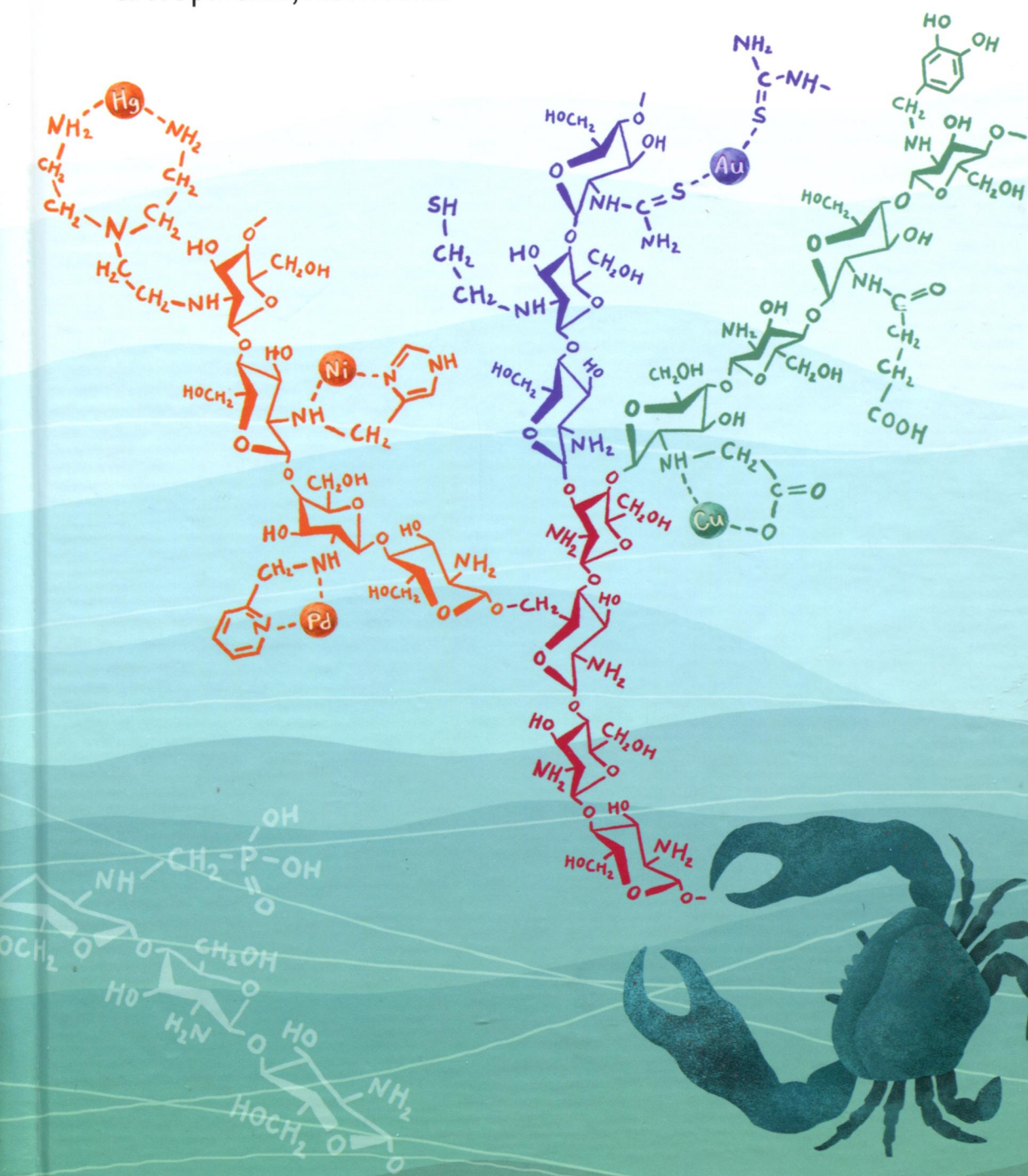


ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИТОЗАНА

С.Ю. Братская, А.В. Пестов



Дальневосточное отделение Российской академии наук

Институт химии

Российский научный фонд



С.Ю. Братская, А.В. Пестов

**ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ХИТОЗАНА**



Владивосток

Дальнаука

2016

УДК 577.114, 544.7, 541.49

С.Ю. Братская, А.В. Пестов

Хелатирующие производные хитозана. Владивосток: Дальнаука, 2016. – 232 с.

