

на правах рукописи

ЭЛЬЧЕПАРОВА Светлана Анатольевна

НОВЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ГУАНИДИНА

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

г. Нальчик, 2014

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

Научный руководитель: **Хаширова Светлана Юрьевна** доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Коварский Александр Львович**, доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля», руководитель отдела центра магнитной спектроскопии

Бейдер Эдуард Яковлевич, кандидат технических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Государственный научный центр Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории «Декоративные, акустические, технические текстильные и термопластические конструкционные материалы»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «25» декабря 2014 г. в 13 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» diser.kbsu.ru

Автореферат разослан «__» ноября 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время полимерные материалы широко используются для включения в них ионов металлов, которые придают им уникальные свойства и открывают новые области применения. В то время как перечень синтетических полимеров для получения металлосодержащих композитов достаточно велик, природный полимер – целлюлоза редко используется для этих целей в связи с нерастворимостью в большинстве растворителей. Универсальным подходом к решению этой проблемы является структурная и химическая модификация целлюлозы, позволяющая расширить ее потенциальные возможности. Особый интерес для эффективной реализации этого подхода представляют гуанидинсодержащие полимеры акрилового ряда, способные к взаимной иммобилизации с диальдегидцеллюлозой в результате полимеризации *in situ*. Совмещение процессов получения данного композита с одновременным включением в него металлических частиц может стать наилучшим решением задачи получения водорастворимых металлополимерных композитов с биологически активными свойствами. Полимерные композиты и металлокомпозиты на основе акрилатных производных гуанидина и диальдегидцеллюлозы практически не изучены. Поэтому целенаправленные исследования в области их синтеза, поиска закономерностей и особенностей их образования и выявления практически важных свойств, несомненно, актуальны и значимы для науки и практики.

Цель работы: синтез, исследование структуры, физико-химических свойств и биологической активности новых металлосодержащих композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- получение новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и ионогенных производных гуанидина – акрилата гуанидина, метакрилата гуанидина, метакрилоилгуанидин гидрохлорида в присутствии катионов переходных металлов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} методом радикальной полимеризации *in situ*;
- исследование структуры и физико-химических свойств металлополимерных композиционных материалов;
- определение размера и дисперсности частиц металлов в композиционном материале;
- исследование биологически активных свойств синтезированных композиционных материалов.

Научная новизна. Развито перспективное научное направление в химии высокомолекулярных соединений – создание на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина новых

саморегулирующихся систем, в которых одновременно протекают синтез полимерного композита и процесс зарождения и роста наночастиц металлов. Впервые выявлено, что акрилат и метакрилат гуанидина способны выступать в качестве ионных жидкостей для прямого растворения целлюлозы.

Впервые получены наночастицы Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} стабилизированные в матрице полимерного композиционного материала на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина.

Оценена антимикробная активность новых полимерных композитов в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и исследован механизм их бактерицидного действия.

Получены и охарактеризованы новые водорастворимые металлосодержащие полимерные композиты на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата/метакрилата гуанидина с биологически активными свойствами.

Практическая значимость работы. Синтезированные новые металлосодержащие полимерные композиты на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина могут быть перспективными для создания нового поколения лекарственных препаратов, а также их инкапсулирования. Полифункциональность разработанных полимерных материалов открывает возможность их использования как удобной и высоко функциональной платформы для множества биомолекул и лекарств различного действия, которые могут быть прикреплены к их поверхности, погружены в гидрофобную область или заключены во внутреннем пространстве. До сих пор полимеры различной структуры для создания наноконтейнеров рассматриваются изолированно. Наноконтейнеры на основе диальдегидцеллюлозы и гуанидинсодержащих полимеров совмещают в себе 2 типа структур, используемых для создания наноконтейнеров, и могут значительно повысить эффективность нанокапсулирования.

Установленная способность акрилата и метакрилата гуанидина растворять диальдегидцеллюлозу позволяет рекомендовать эти соединения для получения водорастворимых биологически активных производных целлюлозы.

Положения, выносимые на защиту:

- методом радикальной полимеризации *in situ* диальдегидцеллюлозы с акрилатными производными гуанидина в водных растворах солей переходных металлов возможен синтез полимерных металлосодержащих наноконтейнеров с архитектурой «микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке»;
- акрилат и метакрилат гуанидина могут выступать в качестве ионных жидкостей для прямого растворения диальдегидцеллюлозы;
- варьирование структуры гуанидинсодержащих ионогенных мономеров при радикальной полимеризации в межфибриллярных пространствах диальдегидцеллюлозы в водных растворах солей переходных металлов

позволяют управлять растворимостью в воде, биологически активными свойствами и размером частиц металлов в композиционном материале;
- композиционные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина являются перспективными в качестве полимерных матриц для стабилизации и структурной организации наночастиц металлов.

Достоверность и обоснованность данных и выводов, представленных в диссертации, подтверждается хорошей воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных результатов, полученных с использованием совокупности современных методов исследования структуры и физико-химических свойств полученных материалов.

