиббса гипотетических цепей, неструктурирующих ($\Delta G_{\text{полн.}}^*$) при полной ионизации, т.е.

$$\Delta G_{\text{конф}} = \Delta G_{\text{полн.}} - \Delta G_{\text{полн.}}^* = 2,3RT(S_1 - S_2) \quad (2)$$

где S_2 – площадь под кривой зависимости для гипотетических цепей.

Согласно формуле $\Delta G_{\text{конф}} = \Delta H_{\text{конф}} - T\Delta S_{\text{конф.}}$, построив зависимость $\Delta G_{\text{конф}}$ от T , возможно определение величины энтальпии ($\Delta H_{\text{конф}}$) и энтропии ($\Delta S_{\text{конф.}}$) конформационного изменения цепей при ионизации [3]. Очевидно, что точность определения значений данных термодинамических параметров во многом зависит от концентрации полимера, т.е. макромолекулы в растворе должны находиться в изолированном состоянии друг от друга.

Поэтому необходимо использовать разбавленные растворы для рН-метрического титрования. Также очень важен выбор растворителя и титранта для детального анализа конформационных изменений цепей в процессе титрования. Обычно в качестве такого растворителя используют низкоконцентрированный раствор HCl , не подвергающий полимерные молекулы кислотному гидролизу, а в качестве титранта при этом применяют разбавленные растворы щелочи, в частности, NaOH [4].

Исходя из вышеуказанного, в настоящей работе исследовано изменение термодинамических параметров конформационного состояния молекул хитозана в растворах при ионизации методом рН-метрического титрования.

Опыты проводили для $C = 0,1$ г/дл раствора хитозана (СДА = 95 %) *Bombux mori*, приготовленного в 0,1 н HCl . В качестве титранта использовали 0,5 н NaOH . Измеряли рН при различных α и T . Значение рК рассчитывали по формуле $\text{pK} = \text{pH} - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$. На основе полученных данных построили зависимость рК от α для различной T (рисунок 1).

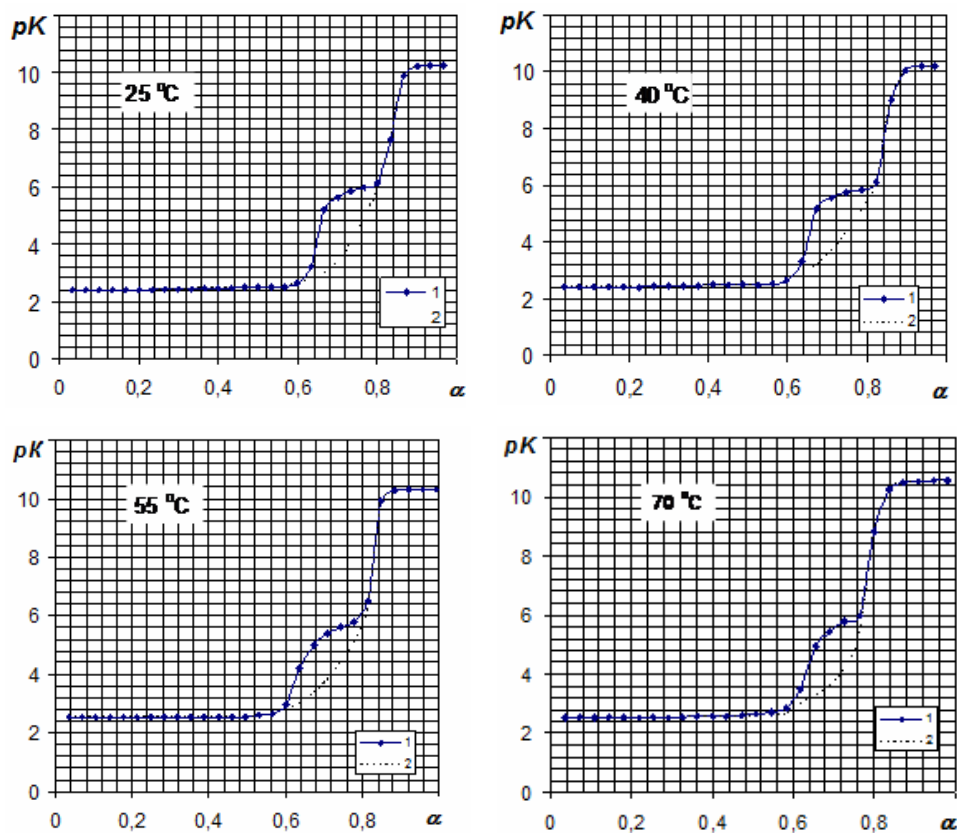


Рисунок 1 – Зависимость константы ионизации (pK) от степени ионизации (α) для раствора хитозана в 0,1 н HCl, подвергнутого pH-метрическому титрованию 0,5 н NaOH при различных температурах: 25 °C; 40 °C; 55 °C; 70 °C. Здесь: 1 – S_1 ; 2 – S_2

Из кривой зависимости pK от α при различных температурах находили величины разности ($S_1 - S_2$). На основе формулы (2) рассчитывали энергию Гиббса $\Delta G_{\text{конф}}$, характеризующую изменения конформации цепей при ионизации раствора хитозана (таблица 1).