Книга является первой монографией, посвященной методам синтеза хелатирующих производных хитозана, анализу их структуры современными физико-химическими методами и обобщению результатов систематического исследования взаимодействия таких полимерных лигандов с ионами переходных и благородных металлов и металлоидов. В книге также рассматриваются отдельные аспекты применения хелатирующих производных хитозана для водоподготовки, аналитического концентрирования и синтеза металлических наночастиц.

Книга будет интересна специалистам и научным сотрудникам, работающим в области химии хитина и хитозана, а также студентам старших курсов, аспирантам и молодым исследователям.

S.Yu. Bratskaya, A.V. Pestov

Chelating chitosan derivatives. Vladivostok: Dalnauka, 2016. – 232 p.

The present book is the first monograph devoted to methods of synthesis of chitosan chelating derivatives, analysis of their structures by means of the advanced physical-chemical methods, and generalization of the results of studies of interaction of such polymer ligands with ions of transition and noble metals and metalloids. The book also addresses some aspects of application of chelating chitosan derivatives in water treatment, analytical preconcentration, and synthesis of metal nanoparticles.

The book will be of interest for researchers and specialists working in the field of chitin and chitosan chemistry as well as for B.Sc., M.Sc., and Ph.D. students and young researchers.

Рецензенты:

заведующий кафедрой технологии переработки пластических масс Уральского государственного лесотехнического университета, доктор технических наук, профессор В.Г. БУРЫНДИН

заведующий лабораторией инженерии биополимеров ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН доктор химических наук, профессор В.П. ВАРЛАМОВ

Издание осуществляется при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту №14-13-00136

Оформление обложки: Лиза Андреева

ISBN 978-5-8044-1628-8

© С.Ю. Братская, А.В. Пестов, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 8 |
| ГЛАВА 1 СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА..... | 10 |
| 1.1 Особенности полимераналогичных превращений хитозана..... | 10 |
| 1.2 Классификация функциональных производных хитозана..... | 15 |
| 1.3 Безлинкерные производные хитозана..... | 16 |
| 1.3.1 O-содержащие производные хитозана..... | 16 |
| 1.3.2 N-содержащие производные хитозана..... | 24 |
| 1.3.3 S-содержащие производные хитозана..... | 28 |
| 1.3.4 P-содержащие производные хитозана..... | 33 |
| 1.4 Линкерсодержащие производные хитозана..... | 34 |
| 1.4.1 O-содержащие производные хитозана..... | 34 |
| 1.4.2 N-содержащие производные хитозана..... | 35 |
| 1.4.3 S-содержащие производные хитозана..... | 37 |
| 1.4.4 P-содержащие производные хитозана..... | 38 |
| ГЛАВА 2 ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА..... | 39 |
| 2.1 Основные характеристики состава и строения производных хитозана..... | 39 |
| 2.2 Элементный анализ..... | 40 |
| 2.2.1 O-содержащие производные хитозана..... | 40 |
| 2.2.2 N-содержащие производные хитозана..... | 43 |
| 2.2.3 S- и гетероатомсодержащие производные хитозана..... | 45 |
| 2.3 Инфракрасная спектроскопия..... | 46 |
| 2.3.1 O-содержащие производные хитозана..... | 49 |
| 2.3.2 N-содержащие производные хитозана..... | 55 |
| 2.3.3 S-содержащие производные хитозана..... | 58 |
| 2.4 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса..... | 61 |
| 2.4.1 Спектроскопия ЯМР ^1H | 63 |
| 2.4.2 Спектроскопия ЯМР ^{13}C | 73 |
| 2.4.3 Спектроскопия ЯМР ^{15}N | 77 |