Личный вклад автора состоит в определении стратегических направлений выполнения работы, непосредственном участии в выполнении экспериментальных исследований, трактовке и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013», «Перспектива-2014» (Нальчик, 2013, 2014), IX и X Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2013, 2014), Международная научно-практическая конференция: «Химия: состояние, перспективы развития» (Грозный, 2014).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 9 работ, в том числе 3 статьи в российских рецензируемых журналах и 1 статья в зарубежном сборнике научных трудов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа общим объемом 116 страниц состоит из введения, трех глав: обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, а также выводов и списка литературы, содержащего 141 наименование, иллюстрируется 54 рисунками и 5 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, определена цель и сформулированы научная новизна работы и основные положения, выносимые на защиту, отражена практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы содержит анализ исследований в области структурной и химической модификации целлюлозы, способов получения, особенностей формирования структуры и морфологии металлосодержащих композитов на ее основе; рассмотрены биологически активные производные целлюлозы и полигуанидинов.

В главе 2 приведены перечень и характеристики исходных реагентов, методики получения объектов исследования и методы изучения их

структуры, физико-химических и биологически активных свойств, а именно: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), ионометрия, фотоэлектроколориметрия, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциально-сканирующий анализ (ДСК), лазерный анализ размера частиц, методика оценки бактерицидных характеристик.

В главе 3 – обсуждение результатов представлены оригинальные экспериментальные результаты, полученные в диссертационной работе и их интерпретация.

При создании композиционных материалов важным аспектом является выбор соединений, содержащих активные функциональные центры для эффективного взаимодействия. С этой точки зрения в качестве объектов исследования для композитного дизайна выбраны диальдегидцеллюлоза, содержащая активные альдегидные группы (33%) и ионогенные гуанидинсодержащие мономеры, структура которых приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Структура и некоторые свойства ионогенных гуанидинсодержащих модификаторов диальдегидцеллюлозы

Модификатор	ММ	Структура
Акрилат гуанидина (АГ)	131,134	
Метакрилат гуанидина (МАГ)	145,160	
Метакрилоилгуанидин гидрохлорид (МГГХ)	163,605	

Выбранные мономеры различаются природой связи карбоксильной группы с гуанидином. В случае АГ и МАГ – это ионная связь, а в случае МГГХ – ковалентная. Это должно обуславливать различия в структуре и свойствах разрабатываемых композитов.

1. Синтез новых металлосодержащих композитов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина

Композиционные материалы получали радикальной полимеризацией ионогенных гуанидинсодержащих солей в меж- и внутрифибриллярных порах диальдегидцеллюлозы в водных растворах солей переходных металлов NiSO₄×7H₂O, CuSO₄×5H₂O, CoSO₄×5H₂O, в присутствии инициатора

персульфата аммония, а также в процессе смешения композитов ДАЦ/(АГ)МАГ с водными растворами данных солей и выдерживанием полученного раствора в течение 7 суток при комнатной температуре.

Образование металлосодержащих композиционных материалов подтверждали методами ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

2. Исследование структуры композитов, полученных методом *in situ*

ИК-спектральные исследования показали, что присутствие катионов переходных металлов в композиционных материалах на основе ДАЦ и акрилатных производных гуанидина приводит к значительным изменениям их ИК-спектров (рис.1-3)

