

На правах рукописи

**ДЖУРАЕВА ФИРУЗА НАБИЕВНА**

**ИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ  
ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И В ИХ  
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Душанбе – 2011 г.

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений»  
Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики  
Таджикистан

Научные руководители:	доктор химических наук, академик Академии наук Республики Таджикистан, профессор Халиков Джурабай Халикович кандидат химических наук Хакимходжаев Сироджиддин Нажмиддинович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Усманов Рахматджон кандидат химических наук Суяров Курбон Джураевич
Ведущая организация:	Таджикский технический университет им. академика М. Осими, кафедра физическая и аналитическая химии

Защита состоится: «15» июня 2011 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «13» мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Полиэлектролиты, как важнейший класс макромолекулярной системы, применяются во многих отраслях народного хозяйства, поскольку сочетают некоторые важнейшие свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, в которых их макромолекулы несут локально некомпенсированные заряды. Эти свойства, в основном, определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Одной из областей использования полиэлектролитов является синтез интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), образующихся при смешивании водных растворов противоположно заряженных макроионов за счет кооперативного электростатического связывания поликатионов с полианионами. Этот процесс в значительной степени зависит от зарядового отношения и степени полимеризации исходных полиэлектролитов.

Анализ современного состояния исследований в области изучения структуры и физико-химических свойств как полиэлектролитов, так и ИПЭК, на их основе, показывает, что объектами этих исследований являются, в основном, синтетические полимеры. Развитие исследований в этой области характеризуется, с одной стороны, значительным расширением диапазона комплексообразующих компонентов с включением в него полисахаридов, протеинов и их производных, а с другой стороны – тенденцией к активизации изучения способов более широкого применения как принципа комплексообразования, так и получение при этом продуктов для техники и медицины.

Одним из перспективных классов природных ионогенных полимеров для создания таких материалов являются пектиновые вещества (ПВ), которые благодаря своей нетоксичности и биodeградируемости могут быть использованы в качестве компонентов ИПЭК при создании носителей лекарственных веществ и моделирования биологических систем. В то же время, отсутствие и разобщенность экспериментальных данных об ионных равновесиях в растворах ПВ не позволяют оценить многие важнейшие физико-химические константы этого очень важного процесса. В связи с этим, актуальным является изучение диссоциации функциональных групп природных полимеров, исследование их комплексообразующих свойств с синтетическими и биологическими полимерами и применение полученных результатов для создания композиционных материалов специального назначения.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является изучение ионного равновесия в водных растворах ПВ, полученных из различных источников растительного сырья в широкой области изменения рН среды, расчет физико-химических параметров этого процесса, синтез и

исследование реакции комплексообразования ПВ с синтетическими и биологическими полиэлектролитами поликатионной природы.

В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- сравнительное изучение ионного равновесия в водном растворе ПВ, выделенных различными способами и из различных источников растительного сырья;

- оценка важнейших физико-химических констант ионизации (обменная емкость, характеристическая константа ионизации, степень, функции и константа диссоциации) с использованием комплекса физико-химического методов исследования;

- изучение особенностей интерполиэлектролитической реакции ПВ с азотсодержащими синтетическим и биологическим полимерами в широкой области рН раствора.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Поиск и создание новых полимерных материалов и биологически активных веществ на базе продуктов синтетического и растительного сырья» (Номер госрегистрации 0106ТД414 от 15.03.1996 г.).

**Научная новизна работы.** Методами потенциметрического титрования и кондуктометрии растворов ПВ, выделенных из различных источников растительного сырья изучено ионное равновесие в широкой области рН и концентрации раствора, определены величины статистической обменной емкости (E) и  $pK_a$ , свидетельствующие об отсутствии влияния источников сырья и технологии получения ПВ на значение  $pK_a$ .

По экспериментальным данным удельного электрического сопротивления ( $\kappa$ ) растворов ПВ, рассчитаны численные значения эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ), степень диссоциации ( $\alpha$ ), функции ( $k_c$ ) и константы диссоциации ( $k_d$ ) в воде, свидетельствующие о достаточно слабой способности функциональных групп ПВ к ионизации.

На примере ПВ с противоположно заряженным полиэлектролитом, на основе поливинилэтилтриметилпиперидола (поли-ВЭТП) показано, что интерполиэлектролитическая реакция в водных растворах, в широкой области рН и соотношениях компонентов, приводит к образованию нерастворимых и растворимых комплексов по механизму реакции полиэлектролитического обмена.

Впервые изучено комплексообразование ПВ с  $\beta$ -лактоглобулинами молочной сыворотки, свидетельствующее об общности механизма комплексообразования противоположно заряженных полиионов макромолекулярных систем.

**Практическая значимость работы.** Полученные в настоящей работе физико-химические константы пополняют справочные материалы для ПВ и могут быть использованы в учебных процессах. Данные, полученные по ионизации ПВ в зависимости от рН-среды и концентрации раствора, могут являться основой для использования ПВ в качестве природного полианиона при создании новых композиционных материалов, разработке полимерных

носителей лекарственных препаратов и терапевтических систем с целенаправленной доставкой лекарственных препаратов в определенные участки желудочно-кишечного тракта.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей и 7 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006г.), республиканской конференции молодых ученых «Молодёжь и современная наука» (Душанбе, 2007г.), конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», посвященной 60-летию Института высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, 2008г.), научно-практической конференции молодых ученых ТГМУ им. Абуали ибн Сино, посвященной 1150-летию А. Рудаки (Душанбе, 2009г.).

**Объем и структура работы.** Диссертация представляет собой рукопись, объемом 91 страница, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводам. Диссертация иллюстрирована 13 рисунками, 5 таблицами. Список использованной литературы включает 109 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные особенности процесса взаимодействия заряженных полиэлектролитов в водных растворах, приводящих к образованию нерастворимых или растворимых интерполиэлектролитных комплексов. При этом особое внимание уделяется изучению ионизации природных полимеров, как потенциальных объектов для создания новых макромолекулярных комплексов и композиционных материалов на их основе.

В экспериментальной части (глава 2) приведена химическая и физико-химическая характеристика объектов исследования, реагентов и рабочих растворов, методика проведения гидролиза протопектина, обращено особое внимание новым способам быстрой экстракции при высокой температуре и минимальной продолжительности процесса. Приводятся способы очистки раствора гидролизата, количественные методы анализа функциональных групп, изучение ионного равновесия растворов ПВ, с использованием потенциометрического и кондуктометрического методов анализа.

В главе 3, «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором, в соответствии с целью и задачами исследования и дана интерпретация полученных результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Кислотно-основное равновесие в водных растворах пектиновых веществ

Пектиновые вещества (ПВ) являются природными полимерами и благодаря наличию остатков галактуроновой кислоты (ГК) в основной цепи проявляют свойства полиэлектролитов. В зависимости от вида источника растительного сырья изменяется как моносahаридный состав основной цепи пектиновых макромолекул, так и количество карбоксильных групп на единицу массы ПВ, причем часть из них, находясь в этерифицированном состоянии, может ослабить интенсивность взаимодействия внутри макромолекулярных однородно заряженных групп. В связи с этим, с одной стороны можно полагать, что взаимное влияние карбоксильных групп для ПВ, полученных из различных источников сырья, проявляется в различной степени интенсивности. Действительно, имеющиеся литературные данные по определению величины  $pK_a$  методом потенциометрического титрования и данные по экстраполяции этой величины, измеренные при различных ионных силах раствора, в определенной степени подтверждают такое высказывание. Величина  $pK_a$  для различных пектинов, отличающихся как источником растительного сырья, так и технологией их получения, показывает о разбросанности этих данных в широкой области - от 3,3 до 4,8. Однако, корреляция между величиной  $pK_a$ , содержанием ГК, степени их этерификации (СЭ) и обменной емкостью не наблюдается.

Целью настоящей части работы является сравнительное изучение ионизационного равновесия в растворах ПВ, полученных из различных источников растительного сырья и технологии их получения.