| | |
|---|-----|
| 2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия..... | 78 |
| 2.5.1 Анализ состава и строения О-, N-, и S-содержащих производных хитозана..... | 81 |
| 2.5.2 Исследование взаимодействия хитозана и его производных с ионами металлов..... | 85 |
| 2.6 Термогравиметрия..... | 88 |
| 2.6.1 О-содержащие производные хитозана..... | 89 |
| 2.6.2 N-содержащие производные хитозана..... | 91 |
| 2.6.3 S-содержащие производные хитозана..... | 93 |
| ГЛАВА 3 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ..... | |
| 3.1 Сорбционные свойства безлинкерных производных..... | 96 |
| 3.1.1 О-содержащие производные хитозана..... | 96 |
| 3.1.2 N-содержащие производные хитозана..... | 101 |
| 3.1.3 S-содержащие производные хитозана..... | 103 |
| 3.1.4 Р-содержащие производные хитозана..... | 107 |
| 3.2. Сорбционные свойства линкерсодержащих производных..... | 107 |
| 3.2.1 О-содержащие производные хитозана..... | 107 |
| 3.2.2 N-содержащие производные хитозана..... | 108 |
| 3.2.3 S-содержащие производные хитозана..... | 110 |
| ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРИДИЛЭТИЛ-, ИМИДАЗОЛИЛМЕТИЛ- И ТИОКАРБАМОИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ..... | |
| 4.1 Сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана..... | 124 |
| 4.1.1 Влияние степени замещения на сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана..... | 124 |
| 4.1.2 Влияние изомерии заместителя на сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ) и N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ)..... | 128 |
| 4.1.3 Особенности сорбции ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ..... | 130 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.4 Особенности сорбции ионов переходных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ..... | 131 |
| 4.2 Сорбционные свойства N-(4-имидазолил)метилхитозана (ИМХ)..... | 136 |
| 4.3 Сорбционные свойства тиокарбамоилхитозана (ТКХ)..... | 143 |
| 4.4 Редокс-реакции с участием хитозана и его производных в процессах сорбции ионов благородных металлов..... | 149 |
| ГЛАВА 5 МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ..... | 154 |
| 5.1 Взаимодействие хитозана и его производных с катионами металлов | 155 |
| 5.1.1. O-Содержащие производные хитозана..... | 157 |
| 5.1.2. N-Содержащие производные..... | 159 |
| 5.1.3. S-Содержащие производные..... | 162 |
| 5.2 Взаимодействие хитозана и его производных с анионами металлов.... | 163 |
| ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТИРУЮЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА..... | 168 |
| 6.1 «Зеленый» синтез наночастиц золота в растворах хитозана и его производных | 168 |
| 6.1.1 Координация хитозана и его производных ионами Au(III)..... | 168 |
| 6.1.2 Восстановление Au(III) с образованием коллоидного золота в растворах хитозана и его производных..... | 172 |
| 6.1.3 Механизм восстановления Au(III) в растворах хитозана..... | 177 |
| 6.1.4 Особенности механизма восстановления Au(III) в растворах производных хитозана | 180 |
| 6.2 Хитозан и его производные в технологиях очистки воды..... | 185 |
| 6.2.1 Ультрафильтрация..... | 186 |
| 6.2.2 Хелатирующие флокулянты..... | 187 |
| 6.3 Применение хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов..... | 191 |
| 6.3.1. Нативный хитозан и композиты на его основе..... | 191 |
| 6.3.2 Применение N-содержащих производных хитозана..... | 194 |

| | |
|---|-----|
| 6.3.3. Производные, содержащие фрагменты аминокислот и иминодиуксусной кислоты..... | 197 |
| 6.3.4. Применение O- содержащих производных хитозана и краун-эфиров..... | 200 |
| 6.3.5. Применение S-содержащих производных хитозана..... | 201 |
| 6.3.6 Применение других производных..... | 202 |
| 6.3.7 Перспективы применения производных хитозана в аналитической химии..... | 202 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 204 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 206 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 226 |