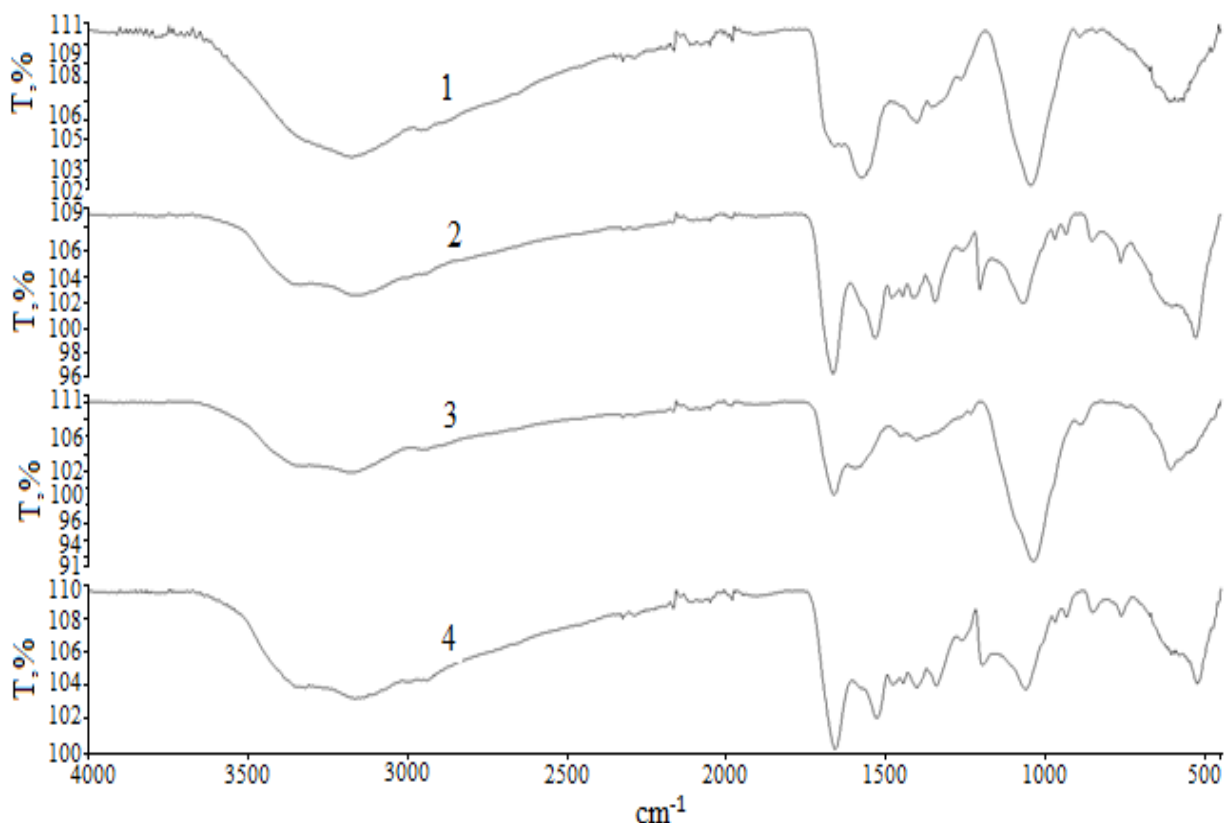


Рисунок 1 – ИК-спектры композит ДАЦ/АГ (1); ДАЦ/АГ/ Ni²⁺ (2); ДАЦ/АГ/Cu²⁺(3); ДАЦ/АГ/Co²⁺ (4)

Наблюдается расщепление полосы С=О связей АГ в области 1250 см⁻¹, а также перераспределение интенсивностей в области 1260-1500 см⁻¹ где проявляются деформационные колебания СН-, СН₂- и ОН- групп композита, возрастает интенсивность асимметричного колебания карбоксилат-иона в композите при 1523 см⁻¹ и полоса симметричного колебания при 1415 см⁻¹ расщепляется. В случае композитов с Co²⁺ и Ni²⁺ появляются полосы в области 450 – 590 см⁻¹, которые относятся к полосам валентных колебаний связей Ме-О и Ме-N, что явно указывает на образование координационных связей. Причем, как видно из ИК-спектров, наиболее выраженное взаимодействие с композитом проявляют ионы Cu²⁺.

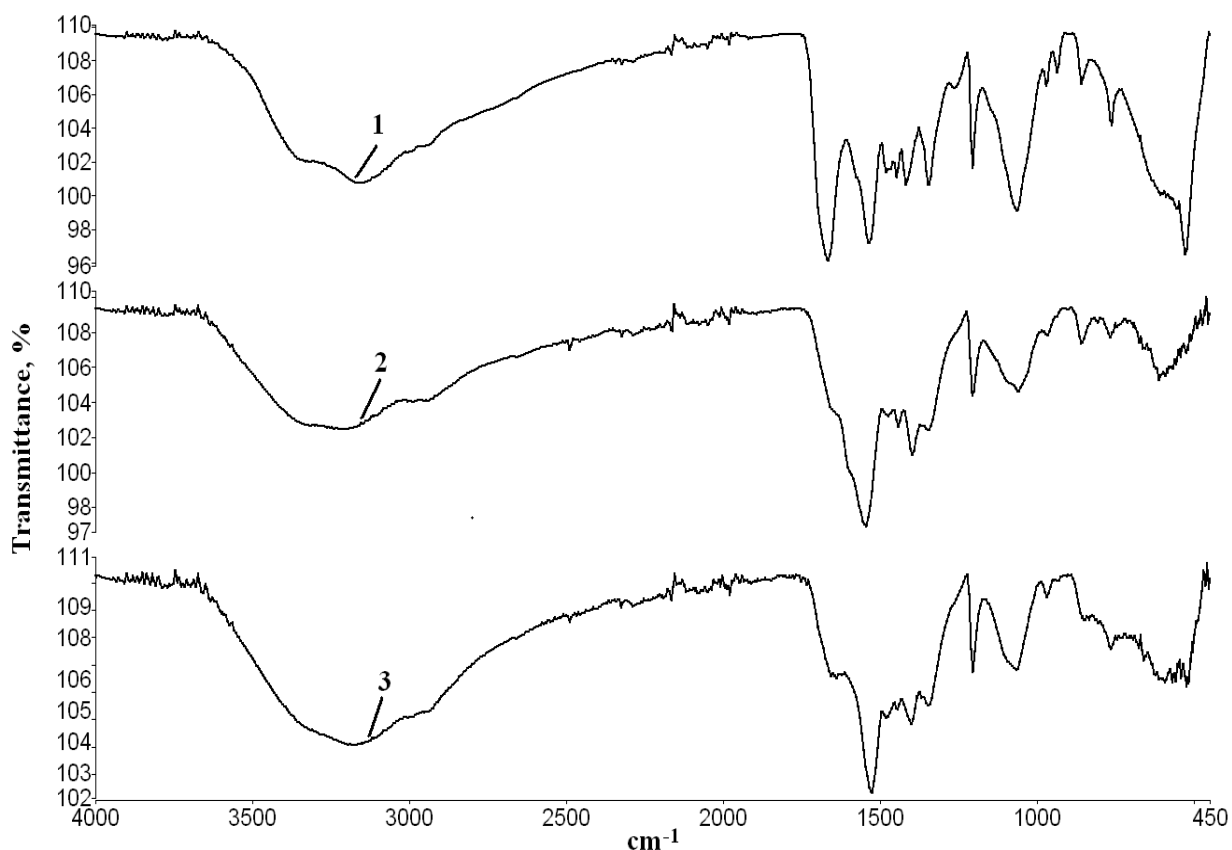


Рисунок 2 – ИК-спектры композитов ДАЦ/МАГ (1); ДАЦ/МАГ Cu^{2+} (2); ДАЦ/МАГ Co^{2+} (3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что ионы переходных металлов входят в структуру композитов ДАЦ/АГ за счет взаимодействия с атомом кислорода карбоксилат-иона и атомом азота аминной группы акрилата гуанидина. Подобная картина наблюдается и в случае композита МАГ/ДАЦ с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , полоса, связанная с деформациями NH_2 групп гуанидинового фрагмента (в области 1660 cm^{-1}) также исчезает при образовании композита (рис. 2) и возрастает интенсивность характеристической полосы карбоксилат-иона при 1528 cm^{-1} .