Очищенные и измельченные растительные материалы в виде выжимок апельсина, яблок и корзинок подсолнечника подвергали гидролизу различными способами:

- с помощью соляной кислоты при исходном значении  $pH=1,2$  и при объемном соотношении сырья: гидролизат 1:20 в течение 1-1,5 час. Растворы гидролизата отделяли от остатков клетчатки, супернатант освобождали от микрогеля и осаждали трёхкратным количеством этанола и после центрифугирования высушивали при температуре 40-50°C (Пектины –КП, ЯП, ЦП);

- при тех же соотношениях компонентов, экстракцию ПВ проводили в автоклаве при высоких температуре ( $T=120^\circ C$ ) и давлении ( $P=1,5 \text{ Ат}$ ),  $pH=2$ , в течение 3-10 мин. Давление в автоклаве автоматически контролируется паровым генератором (Паровой генератор МВА – 20D, США). Дальнейшее выделение фракций пектинов проводят по первой методике ( Пектины – (КПа,  $t_{\text{гид}} -5 \text{ мин}$ ,  $n(\text{Ca})=2,5\%$ ), (КПб,  $t_{\text{гид}} -5 \text{ мин}$ ,  $n(\text{Ca})=1,25\%$ ), (КПв,  $t_{\text{гид}} -5 \text{ мин}$ ,  $n(\text{Ca})=0,75\%$ ), (ЛПб,  $t_{\text{гид}} -7 \text{ мин}$ ,  $n(\text{Ca})=0,25\%$ ), (Ппер,  $t_{\text{гид}} -5 \text{ мин}$ ,  $n(\text{Ca})=0,25\%$ );

- из исходных растительных материалов предварительно удаляли ионы кальция, обрабатывая их 2М раствором NaCl, в динамическом режиме, при

скорости потока 6 мл/мин в течение 60 мин, а кислотный гидролиз проводили, используя первую методику (Пектин –ПКГ).

Для каждого образца ПВ определяли содержание ГК и степень их этерификации (КП –ГК = 69,6%, СЭ = 31,0), (ЯП –ГК = 57,6%, СЭ = 52,38) (ЦП –ГК = 69,0%, СЭ = 31,0), (КПа –ГК = 76,5%, СЭ = 27,78), (ПКб –ГК = 56,4%, СЭ = 34,12), (КПв –ГК = 68,2%, СЭ = 45,24), (ПКг –ГК = 64,8%, СЭ = 39,05), (ЛП –ГК = 74,4%, СЭ = 74,42), (Ппер –ГК = 66,0%, СЭ = 94,87). Потенциометрическое титрование растворов ПВ проводили на рН-метре (WTW GmbH Laboratory pH meter inoLab pH Level 1).

Типичные кривые потенциометрического титрования, в виде зависимости рН раствора пектинов от объема добавленного NaOH, для образцов ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, представлены на рис. 1.

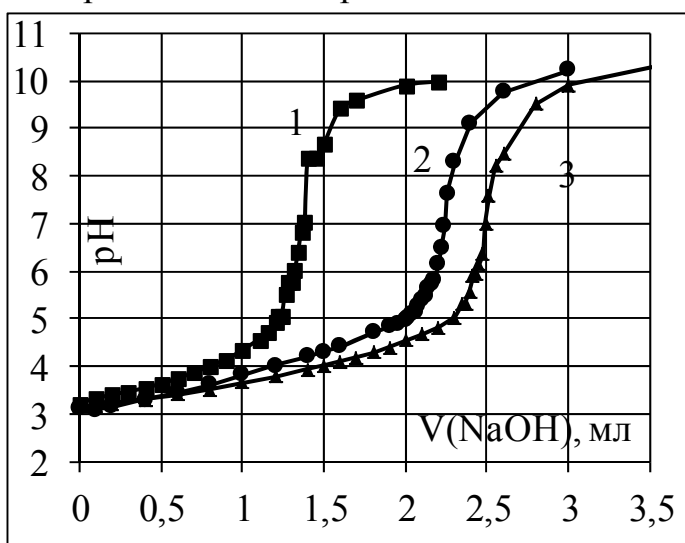


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования пектинов, полученных из выжимок апельсина (1), яблок (2) и корзинок подсолнечника (3).  $V(\text{ПВ})=5\text{мл}$ ,  $C(\text{NaOH})=0,00975\text{н}$ .

Как видно, для всех исследованных объектов в точке перехода потенциометрического титрования происходит излом кривой зависимости рН от величины объема добавленной щелочи, причем в ряду пектинов апельсина, яблок и корзинок подсолнечника, величина последней увеличивается.

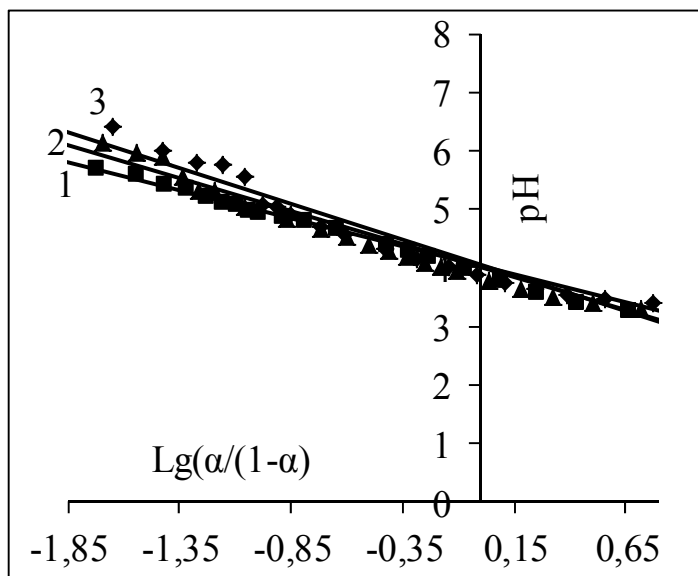


Рис. 2. Функции  $(\text{pH}-\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha)))$  для ЦП (1), ЯП (2) и пектина КП(3)

Используя область перехода потенциометрического титрования, было рассчитано значение статистической обменной емкости (E) и по уравнению  $\text{pH}=\text{pK}_a+\text{lg}(\alpha/(1-\alpha))$ , соответствующие величины  $\text{pK}_a$  (табл. 1). Графики зависимости рН от  $\text{lg}(\alpha/(1-\alpha))$  представлены на рис.2.

Видно, что все экспериментальные данные отмеченной зависимости для различных пектинов хорошо описываются уравнением прямой линии, причем все линии при величинах  $\text{lg}(\alpha/(1-\alpha))$  равной нулю проходят через одну и ту же точку, близкую к  $\text{pH}=4$ .

В табл.1. приводятся условия титрования, значения обменной емкости (E) и  $pK_a$  для ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, с использованием различной технологии экстракции пектиновых веществ. Следует отметить, что для большинства ПВ отмеченная зависимость достаточно хорошо укладывается в прямую линию, а для отдельных представителей ПВ она описывается корреляционным уравнением второй степени. Во всех случаях подобранные корреляционные уравнения полностью описывали экспериментальные данные, а значения коэффициента корреляции находились в области 0,96-1,00.

Условия титрования, обменная емкость (E) и значения  $pK$  для ПВ, полученных из раз

Пектины	C(ПВ), мг/мл.	C(NaOH), н.	V(NaOH), мл.
КПа	1,395	0,01000	1,26
КПб	2,154	0,00530	2,02
КПв	1,395	0,01000	1,45
КПг	1,400	0,01000	1,88
КП	2,960	0,00975	2,49
КП	2,960	0,03690	0,69
КП	2,960	0,00975	2,50
ЯП	2,920	0,00975	2,20
ЯП	2,194	0,00540	2,34
ЯП	2,194	0,00540	2,34
ЯП	2,194	0,00540	2,34
ЯП	2,920	0,00975	2,34
ЛП	1,380	0,01000	1,35
Ппер	1,430	0,01000	1,20
ЦП	2,960	0,03690	0,35
ЦП	2,960	0,00975	1,37

$V_0(\text{ПВ})=5\text{мл}$  (Исходный объем раствора ПВ).

$V(\text{NaOH})$  – Объем раствора NaOH в точке эквивалентности.

Из табл. 1 видно, что для всех исследованных образцов ПВ, независимо от природы исходного растительного сырья и технологии получения ПВ, величины  $pK_a$  достаточно близки. В то же время для образцов пектина КП, особенно тех, которые были получены при высоком давлении и температуры, наблюдается некоторое возрастание величины  $pK_a$ . Понимание природы такого изменения требует постановки специальных исследований. Однако, исходя из факта наличия большого количества ионов металлов, особенно ионов кальция в составе пектина КП, можно предположить, что именно они являются причиной возрастания величин  $pK_a$ . В частности снижение содержания ионов кальция в пектинах КП от 2,5 до 0,75% приводит к снижению величины  $pK_a$  от 4,85 до 4,30 (Пектины КПа – КПг, табл.1). Для других пектинов, возможно, из-за низкого содержания ионов металла значение  $pK_a$  находится в пределах равной  $4,04 \pm 0,06$ . Этот



экспериментальный факт, впервые установленный нами, скорее всего, свидетельствует об отсутствии влияния соседних групп на ионизации карбоксильных групп. В отличие от величины  $pK_a$  величина  $E$  чувствительна не только к таким параметрам, как природа растительного сырья и технология экстракции ПВ, но практически невоспроизводима при идентичных условиях эксперимента.

