Перминов Петр Анатольевич. Закономерности взаимодействия хитозана с глутаровым альдегидом и их использование при получении ферментсодержащих полимерных материалов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.06 Москва, 2007 152 с., Библиогр.: с. 143-152 РГБ ОД, 61:07-2/755

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕКСТИЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ’ ИМЕНИ А.Н. КОСЫГИНА

На правах рукописи

Перминов Петр Анатольевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Кильдеева Н. Р.

Москва - 2007 г.

Содержание

стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 8

X. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9

1.1 Хитозан и его производные в процессах иммобилизации ферментов 9

1.2 Взаимодействие глутарового альдегида с аминосодержащими

полимерами 34

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 59

2Л Объекты исследования 59

2.2 Реактивы 59

2.3 Методы исследования 61

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 67

3.1 Закономерности процесса сшивки хитозана ГА 67

3.1.1 Влияние pH на равновесие в растворах хитозана и глутарового

альдегида 67

3.1.2 Квантовохимическое моделирование реакции взаимодействия

аминогрупп хитозана с глутаровым альдегидом 79

3.1.3 Изучение кинетики взаимодействия хитозана с глутаровым

альдегидом 87

3.1.4 Обсузвдение механизма взаимодействия хитозана с глутаровым

альдегидом . 97

3.1.5 Изучение свойств гелей хитозана, сшитого глутаровым

альдегидом 102

ЗЛ.6 Изучение процесса сшивки хитозана глутаровым альдегидом в

присутствии белка 107

3.2 Получение ферментсодержащих полимерных материалов на

основе хитозана с использованием реакции сшивки ГА 112

3.2.1 Получение микрокапсул на основе хитозана, сшитого ГА И2

3.2.2 Иммобилизация ферментов на тканевом носителе с

использованием гелеобразующих систем на основе хитозана

3.2.2.1 Изучение иммобилизации органофосфатгидролазы

волокнистом материале с использованием полимерных композиций на основе хитозана 117

3.2.2.2 Использование гелеобразующих систем на основе хитозана и сульфата хитозана для получения волокнистого биокатализатора,

содержащего трипсин 128

3.2.3 Использование гелеобразования в системе хитозан-ГА для модификации фермента при получении пленок на основе

полигидроксибутирата 139

ВЫВОДЫ 142

ЛИТЕРАТУРА 143

**ВЫВОДЫ**

1. Установлены закономерности процесса сшивки хитозана ГА; показано, что основным фактором, влияющим на механизм реакции взаимодействия аминогрупп хитозана с ГА и характер гелеобразования в растворах хитозана в присутствии ГА, является концентрация ионов водорода.
2. Установлено соотношение между равновесными молекулярными формами в растворах ГА при различных pH, соответствующих pH растворов хитозана, при этом не обнаружено значимых концентраций продуктов альдольной и кротоновой конденсации диальдегида.

3-. С использованием квантово-химических расчетов показано, что наиболее вероятным процессом при взаимодействии хитозана с ГА является образование оснований Шиффа депротонированными аминогруппами хитозана с сопряженными с С=С-связью карбонильными группами олигомерной формы ГА. Из мономерных форм наиболее реакционноспособная форма - линейный гидрат ГА.

* Предложен механизм сшивки хитозана ГА. Установлено, что увеличение реакционной способности ГА в реакции с аминогруппами хитозана, скорости гелеобразования в растворах хитозана и модуля упругости геля при увеличении pH и соотношения ГА - аминогруппа связаны как с уменьшением степени протонирования аминогрупп, так и с изменением механизма сшивки хитозана ГА.
* Получены гидрогели хитозана, способные удерживать до 10000% воды,

удаление которой при высушивании приводит к релаксационным процессам и резкому снижению способности к набуханию. .

* Показана возможность использования реакции сшивки хитозана или сульфата хитозана ГА для получения ферментсодержащих микрокапсул, гелей, пленок и волокнистых биокатализаторов. Получены образцы с высокой стабильностью, сохраняющие до 70-100% активности нативного фермента. Показана эффективность применения биокатализатора, содержащего органофосфатгидролазу для детоксикации фосфорорганических нейротоксинов.