В отличие от композитов с АГ и МАГ, композит с метакроилгуанидин гидрохлоридом демонстрирует взаимодействие ионов переходных металлов не только с гуанидиновым, но и целлюлозным фрагментом образующегося композита. Например, в композите ДАЦ/МГГХ/ Co^{2+} значительно увеличиваются интенсивности пиков в области $1100\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$, соответствующих диальдегидцеллюлозе (рис.3).

Взаимодействие с гуанидиновым фрагментом подтверждается значительным усилением полос валентных колебаний NH -связей гуанидинового катиона при 3385 и 3100 cm^{-1} .

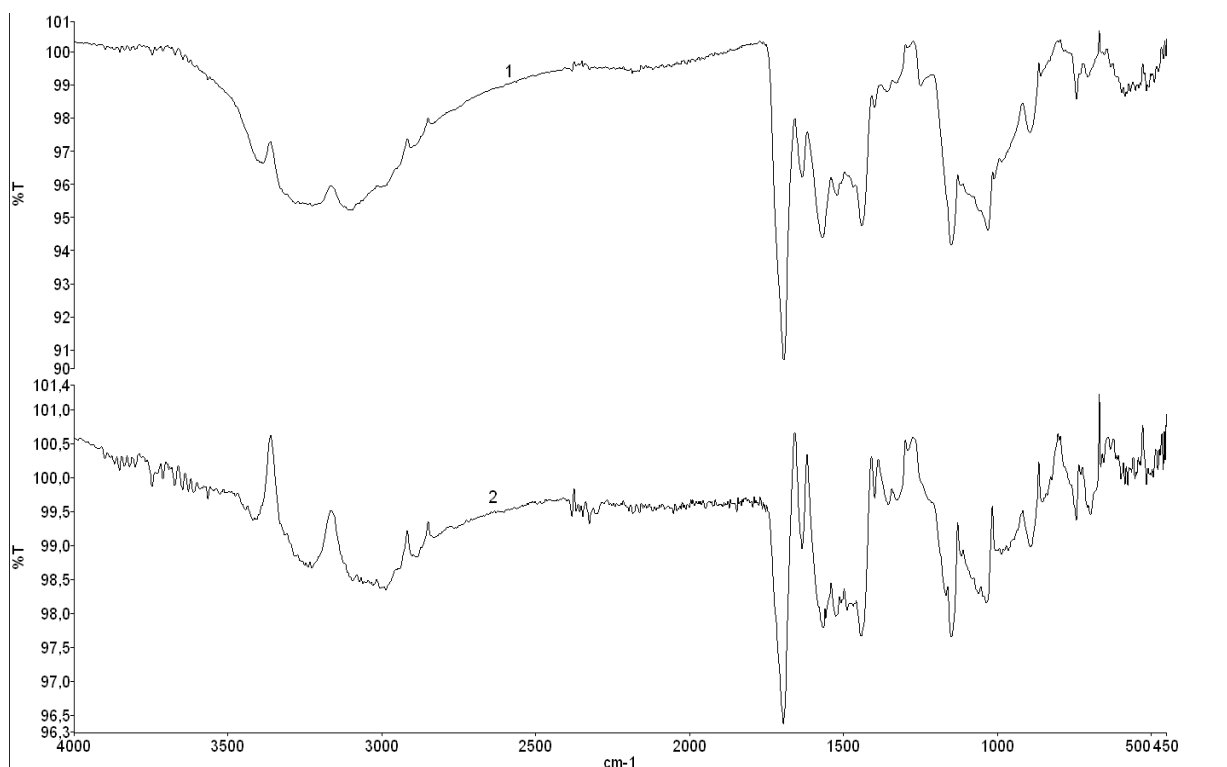


Рисунок 3 – ИК-спектры композитов ДАЦ/МГГХ (1); ДАЦ/МГГХ Co^{2+} (2).

3. Исследование структуры металлосодержащих композитов, полученных выдерживанием в растворах солей переходных металлов

Сравнительный анализ ИК спектров металлосодержащих композитов, полученных методом *in situ* и выдерживанием в водном растворе, показывают, что во втором случае на ИК-спектрах сохраняется большинство полос, присущих композиту, т.е. внедрение ионов металлов в композиционный материал незначительно. Например, в композите ДАЦ/АГ/ Co^{2+} зафиксированы следующие спектральные изменения: максимум полосы поглощения при 1650 см^{-1} , соответствующий пикам адсорбированной воды увеличивается и расширяется, а интенсивность полосы симметричного колебания карбоксилат-иона в области 1415 см^{-1} незначительно снижается (рис.4).

Это позволяет сделать предположение, что образование комплекса ДАЦ/АГ с ионами кобальта при смешении происходит в результате замещения молекул воды в координационной сфере сольватированного иона кобальта ОН-группами диальдегидцеллюлозы и взаимодействия Co^{2+} с карбоксилат-ионами и гуанидиновыми группами композита, находящимися на поверхности композита. Гидратированные ионы кобальта в растворе из-за больших размеров не могут проникать в узкие межфибриллярные пространства диальдегидцеллюлозы, поэтому их адсорбция происходит на поверхности более крупных пор композита ДАЦ/АГ.