Важным является и тот факт, что отсутствует корреляция между величинами  $pK$  и такими параметрами как обменная емкость ( $E$ ), содержание ГК и её степень этерификации.

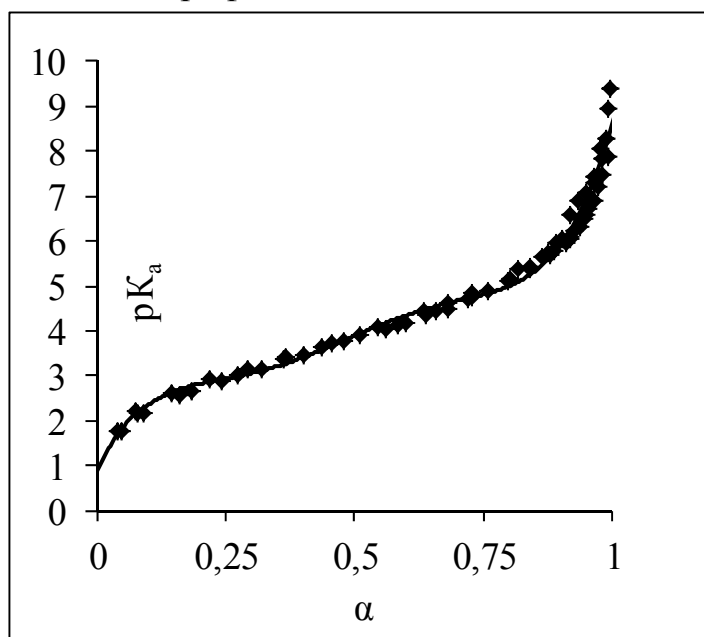


Рис. 3. Зависимость  $pK_a$  от  $\alpha$  для ЦП, ЯП и пектина КП

Известно, что для полимерного электролита после ионизации первой функциональной группы последующая ионизация требует совершения дополнительной работы против сил электростатического поля, создаваемого уже заряженными группами. Отмеченная работа увеличивается с ростом степени ионизации

макромолекул. Поэтому эффективная константа диссоциации полиэлектролита, в отличие от таковой для низкомолекулярного электролита, зависит от степени его ионизации. Действительно, как видно из представленного примера (рис. 3), зависимость величины  $pK_a$  от степени ионизации для исследованных пектинов увеличивается с ростом величины  $\alpha$ , причем для всех трех исследованных пектинов соответствующие точки лежат на одной и той же кривой. Полученные результаты, прежде всего, свидетельствуют о том, что все исследованные пектины проявляют типичные свойства полиэлектролитов и, как бы, находятся в противоречии с вышепредставленным заключением о независимости диссоциации карбоксильных групп ПВ. Это кажущееся противоречие снимается, если предположить, что отсутствует ближнее взаимодействие ионизованных карбоксильных групп, но сохраняется отдаленное взаимодействие, приводящее к полиэлектролитическому набуханию пектиновой цепи макромолекул.

Таким образом, из представленных данных потенциометрического титрования следует, что ионизация полимерной цепи макромолекул пектиновых веществ, независимо от природы источников растительного сырья и технологии экстракции пектиновых веществ, происходит независимо друг от друга. В то же время, не исключается дальнейшее взаимодействие

однородно заряженных групп, что проявляется в зависимости величины рК от степени диссоциации.

## 2. Ионное равновесие в водных растворах пектиновых веществ

Одним из основных методов для получения представления об ионном равновесии в растворах ПВ, является измерение их электропроводности. Взаимосвязь между способностью функциональных групп ПВ к ионизации и природой растительного сырья, является одним из основных вопросов при измерении электропроводности их растворов.

Для соответствующих экспериментов были использованы пектины КП, ЯП и ЦП, полученные методом кислотного гидролиза, описанным в предыдущем разделе. Измерение электропроводности в растворах различной концентрации в среде ацетатного (рН=3,1) и фосфатного буферов (рН=6,8), а также, в этих же средах в присутствии 0,1н хлорида натрия проводили с использованием кондуктометра WTW GmbH Laboratory conductivity meter inoLab cond Level 1, производства США.

В качестве примера на рис.4. приводится зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) раствора пектина КП от концентрации (С, мэк/мл, рассчитываются по массе ПВ и величине Е). Как видно, во всех средах, с уменьшением значений С величина  $\kappa$  увеличивается, достигая максимума, снова снижается. Такой ход зависимости величины  $\kappa$  от С наиболее характерен для растворов электролитов. Уменьшение  $\kappa$  при высокой концентрации обычно связывают с падением скорости движения ионов, обусловленной тормозящим действием ионной атмосферы. Однако, учитывая, что ПВ относится к слабым электролитам, можно полагать, что с увеличением концентрации раствора заметно уменьшается степень диссоциации, что приводит к уменьшению концентрации ионов. Этот эффект при более высокой концентрации ещё более усиливается с агрегацией ПВ в растворе, наличие которых в последние годы доказано прямыми электрономикроскопическими исследованиями. В области меньших концентраций, в результате распада возможных агрегатов и фактически отсутствия влияния ионных атмосфер, удельная электропроводность будет изменяться пропорционально концентрации. Используя данные удельной электропроводности, по формуле  $\lambda = \kappa / (1000 * C)$ , были рассчитаны величины эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ), зависимость которых от квадратного корня концентрации (С) представлена на рис.5. При расчете величины концентрации были использованы данные по обменной емкости полученные при потенциометрическом титровании растворов ПВ, используя формулы  $C(\text{мэк/мл} = \text{моль/л}) = C(\text{мг/мл}) * E(\text{ПВ}) / 1000$ . Величина E(ПВ) естественно отличалась для каждого ПВ в зависимости от источника растительного сырья и технологии их получения (табл.1). Как видно из рис.5 и данных табл. 2, зависимость  $\lambda$  от величины  $C^{1/2}$  подчиняется уравнению Кольрауша, и как правило, описывается уравнением прямой линии  $\lambda = \lambda_{\infty} + AC^{1/2}$ . Для отдельных объектов указанная зависимость описывается полиномиальным уравнением второй и третьей степени (табл.2).

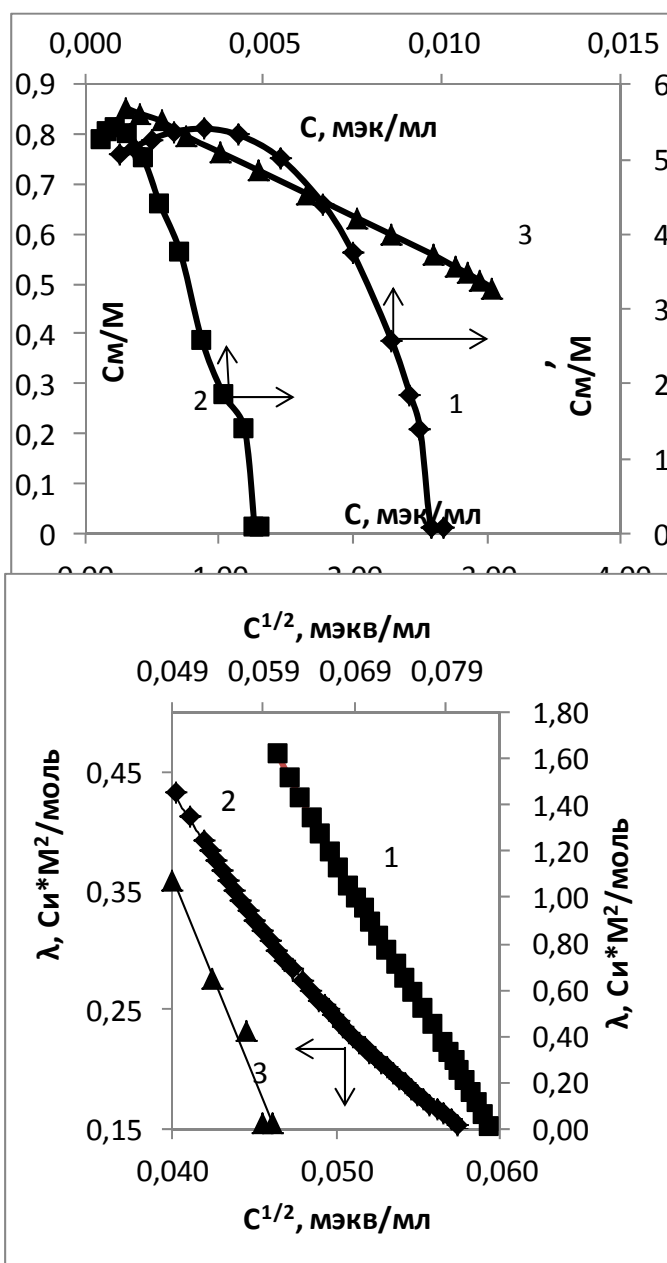


Рис.4. Зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) растворов пектина КП от концентрации: в ацетатном буфере pH=3,1 (1), фосфатном буфере pH=6,8(2) и фосфатном буфере pH=6,8 (3) в присутствии 0,1н раствора NaCl.