Видно, что при 298 К разность ($S_1 - S_2$), характеризующая конформационные изменения цепей при ионизации, сравнительно большая. Дальнейшее увеличение температуры способствует уменьшению разности ($S_1 - S_2$),

Таблица 1 – Значение термодинамических параметров при ионизации раствора хитозана

T, K	$(S_1 - S_2)$, см ²	$\Delta G_{\text{конф}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{конф}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{конф}}$, кДж/мольК
298	0,261	1,485	1,48	4,89
313	0,249	1,490		
328	0,239	1,498		
343	0,230	1,507		

что свидетельствует о компенсации конформационного изменения цепей при ионизации за счет тепла [5]. Значение $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом T , что объясняется расходом тепла на достижение термодинамического равновесия при конформационном изменении цепей (рисунок 2).

$\Delta G_{\text{конф.}}$, кДж/моль

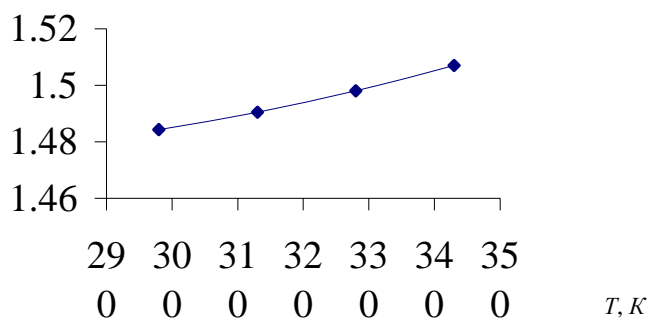


Рисунок 2 – Зависимость энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{конф}}$) от температуры (T) для раствора хитозана

Значение энтропии $\Delta S_{\text{конф}}$, определенное из наклона кривой зависимости оказалось равной 4,89 кДж/мольК. Отсюда, значение энтальпии $\Delta H_{\text{конф}} = 1,48$ кДж/моль находили на основе эмпирического расчета $\Delta H_{\text{конф}} = \Delta G_{\text{конф}} + T\Delta S_{\text{конф}}$. Полученные значения термодинамических параметров представлены в таблице 1. Следует отметить, что молекулы хитозана относятся к группе жесткоцепных соединений и их конформационные изменения в растворе незначительны. Обнаруженные данные изменения конформации жестких цепей хитозана при регулировании термодинамических условий в растворе посредством титранта, свидетельствует о значительном воздействии ионизации на физическое состояние макромолекулярной системы [6].

Таким образом выявлено, что значение $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом T , которое свидетельствует о расходе тепла на достижение термодинамического равновесия при ионизации. Значение $\Delta H_{\text{конф}}$ и $\Delta S_{\text{конф}}$ показывают, что конформационное изменение цепей осуществляется с незначительным расходом энергии теплового параметра термодинамического процесса достижения равновесия.

Литература

- [1] Hyunmin Yi, Li-Qun Wu, William E. Bentley and et al. Biofabrication with Chitosan // Biomacromolecules. – 2005. – Vol. 6, N 6. – P. 2882-2894.
- [2] Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. – М.: Химия, 1985. – 402 с.

[3] Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. – Алматы: Гылым, 2007. – 236 с.

[4] Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1990. – 225 с.

[5] Адаменко Н.А., Казуров А.В., Фетисов А.В. Исследование теплофизических свойств полимеров. – Волгоград: ВолгГТУ, 2008. – 32 с.

[6] Горбачук В.В., Загуменнов В.А., Сироткин В.А., Суслов Д.А., Никитин Е.В. Практическое руководство к лабораторным работам по коллоидной химии. – Казань: КазГУ, 2001. – 120 с.

Резюме

А. А. Холмуминов, О. Б. Авазова, Р. Ю. Милушева, М. Р. Кодырхонов

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНФОРМАЦИИ ХИТОЗАНА ПРИ ИОНИЗАЦИИ

Исследовано изменение термодинамических параметров конформационного состояния молекул хитозана при ионизации методом рН-метрического титрования растворов. Найдена зависимость константы ионизации от степени ионизации и определена область, при которой происходит изменение энергии Гиббса конформации хитозана, а также значение энтальпии и энтропии. Выявлено, что при ионизации энергия Гиббса увеличивается с ростом температуры.

Ключевые слова: хитозан, ионизация, конформация, термодинамические параметры.

Summary

A. A. Kholmuminov, O. B. Avazova, R. Yu. Milusheva, M. R. Kodirkhonov

CHANGE OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CHITOSAN CONFORMATION AT IONIZATION

Change of thermodynamic parameters of conformational condition of chitosan molecules at ionization is investigated by method of pH-metric titration of solutions. Dependence of ionization constant on ionization extent is found and the area at which there is a change of Gibbs's energy of chitosan conformation, and also value of an enthalpy and entropy is determined. It is revealed that at ionization Gibbs's energy increases with growth of temperature.

Key words: chitosan, ionizing, conformation, thermodynamic parameters.