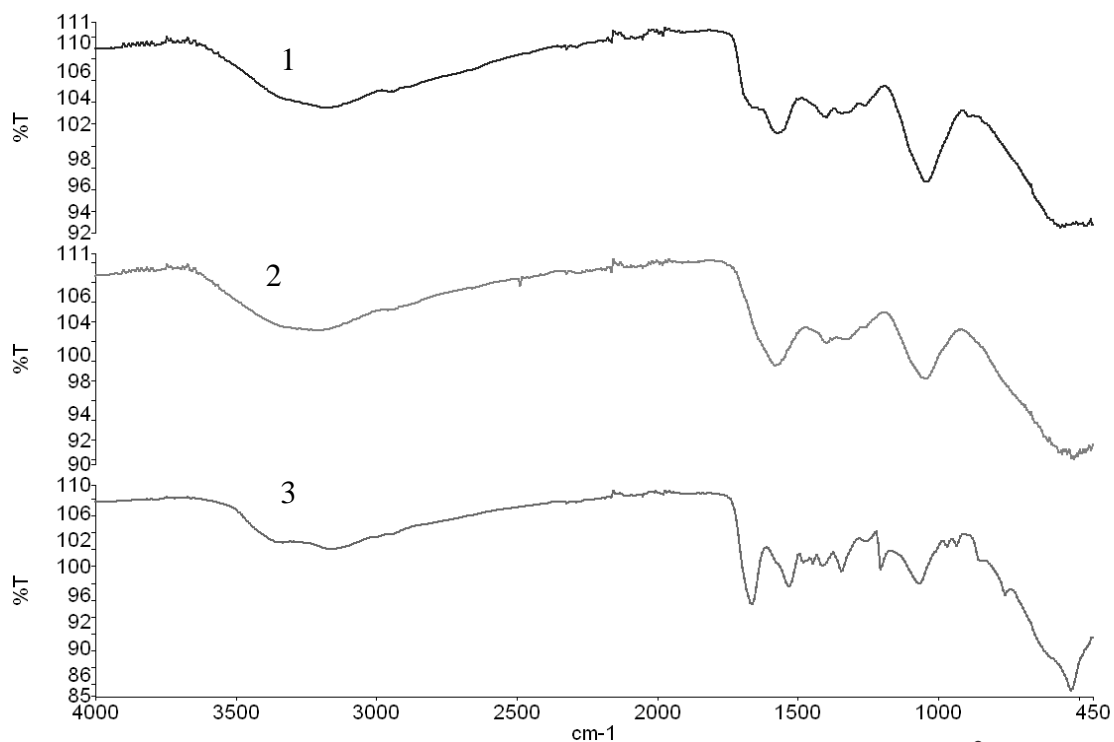


Рисунок 4 – ИК-спектры ДАЦ/АГ-1; 2 –ДАЦ/АГ/Co²⁺ смешение; 3- ДАЦ/АГ/Co²⁺ *in situ*.

Рентгенодифракционные данные показали, что надмолекулярная структура композитов, полученных методами смешения и *in situ*, заметно отличаются. В случае композита, полученного в процессе выдерживания в водном растворе солей переходных металлов, рентгенограмма показывает сильное уменьшение степени кристалличности (рис.5)

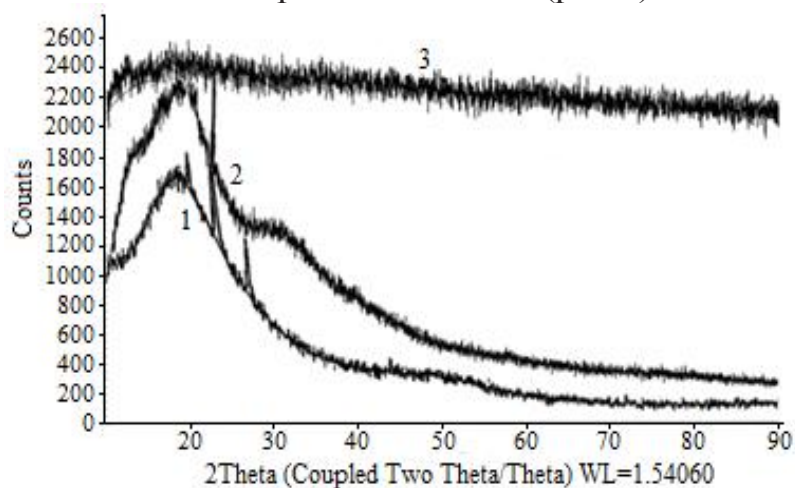


Рисунок 5 – Дифрактограммы композита ДАЦ/АГ (1); композита 2 ДАЦ/АГ-Co²⁺ *in situ* (2); композита 1 ДАЦ/АГ-Co²⁺ смешение (3)

Наблюдаемое изменение надмолекулярной организации композита связано с исчезновением внутренних напряжений в целлюлозе при сорбции воды и гидратированных ионов переходных металлов. Молекулы воды и гидратированные ионы металлов, проникая между макромолекулами

диальдегидцеллюлозы в менее упорядоченных областях, раздвигают их, приводя к перестройке надмолекулярной структуры.