Рис.5. Зависимость эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ) растворов ЯП от концентрации: при pH=3,1 (в ацетатном буфере -1), pH=6,8 (в фосфатном буфере -2), и pH=6,8 в присутствии 0,1н NaCl (3).

В частности, для ЯП при pH=6,8 экспериментальные данные зависимости  $\lambda$  от  $C^{1/2}$  одинаково хорошо описываются и уравнением прямой линии и полиномиальным уравнением второй степени, однако во втором случае величина  $R^2$  больше, чем в первом. Аналогично для пектина КП соответствующие результаты хорошо описываются уравнением третьей степени. Экстраполируя полученные зависимости к

нулевой концентрации, были найдены величины предельной электропроводности ( $\lambda_\infty$ ). Используя величины  $\lambda$  и  $\lambda_\infty$  и рассчитывая степень ионизации соответствующих компонентов ( $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ ) при разбавлении раствора по уравнению  $K_c = C \cdot \lambda^2 / (\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda))$ , были рассчитаны функции диссоциации  $k_c$  при различных концентрациях раствора. Последние результаты были использованы для расчета константы диссоциации ПВ в выбранной системе растворителя по формуле:  $\lg K_d = \lg k_c - a(\alpha)^{1/2}$ . В соответствии с этой формулой экспериментальные данные должны представлять собой уравнение прямой в координатах  $\lg k_c - (\alpha)^{1/2}$ . Действительно, как видно из представленного примера (рис.6), функции диссоциации  $k_c$  постепенно увеличиваются с ростом концентрации ( $\alpha \cdot C$ )<sup>1/2</sup>.

Корреляционные уравнения, полученные при обработке соответствующих экспериментальных данных для различных пектинов и условия эксперимента, приводятся в табл. 3.

Корреляционные уравнения и величина коэффициента корреляции ( $R^2$ ) при расчете предельной электропроводности ( $\lambda_\infty$ ) из экспериментальных данных зависимости эквивалентной электропроводности ( $\lambda=y$ ) от концентрации ( $C^{1/2}=x$ ) для растворов ПВ при различных рН.

ПВ	рН	Корреляционные уравнения	$R^2$
ЯП	3,5	$y = -67,676x + 5,6983$	0,9997
ЯП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = -96,637x + 5,8251$	0,9663
ЯП	6,8	$y = -15,115x + 1,0101$	0,9795
ЯП	6,8	$y = 428,09x^2 - 57,892x + 2,0667$	0,9997
ЯП	6,8 + 0,1н.NaCl	$y = -96,706x + 5,8278$	0,9663
КП	3,5	$y = -36,973x + 3,6993$	0,9953
КП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = -60,547x + 4,2651$	0,9663
КП	6,8	$y = -10691x^3 + 2113,4x^2 - 145,84x + 3,6218$	0,9998
КП	6,8 + 0,1н.NaCl	$y = -60,598x + 4,2675$	0,9663
ЦП	3,5	$y = -151,67x + 7,867$	0,9663
ЦП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = -60,547x + 4,2651$	0,9663
ЦП	6,8	$y = -151,69x + 7,8675$	0,9663
ЦП	6,8 + 0,1н.NaCl	$y = -60,598x + 4,2675$	0,9663

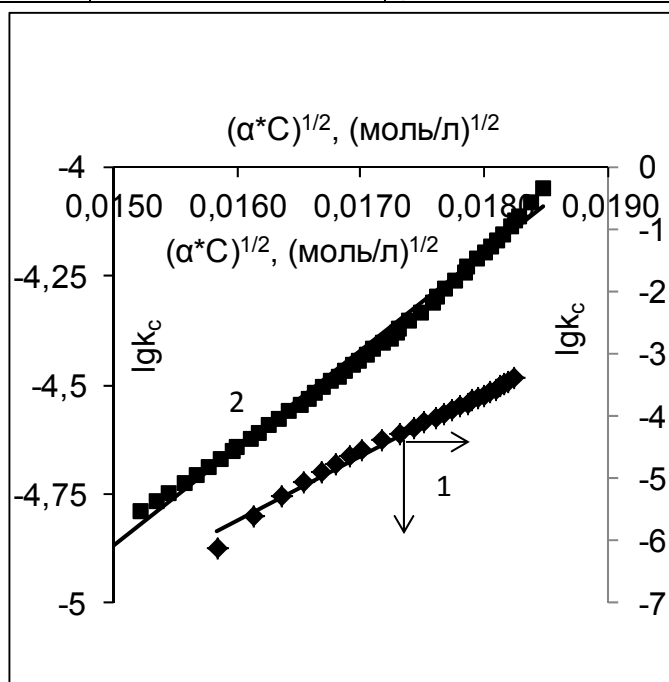


Рис.6. Зависимость  $-\lg k_c$  от  $(\alpha \cdot C)^{0,5}$  раствора ЯП при рН=3,1(1) и рН=6,8(2).

Как видно из данных табл. 3 во всех изученных системах зависимость  $\lg k_c$  от  $(\alpha \cdot C)^{1/2}$  очень хорошо укладывается в прямолинейную зависимость при коэффициенте корреляции более 99%. Исключение составляют данные по яблочному пектину при рН=3,5. Однако эти же данные достаточно хорошо описываются корреляционным уравнением второй степени при

величине  $R^2=0,98$ .

Результаты расчета константы диссоциации ( $K_d$ ) по экспериментальным данным измерения электропроводности растворов ПВ по вышеописанной процедуре и величины предельной электропроводности ( $\lambda_\infty$ ) в соответствующих системах представлены в табл.4.

Анализ данных табл.4, прежде всего, свидетельствует о том, что все изученные ПВ относятся к слабым полиэлектролитам, что следует из порядка величин  $K_c$ , которые находятся в области  $10^{-8}$  моль/л. Вторым важным моментом является то, что для ПВ, полученных из различных источников растительного сырья и различной технологии величины  $K_c$  очень близки.

Таблица 3.

Корреляционные уравнения и величина коэффициента корреляции ( $R^2$ ) при расчете величины функции диссоциации ( $k_c$ ) из данных зависимости ( $-\lg k_c = y$ ) от величин ( $(\alpha \cdot C)^{1/2} = x$ ) для ПВ при различных значениях pH раствора.

Пектины	pH	Корреляционные уравнения	$R^2$
ЯП	3,5	$y = 122,25x - 7,2152$	0,9341
ЯП	3,5	$y = -3456,4x^2 + 259,75x - 8,3297$	0,9848
ЯП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = 201,48x - 8,0492$	0,9921
ЯП	6,8	$y = 177,69x - 8,0487$	0,9875
ЯП	6,8	$y = 224,51x - 8,2365$	0,9930
ЯП	6,8 + 0,1н. NaCl	$y = 201,53x - 8,0494$	0,9921
КП	3,5	$y = 125,28x - 7,7344$	0,9679
КП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = 172,4x - 7,9138$	0,9921
КП	6,8	$y = 288,47x - 8,8249$	0,9938
КП	6,8 + 0,1н. NaCl	$y = 261,71x - 8,2763$	0,9921
ЦП	3,5	$y = 155,08x - 8,054$	0,9926
ЦП	3,5 + 0,1н. NaCl	$y = 261,71x - 8,2763$	0,9921
ЦП	6,8	$y = 155,08x - 8,054$	0,9926
ЦП	6,8 + 0,1н. NaCl	$y = 261,71x - 8,2763$	0,9921

Предельная электропроводность ( $\lambda_\infty$ ) и константа диссоциации ( $K_d$ ) при различных pH

Пектины	pH
ЯП	3,5
ЯП	3,5 + 0,1н. NaCl
ЯП	6,8
ЯП	6,8
ЯП	6,8 + 0,1н. NaCl
КП	3,5
КП	3,5 + 0,1н. NaCl
КП	6,8
КП	6,8 + 0,1н. NaCl
ЦП	3,5
ЦП	3,5 + 0,1н. NaCl
ЦП	6,8
ЦП	6,8 + 0,1н. NaCl

Таким образом, полученные экспериментальные данные электропроводности растворов ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, в согласии с данными потенциметрического титрования свидетельствуют об отсутствии или слабом взаимном влиянии функциональных групп макромолекул ПВ.

### 3. Ионизация некоторых азотсодержащих синтетических и природных полимеров

Азотсодержащие полимеры при кватернизации третичного атома азота образуют поликатионы, которые при соответствующих условиях могут образовывать ИПЭК с ПВ. В институте химии им. В.И. Никитина АН республики Таджикистан в течение длительного время проводился синтез и изучение физико-химических и биологических свойств полимеров на основе производных этинилпиперида, в частности винилэтинилтриметилпиперида (поли-ВЭТП), которые, благодаря наличию пиперидольной группы, могут быть кватеризованы до ионизированной формы. Другим представителем биологического азотсодержащего полимера являются лактоглобулины молочной сыворотки, которые в больших количествах содержатся во вторичном ресурсе молочного производства.

В связи с этим, в данной части работы поставлена задача расчета констант ионизации полимеров из данных по электропроводности и потенциометрическому титрованию.

### **3.1. Ионизация поливинилэтинилтриметилпиперида в растворе.**

В связи с тем, что растворимость ВЭТП в воде ограничена, а его полимер нерастворим в воде, потенциометрическое титрование и измерение электропроводности проводили в водно-этаноловом растворе при соотношении растворителей 1:1. Для сравнения помимо поли-ВЭТП, был изучен исходный мономер (ВЭТП), его хлоргидрат (ВЭТП\*HCl) и йодметилат (ВЭТП\*CH<sub>3</sub>I). Во всех случаях величины  $\chi$  возрастают с увеличением концентрации раствора. Соответствующие кривые описываются корреляционными уравнениями третьей степени соответственно при коэффициенте корреляции 0,9726 (ВЭТП в воде), 0,9997 (водноспиртовой раствор) и 0,9911 (ВЭТП\*CH<sub>3</sub>I в воде). Используя вышепредставленную процедуру были рассчитаны величины эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ), зависимость которых от величин  $C^{1/2}$  подчиняется уравнению Кольрауша и описывается полиномиальным уравнением второго порядка:  $\lambda = \lambda_{\infty} + AC^{1/2}$ , при коэффициенте корреляции 0,8656 (ВЭТП в воде), 0,8958 (водноспиртовой раствор) и 0,9850 (ВЭТП\*CH<sub>3</sub>I в воде). Из соответствующих прямых были найдены величины  $\lambda_{\infty}$ , степени ионизации  $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ , функции ( $K_c$ ) и термодинамической константы ионизации ( $K_d$ ). В последнем случае для расчета среднего ионного коэффициента активности было использовано уравнение Дебая-Гюккеля. Численные значения  $K_c = 1,638E-07 \pm 2,879E-08$  и  $K_d = 1,579E-07 \pm 2,817E-08$  свидетельствуют о достаточно слабой способности мономера ВЭТП к ионизации в водном растворе. При переходе к водно-спиртовой среде или кватернизации ВЭТП происходит значительное возрастание величины удельного электрического сопротивления ( $\kappa$ ) растворов, и соответственно, величин  $K_c$  и  $K_d$ , причем величина  $\kappa$  в наибольшей степени увеличивается при использовании, в качестве кватернизирующего агента, HCl. Во всей области концентрации ВЭТП\*CH<sub>3</sub>I наблюдаются практически постоянные значения как  $K_c = 0,01268 \pm 0,00071$ , так и  $K_d = 0,01185 \pm 0,00067$ , имеющие отклонения 5,58 и 5,64% соответственно, что находится в пределах ошибки измерения

электропроводности. Аналогичное возрастание величины  $\kappa$  наблюдается и для поли-ВЭТП в водно-спиртовой среде.  $K_c = 0,0171$  и  $K_d = 0,0123$ .

Обменные емкости и величины  $pK_a$  ВЭТП и поли-ВЭТП определяли из данных потенциометрического титрования. Используя область перехода потенциометрических титрований, были рассчитаны статистические обменные емкости ВЭТП и его полимера, равные соответственно  $E = 5,18$  и  $4,95$  мэк/г. По данным электропроводности, используя вышеописанные методики, была рассчитана степень диссоциации ( $\alpha$ ), которая использовалась для расчета величины  $pK$  ВЭТП и поли-ВЭТП в водно-спиртовом растворе. Зависимость  $pH$  от величины  $Lg(\alpha/(1-\alpha))$  достаточно хорошо описывается корреляционным уравнением прямой линии при коэффициенте корреляции равной единице. По этим данным были рассчитаны величины  $pK$  соответственно равные  $8,13$  и  $6,51$  для ВЭТП и поли-ВЭТП. Найденные величины  $pK$  для поли-ВЭТП в зависимости от величины  $\alpha$ , снижаются, однако соответствующее изменение является незначительным, что соответствует данным электропроводности, указывая о незначительной взаимозависимости функциональных групп в макромолекуле поли-ВЭТП.

Таким образом, из представленных в настоящей работе результатов следует, что исходные мономеры и полимеры ВЭТП относятся к слабым основаниям, а кватернизация третичного атома азота в пиперидольном цикле приводит к ионизации обоих компонентов, следствием чего является значительное возрастание электропроводности раствора. При этом природа кватернизирующего агента оказывает существенное влияние на электропроводность соответствующих производных ВЭТП.

### **3.2. Ионизация лактоглобулина молочной сыворотки в растворе.**

Изучены кривые потенциометрического титрования карбоксильных групп  $\beta$ -лактоглобулина ( $\beta$ -Lg) стандартного образца (Sigma) и концентрата  $\beta$ -Lg, выделенного из молочной сыворотки. Кривые титрования  $-COOH$   $\beta$ -Lg обоих образцов отличились между собой, из-за небольшого содержания других белков во втором образце, в то же время кривые титрования имидазольной группы у обоих образцов схожи. Из этих кривых были вычислены кажущиеся константы диссоциации ( $pK_a$ ) как функции степени диссоциации ( $\alpha$ ) согласно вышеприведенной процедуры. Численные значения  $pK_a$  для имидазольной группы  $\beta$ -Lg в воде и в  $0,1n$  растворе NaCl равны  $6,07$  и  $5,92$ , соответственно. Зависимость величины  $pK_a$  от степени диссоциации для макромолекул лактоглобулинов, показала, что все три образца вели себя как полиэлектролиты с низкой плотностью заряда.

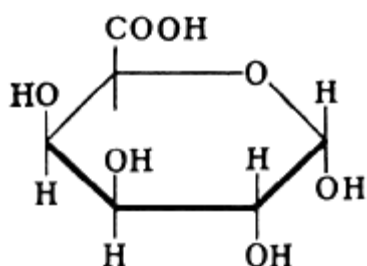
#### 4. Макромолекулярные комплексы пектиновых веществ и линейного полимера винилэтилтриметилпиперида

Пектиновые вещества, как отмечалось выше, являются представителями природного полимера полианионной природы и можно предположить образование ИПЭК с противоположно заряженными макромолекулами. Одним из представителей таких полимеров является поли-ВЭТП и его кватеризованные производные.

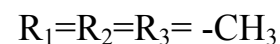
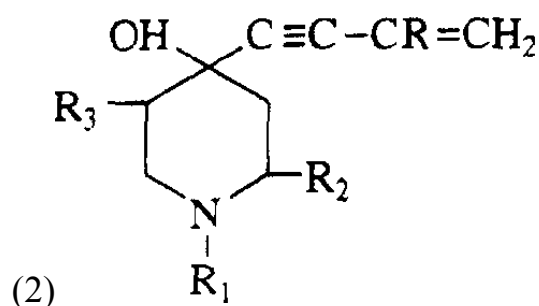
Целью настоящей части работы является изучение равновесной реакции между макромолекулами ПВ и гидрохлоридом поли-ВЭТП в широкой области рН раствора и соотношения компонентов.

Известно, что макромолекула ПВ содержит остатки ГК (1) и представляет собой поликислоту, а поли-ВЭТП состоит из звеньев мономера (формула 2) и является полиоснованием, причем оба полимера, как было показано выше, являются слабыми полиэлектролитами.