Совместное присутствие в структуре синтезированных композиционных материалов amino- и карбоксильных групп акрилатных производных гуанидина и OH-групп диальдегидцеллюлозы обуславливает их повышенную комплексообразующую способность. Поэтому представляло интерес провести поиск фотометрических реакций, в ходе которого обнаружен ряд комплексов, составы и условия образования которых, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы и условия образования комплексов ДАЦ/АГ(МАГ) с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

№	Основа комплекса	Me	pH	Соотношение компонентов	Окраска комплекса
1	МАГ+ДАЦ	Cu^{2+}	6,0	1:1	синий
2	МАГ+ДАЦ	Co^{2+}	7,2	1:1	сине-зеленый
3	АГ+ДАЦ	Ni^{2+}	7,5	1:1	сине-зеленый
4	АГ+ДАЦ	Co^{2+}	6,9	1:1	«грязно»-синий
5	АГ+ДАЦ	Cu^{2+}	6,1	1:1	синий

Примечательно, что из раствора, содержащего смесь ионов меди и никеля в соотношении 1:1 при pH 6,5 ДАЦ/АГ и ДАЦ/МАГ извлекают только ионы меди. Это указывает на возможность их разделения и подтверждает сделанные при ИК-спектральных исследованиях выводы о более сильном взаимодействии ионов меди с функциональными группами композитов.

На рисунке 6 представлена наиболее вероятная структура координационных узлов, формируемых в процессе *in situ* на примере ДАЦ/АГ/ Co^{2+} .

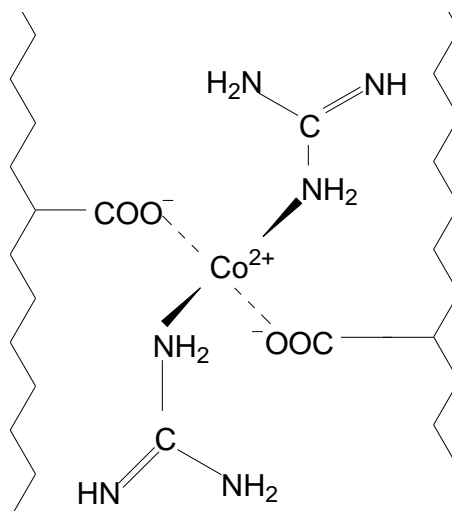


Рисунок 6 – Предполагаемая структура координационных узлов, формируемых при образовании композита ДАЦ/АГ/ Co^{2+} в процессе *in situ*

4. Термические исследования металлосодержащих композитов ДАЦ/АГ (МАГ, МГГХ).

На рисунках 7 и 8 приведены кривые ДСК исходных соединений и металлосодержащих композитов, полученных методом *in situ*.

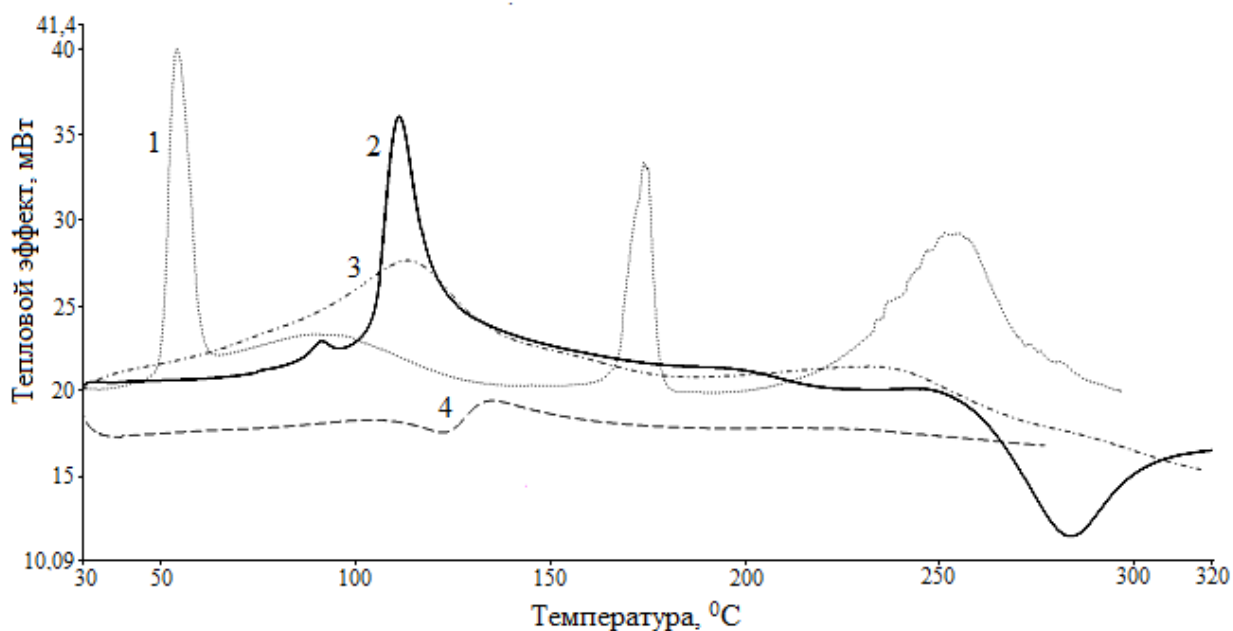


Рисунок 7 – ДСК МАГ (1); ДАЦ (2); ДАЦ/МАГ (3); ДАЦ/МАГ/Co²⁺ (4).