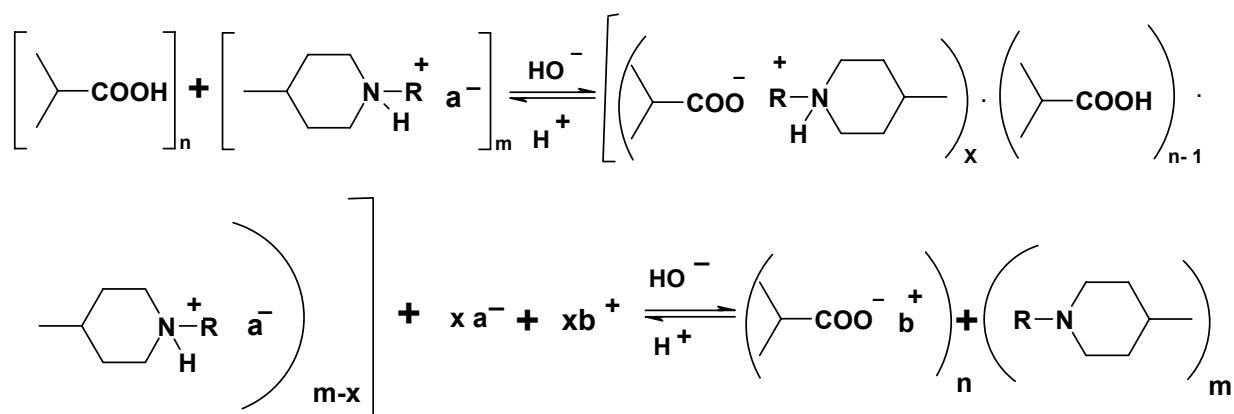
Формула галактуроновой к-ты (1)



Формула ВЭТП



Поэтому образование ИПЭК поли-ВЭТП и ПВ, как взаимодействие между двумя слабыми полиэлектролитами, можно описать следующей схемой реакции:



Степень превращения  $\theta$  в этих реакциях определяют как отношение числа солевых связей, образовавшихся между полиионами в данных условиях, к их максимально возможному числу. Формированием дуплексов на основе ПВ и поли-ВЭТП можно управлять, изменяя рН среды. В таких условиях ИПЭК, по-видимому, можно получить в равновесных условиях, постепенно подкисляя или подщелачивая реакционную смесь.



При образовании ИПЭК в эквимолекулярных соотношениях, как правило, образуется нерастворимый комплекс. Поэтому, нами изучен процесс комплексообразования при соотношении функциональных групп полимерного основания (поли-ВЭТП\*НСl) и полимерной кислоты (ПВ) при соотношениях 2:1, 1:1 и 1:2 и фиксированных значениях рН раствора. Поли-ВЭТП в нейтральной и щелочной области рН растворяли в водно-спиртовом растворе при соотношении 1:1. Образование водорастворимых комплексов поли-ВЭТП\*НСl и ПВ фиксировали путем потенциометрического титрования образовавшейся сильной кислоты (НСl), измерением приведенной вязкости растворов исходных компонентов и соответствующих комплексов в растворе, а при образовании осадков – гравиметрическим методом. В последнем случае раствор с осадком количественно переносили из реакционной системы в специальную центрифужную пробирку, снабженную стеклянной сеткой, покрытой капроновой микропористой мембраны экспериментальной лаборатории р/к «Хийу Калур» с диаметром пор 0,2 мкм. После отделения осадка от маточного раствора путем центрифугирования при скорости вращения ротора 7000 об./мин, его высушивали и определяли массу соответствующих образцов. Содержание ПВ в комплексе определяли также по содержанию звеньев ГК в осадке. Для расчета соотношений функциональных групп и комплекса физико-химических параметров, предварительно, методом потенциометрического титрования, были определены обменная емкость (Е) и рК соответствующих компонентов.

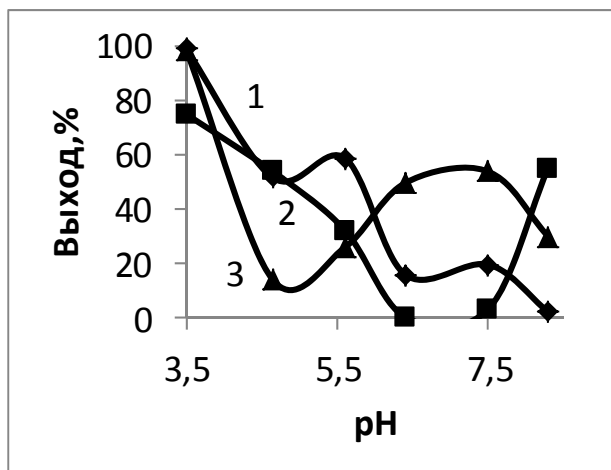


Рис. 7. Зависимость выхода нерастворимых ИПЭК поли-ВЭТП и ПВ при соотношении компонентов 1:1(1), 1:2(2), и 2:1(3).

На рис.7 приводится выход нерастворимых комплексов в зависимости от рН раствора при различных соотношениях компонентов. Как видно, при эквимолекулярных исходных соотношениях компонентов с ростом

рН раствора, выход нерастворимых комплексов в целом уменьшается, при других соотношениях поли-ВЭТП\*НСl и ПВ это наблюдается только в кислой области рН раствора. В то же время, при изменении соотношения компонентов от эквимолекулярной, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения доли ПВ в исходном растворе, выход нерастворимых комплексов в нейтральной и щелочной области рН снова увеличивается. В области рН равной 3,5 выход комплексов достигает величин 80-99%. При дальнейшем увеличении рН раствора при достижении щелочной области и варьировании соотношения компонентов, выход комплексов постепенно уменьшается до 5-20%.

Прежде чем перейти к рассмотрению растворимых ИПЭК, следует отметить, что поли-ВЭТП в кислой области рН раствора находится в протонированном состоянии и при добавлении ПВ, в результате кооперативного взаимодействия противоположено заряженных полиэлектролитов, вытесняется сильная кислота, снижающая значение рН раствора.

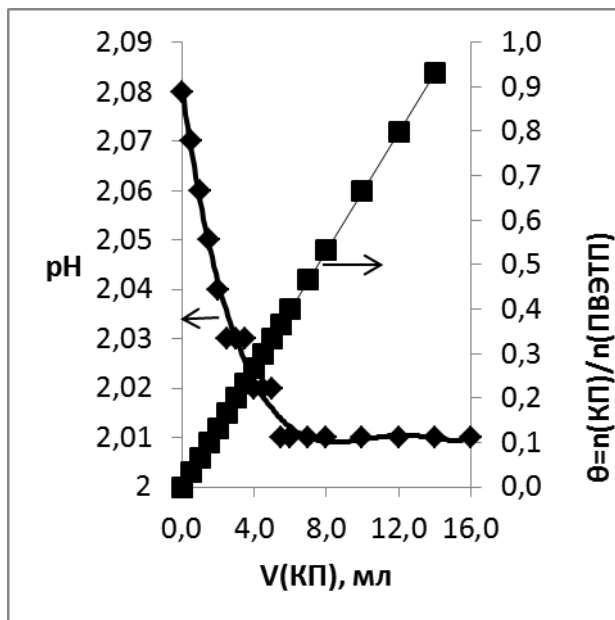
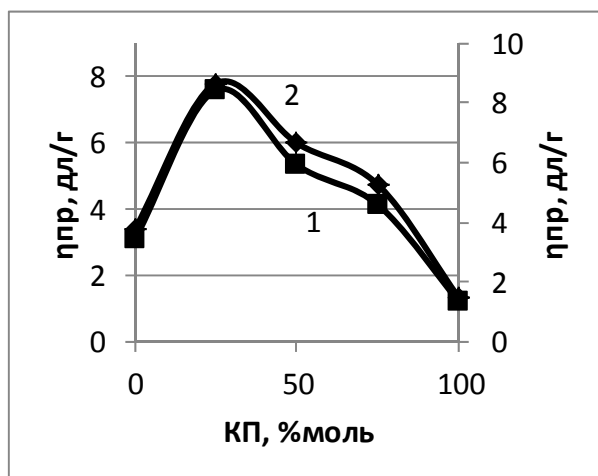


Рис.8.Изменение рН раствора поли-ВЭТП при титровании раствором пектина КП при различных соотношениях компонентов.  $C_0(\text{поли-ВЭТП})=0,004364$  мэк/мл,  $C_0(\text{КП})=0,0029$ мэк/мл,  $E(\text{поли-ВЭТП})=3,94$  мэк/г,  $E(\text{КП})=2,079$ мэк/г.

Типичный пример образования растворимого ИПЭК, при титровании раствором ПВ и раствором поли-ВЭТП, приводится на рис. 8. В данном случае, в результате макромолекулярной



реакции, происходит снижение величины рН раствора от 2,08 до 2,01. Из этого же рисунка видно, что стабилизация падения величины рН происходит в области соотношения  $\theta = n(\text{ПВ})/n(\text{ПВЭТП})$  0,4 - 0,5.

Рис.9. Приведенная вязкость ( $\eta_{пр}$ ) растворов поли-ВЭТП, пектина КП и их комплексных соединений в области концентрации компонентов 0,07(1) и 0,09(2) г/дл при рН=1,51.

Последний факт означает, что при взаимодействии макромолекул пектина КП с полимерными цепями поли-ВЭТП не все функциональные группы ПВ вступают в реакцию комплексообразования. Это связано, по-видимому, с отсутствием комплементарности между цепями соответствующих полимеров.

Об образовании макромолекулярного комплекса свидетельствуют также данные приведенной вязкости ( $\eta_{пр} = \eta_{уд}/C$ ) смеси ПВ и поли-ВЭТП в растворе (рис.9). Из рис.9. видно, что при прочих равных условиях величина приведенной вязкости ( $\eta_{пр}$ ) чистых компонентов меньше, чем  $\eta_{пр}$  смеси пектина КП и поли-ВЭТП в растворе. В то же время приведенная вязкость поли-ВЭТП при одинаковых концентрациях в три раза больше, чем величина

$\eta_{\text{пр}}$  пектина КП. При увеличении доли ПВ в растворе резко возрастает величина  $\eta_{\text{пр}}$  от 3,4 длг (поли-ВЭТП\*НСI) до 8,3 длг (ИПЭК - 2:1) и, далее, постепенно уменьшается до 1,3 (ПВ). Увеличение приведенной вязкости смеси компонентов, скорее всего, свидетельствует не только об увеличении молекулярной массы комплексов по сравнению с чистыми, но и об изменении формы макромолекул комплекса, принимавшего, возможно, более асимметричный вид по сравнению с исходными компонентами.

По данным изменения рН раствора комплекса и исходных компонентов могут быть оценены величина  $\theta$  и значение свободной энергии ( $\Delta G_{\text{cs}}$ ), придающие движущую силу процессу комплексообразования. Они характеризуют многоцентровое кооперативное взаимодействие противоположно заряженных звеньев полимерных цепей при  $\theta=\alpha$ .  $\Delta G(\alpha)$  и  $\Delta G(\theta)$  свободные энергии ионизации слабого полиэлектролита в отсутствие и в присутствие противоположно заряженного полииона, соответственно. Формулы для расчета величины  $\theta$  можно представить в следующем виде:

- Для слабой

поликислоты

$$\theta = \frac{m_b/V + [H^+] - \sqrt{K_a c_0}}{c_0}$$

- Для слабого

полиоснования

$$\theta = \frac{m_a/V + [OH^-] - \sqrt{K_b c_0}}{c_0}$$

$$\Delta pH(\theta, \alpha) = \frac{\Delta G(\alpha) - \Delta G(\theta)}{2,3RT} = \frac{\Delta G_{\text{cs}}(\theta, \alpha)}{2,3RT}$$

где,

- $\theta$  – степень превращения, число солевых связей, к

их максимальному.

- $m_a$  и  $m_b$  – число молей добавленной кислоты и основания.
- $V$  – объем реакционной среды
- $K_a$  и  $K_b$  – характеристические константы ионизации поликислоты и полиоснования
- $c_0$  – концентрация одного из полиэлектролитов

- $\Delta G(\alpha)$  и  $\Delta G(\theta)$  – свободные энергии ионизации

полиэлектролита в отсутствие и в присутствие противоположно заряженного полииона

- $\Delta pH(\theta, \alpha)$  – мера свободной энергии ( $\Delta G_{\text{cs}}$ )

придающей движущую силу процессу комплексообразования

Типичные зависимости  $\theta$  от рН, которые рассчитаны по экспериментальным кривым титрования ПВ и поли-ВЭТП в присутствии противоположно заряженных полиионов и зависимость степени ионизации  $\alpha$  отдельных полиэлектролитов от рН, приведены на рис. 10. Видно, что линии 1 и 2 ограничивают интервал рН, в которой ИПЭК поли-ВЭТП-ПВ образуются и существуют в реакционной системе. ПВ и поли-ВЭТП, степень ионизации которых зависит от рН, в присутствии противоположно заряженных полиионов становятся более сильными.

В выше представленных формулах величина  $\Delta pH(\theta, \alpha)$  характеризует многоцентровое кооперативное взаимодействие противоположно заряженных звеньев полиионных цепей при  $\theta = \alpha$ . По данным потенциометрического титрования исходных компонентов и соответствующих комплексов, нами рассчитаны численные значения этих

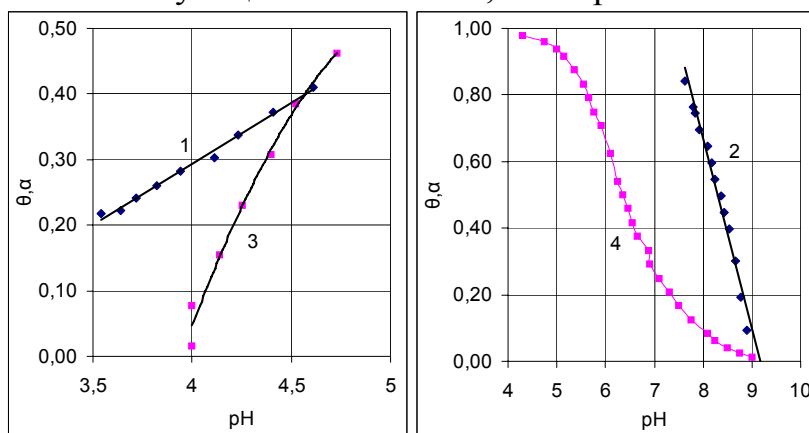


Рис.10. Зависимость степени превращения ( $\theta$ ) в реакциях обмена между поликислотой (ПВ) и солью полиоснования (поли-ВЭТП\*HCl) (1), полиоснованием (поли-ВЭТП) и солью поликислоты (ПВ-COONa) (2), и исходной степенью ионизации ( $\alpha$ ) ПВ (3) и поли-ВЭТП (4) от pH.

Таблица 5.

Свободная энергия ( $\Delta G_{cs}$ ) процесса комплексообразования поли-ВЭТП и ПВ при различных pH и соотношения компонентов

pH <sub>исх.</sub>	$\Delta pH(1/3ПВ)$	$\Delta pH(1/2ПВ)$	$\Delta pH(2/3ПВ)$	$\Delta G_{cs}$	$\Delta G_{cs}$	$\Delta G_{cs}$
				(1/3ПВ)	(1/2ПВ)	(2/3ПВ)
Кдж/моль						
2	-0,03	-0,05	-0,07	-0,074	-0,124	-0,173
3,5	-0,36	-0,33	-0,3	-0,892	-0,817	-0,743
4,65	-0,57	-0,09	-0,43	-1,412	-0,223	-1,065
5,6	-1,6	-2,08	-0,85	-3,963	-5,152	-2,105
6,4	-1,81	-1,86	-1,51	-4,483	-4,607	-3,740
7,5	-1,18	-1,13	-1,08	-2,923	-2,799	-2,675
8,29	-0,26	-0,31	-0,32	-0,644	-0,768	-0,793

параметров  $\Delta pH(\theta, \alpha)$ , которые в зависимости от pH раствора приведены в табл. 5. Отрицательные значения этого параметра и изменение свободной энергии процесса комплексообразования ( $\Delta G_{cs}$ ), при всех величинах pH и соотношениях компонентов, свидетельствуют о ведущей роли процесса ионного взаимодействия при формировании дуплексов на основе ПВ и поли-ВЭТП. Уменьшение свободной энергии, соответствующее сдвигу равновесий вышеприведённой химической реакции в сторону образования ИПЭК, происходит, по-видимому, в основном из-за увеличения энтропии, вызванной освобождением низкомолекулярных противоионов, которые изначально локализованы вблизи полиэлектролитных клубков. Однако, в зависимости от состава и структуры противоположно заряженных полиионов, заметный вклад в их связывание друг с другом могут вносить и другие факторы, такие как гидрофобное взаимодействие, водородные связи и т.д.

Фактор, аналогичный  $\Delta G_{cs}$ , может являться ведущим за кластеризацию белковых глобул противоположно заряженными линейными полиионами при образовании комплексов полиэлектролитов с белками.