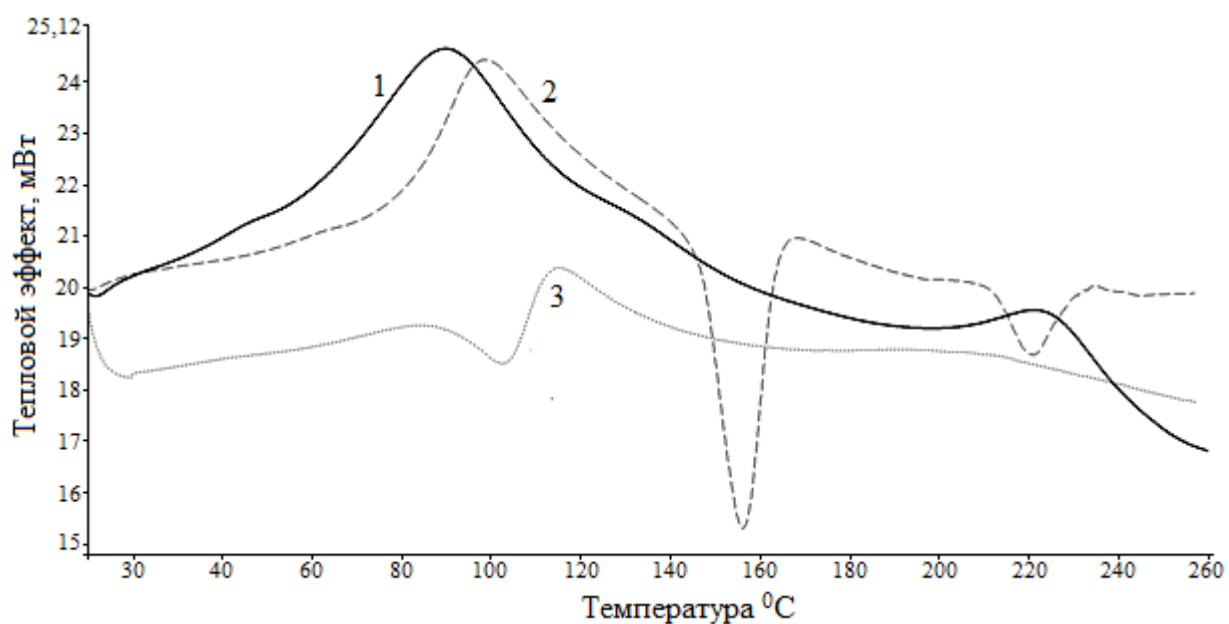


Рисунок 8 – ДСК композитов ДАЦ/АГ/Co²⁺(1); ДАЦ/МГГХ/Co²⁺(2); ДАЦ/МАГ/Co²⁺(3).

Как видно из рисунков 7 и 8 при образовании композитов и внедрении в их структуру ионов переходных металлов происходят выраженные структурные изменения, которые приводят к изменению тепловых переходов на приведенных термограммах и указывают на образование индивидуальных соединений. Пик, соответствующий ДАЦ сохраняется в композитах, что свидетельствует о сохранении вторичной структуры целлюлозы при взаимодействии с ними. Внедрение в структуру композитов ионов

переходных металлов способствует увеличению их термостойкости, что подтверждает образование достаточно стабильных металлополимерных соединений.

Следует заметить, что термостойкость композитов ДАЦ/МАГ/ Co^{2+} и ДАЦ/МГГХ/ Co^{2+} выше по сравнению с ДАЦ/АГ/ Co^{2+} . Это объясняется большей упорядоченностью структуры метакрилатных производных гуанидина МАГ и МГГХ, за счет более сильного водородного связывания и гидрофобных взаимодействий. В то же время, как ранее доказано методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии, структура АГ обладает другим типом водородного связывания (с одной водородной связью со смещением протона к гуанидиновой группе). Эти же особенности водородного связывания АГ и МАГ стремятся сохранить и в композициях с дильдегидцеллюлозой: в случае АГ это рыхлая клубкообразная структура с включением молекул воды, а в случае МАГ за счет более сильного водородного связывания и гидрофобного взаимодействия эта структура более поджата. Термофизические исследования также подтверждают эти выводы.

На рисунке 9 представлены ТГ кривые композитов ДАЦ/МАГ, ДАЦ/МГГХ и металлосодержащих композитов на их основе.