Нами, на примере  $\beta$ -лактоглобулина молочной сыворотки изучено их взаимодействие с пектином КП. Для этого водные растворы ПВ и стандартного препарата  $\beta$ -Lg смешивали в специальной ячейке и пропускали через мембрану УПМ-П при давлении 40-50кПа. Предварительно были изучены пропускающие способности мембраны по отношению к воде и раствору пектина, которые составляли 0,0225 и 0,0054мл/мин\*см<sup>2</sup>, соответственно. При этом, в отфильтрованном растворе содержание ПВ в условиях эксперимента составляло всего 1-3%. Молекулы  $\beta$ -Lg в водном растворе свободно проходят через мембрану УПМ-П. Исходя из этого, при рН=7,61, где проводилось изучение комплексообразования пектина КП и  $\beta$ -Lg, при фильтрации через мембрану может проходить только свободный  $\beta$ -Lg, концентрацию которого можно определить спектрофотометрически в области длины волны 290нм, а ПВ и  $\beta$ -Lg, связанные в комплекс, остаются в растворе. Принимая во внимание данное условие эксперимента, отношение количества ионизованных функциональных групп пектина КП к числу молей  $\beta$ -Lg в комплексе  $x_{\text{компл}}$  определяли по формуле:

$$x_{\text{компл}} = \frac{(C_0(\text{ПВ}) - C_p(\text{ПВ})) \cdot E(\text{ПВ}) \cdot M(\text{Lg})}{C_0(\text{Lg}) - C_p(\text{Lg})} \left( \frac{\text{эк}}{\text{моль}} \right),$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – исходные и равновесные концентрации ПВ и  $\beta$ -Lg,  $E(\text{КП})=1,806\text{мэк/г}$ ,  $M(\text{Lg})$  – ММ  $\beta$ -Lg (18000г/моль).  $C_0(\text{ПВ})= 0,4157\text{мг/мл}$ ,  $C_0(\text{Lg})=2,6883\text{мг/мл}$ ,  $C_p(\text{Lg})=0,00096\text{гр/мл}$  установлены спектрофотометрически. Величина  $x_{\text{компл}}= 7,818\text{экв/моль}$  означает, что для связывания одной молекулы белка  $\beta$ -Lg необходима такая длина цепи пектина, в которой располагаются около 8-и карбоксильных групп.

Таким образом, изучение ионизации функциональных групп полимерных цепей полиэлектролитов дает ценную информацию о путях и возможностях формирования не только ИПЭК, но и более сложных образований на основе, как синтетических, так и природных объектов способных к многоточечным взаимодействиям посредством ионных связей.

### Выводы

1. Изучено ионное равновесие в водных растворах пектиновых веществ, полученных из различных источников растительного сырья. Определены основные физико-химические параметры ионизации макромолекул ПВ, характеризующие их как природного потенциального полианиона, компонента для формирования интерполиэлектролитных комплексов с азотсодержащими полимерами и белковыми макромолекулами, основы для создания биологически активных композиционных материалов и эффективных носителей лекарственных веществ.

2. Методом потенциометрического титрования проведено сравнительное изучение ионного равновесия в водных растворах пектинов яблок, апельсина и корзинки подсолнечника, полученных при различных

технологиях экстракции. Оценка численного значения статистической обменной емкости (E) и характеристической константы ионизации (pKa) свидетельствует об относительной независимости процесса ионизации карбоксильных групп полимерной цепи ПВ от природы источников растительного сырья и способа их получения. В то же время, наблюдаемая зависимость величины pKa от степени диссоциации ( $\alpha$ ) приводит к заключению о наличии эффекта дальнего взаимодействия однородных заряженных групп.

3. Методом кондуктометрии разбавленных растворов ПВ определены численные значения удельной ( $\kappa$ ) и эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ), составлены корреляционные уравнения зависимости  $\lambda$  от концентрации раствора, позволяющие оценить величины предельной электропроводности ( $\lambda_{\infty}$ ), степень диссоциации ( $\alpha$ ), функции диссоциации (Kс) и кажущейся константы диссоциации (Kд). Численные значения Kд в полном согласии с данными потенциометрического титрования свидетельствуют об отсутствии или слабом взаимном влиянии функциональных групп макромолекул ПВ, полученных из различных источников растительного сырья.

4. Методами кондуктометрии и потенциометрического титрования поливинилэтилтриметилпиперида (поли-ВЭТП) и лактоглобулина (Lg) молочной сыворотки измерены основные параметры их ионизации, и проведен расчет соответствующих констант ионизации, рассчитаны соответствующие константы, характеризующие эти объекты как полиэлектролиты с низкой плотностью заряда.

5. Изучены реакции взаимодействия макромолекул ПВ и гидрохлорида поли-ВЭТП в широкой области pH раствора и соотношении компонентов. Определены возможность образованию растворимых и нерастворимых ИПЭК поли-ВЭТП и ПВ, выход нерастворимых комплексов и величины приведенной вязкости растворимых ИПЭК, степень превращения функциональных групп компонентов в ионную пару ( $\theta$ ) и значение свободной энергии ( $\Delta G_{cs}$ ), придающей движущую силу процессу комплексообразования.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Халиков Б.Д., Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Ионизация линейного поливинилэтилтриметилпиперида в водном растворе // Материалы Международной научно-практической конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты», Душанбе.-2006.- С. 137-139.

2. Халиков Б.Д., Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Электропроводность винилэтилтриметилпиперида и его полимеров в водном растворе // Материалы Международной научно-практической конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты», Душанбе.-2006.- С. 149-150.

3. Халиков Б.Д., Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Макромолекулярные комплексы линейного полимера винилэтинилтриметилпиперида и пектиновых веществ //Материалы Международной научно-практической конференция «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты», Душанбе.-2006.- С. 139-141.

4. Халиков Б.Д., Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Ионизационное равновесие в водном растворе линейного полимера винилэтинилтриметилпиперида // Докл. АН РТ. 2006- Т.49.–№5. –С.449-452.

5. Халиков Б.Д., Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Интерполиэлектродитные комплексы линейного полимера винилэтинилтриметилпиперида и пектиновых веществ // Докл. АН РТ. 2006- Т.49.–№5. –С.453-458.

6. Джураева Ф.Н., Хакимходжаев С.Н. Изучение свойств макромолекулярных комплексов на основе линейного полимера винилэтинилтриметилпиперида и пектиновых веществ //Сборник материалов республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых «Молодёжь и современная наука». -Душанбе, «Дониш» - 2007.-С. 18-20.

7. Джураева Ф.Н., Мухиддинов, З.К. Халиков Д.Х. Ионизационное равновесие в водных растворах пектиновых веществ, полученных из разных источников растительных материалах // Докл. АН РТ. 2007-Т.50.-№1.-С.41-46

8. Джураева Ф.Н., Халиков Б.Д., Горшкова Р.М., Мухиддинов З.К. Электропроводность пектиновых веществ подсолнечника //Материалы 4-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», посвященной 60-летию Института высокомолекулярных соединений РАН. Санкт-Петербург, 2008г.-С.89

9. Мухиддинов З.К., Джураева Ф.Н., Халикова М.Д., Бобокалонов Д.Т. Ионизационное равновесие в растворе низкометилованного пектина и  $\beta$ -лактоглобулина //Материалы 4-ой Санкт-Петербургской Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», посвященной 60-летию Института высокомолекулярных соединений РАН. Санкт-Петербург, 2008г.-С.65

10. Бобокалонов Д.Т., Джураева Ф.Н., Халикова М.Д. Разделение белков молочной сыворотки методом мицеллярной электрокинетической хроматографии. //Материалы научно-практической конференции молодых ученых ТГМУ им. Абуали ибни Сино, посвящ. 1150 летию А.Рудаки. Душанбе 2008, С. 28.

11. Мухиддинов З.К., Усманова С.Р., Тешаев Х.И., Шарифова З.Б., Джураева Ф.Н., Халиков Д.Х. Потенциометрическое титрование  $\beta$ -лактоглобулина молочной сыворотки //Докл. АН РТ.2011-Т.54.-№2.-С.124-128

12. Халиков Д.Х., Джураева Ф.Н., Горшкова Р.М. Мухиддинов З.К., Ионное равновесие в водных растворах пектиновых веществ // Докл. АН РТ.2011- Т.54.- №3.- С. 210-215

Разрешено к печати 04.05.2011. Сдано в печать 10.05.2011

Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.

Печать офсетная.

Заказ\_3536\_Тираж - 100 экз. Отпечатано  
в типографии «Дониш», ул. Айни, 121, корп. 2