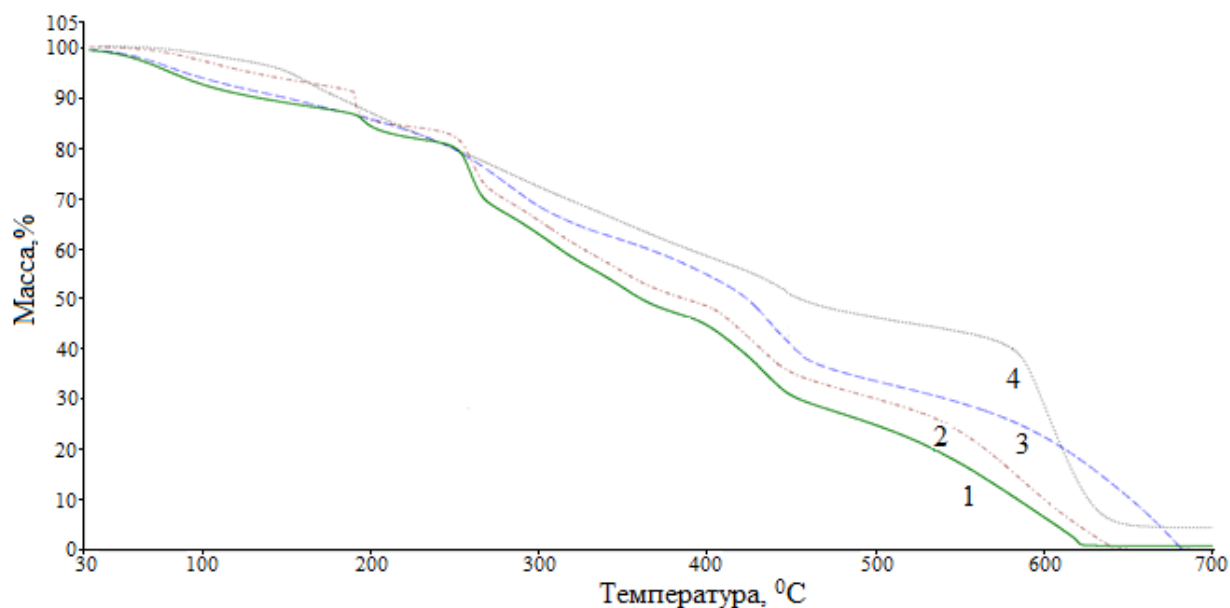


Рисунок 9 – Термогравиметрические кривые ДАЦ/МГГХ (1); ДАЦ/МГГХ/ Co^{2+} (2); ДАЦ/МАГ (3); ДАЦ/МАГ/ Co^{2+} (4).

Как видно из рисунка 9, термогравиметрические кривые ДАЦ/МГГХ и соответствующего ему металлосодержащего композита имеют более сложный характер по сравнению ДАЦ/МАГ и ДАЦ/МАГ/ Co^{2+} и сопровождаются снижением температуры деструкции при внедрении иона металла в структуру композита. Содержание иона металла в композите ДАЦ/МАГ наоборот, приводит к повышению его термостойкости. Это свидетельствует о значительном влиянии строения гуанидинового элемента структуры (таблица 1) на способы координации ионов металлов в

композитах. Видимо строение гуанидинового фрагмента МАГ обеспечивает более благоприятные условия для стабилизации ионов металлов в композитной матрице.

5. Механизм растворения диальдегидцеллюлозы в акрилатных производных гуанидина

Наличие в структуре целлюлозы системы сильных водородных связей обуславливает сложность ее растворения в обычных растворителях. Поэтому поиск эффективных растворителей целлюлозных материалов – важная практическая задача.

Проведенные исследования показали, что водные растворы акрилата и метакрилата гуанидина способны растворять диальдегидцеллюлозу. Полимеризация данных солей в ДАЦ также приводит к получению водорастворимых продуктов. В случае МГГХ данного эффекта не наблюдается.

Для изучения растворенного состояния диальдегидцеллюлозы в водных растворах акрилата и метакрилата гуанидина использовали метод растровой электронной микроскопии и лазерного анализа распределения частиц по размерам. На рис. 10 приведены микрофотографии РЭМ ДАЦ, МАГ и растворенной в МАГ диальдегидцеллюлозы.

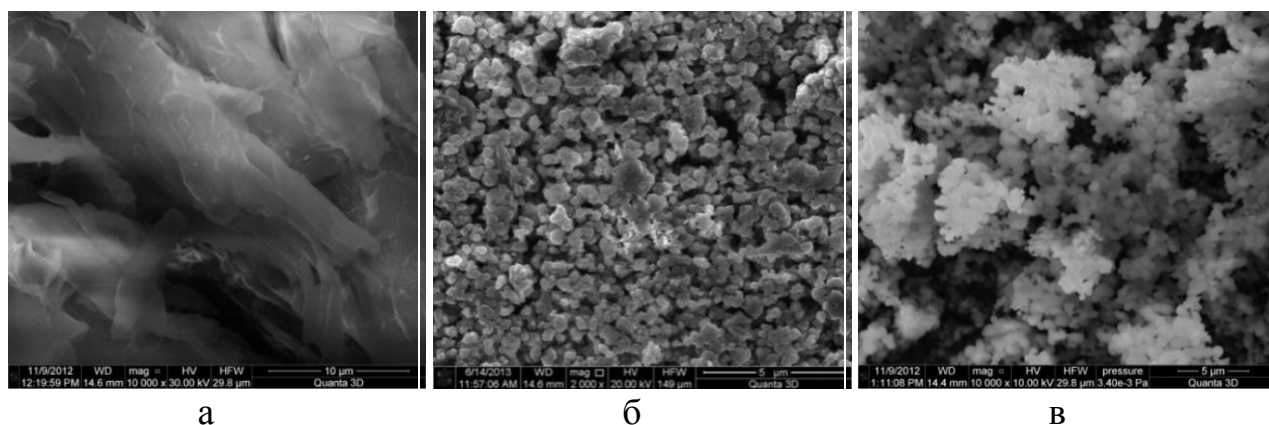


Рисунок 10 – Микрофотографии РЭМ ДАЦ (а), МАГ (б), ДАЦ/МАГ (в)

Как видно из рис. 10, при растворении ДАЦ в АГ и МАГ образуются частицы сферообразного типа.

Анализ распределения частиц по размерам показал, что у растворенной в АГ и МАГ диальдегидцеллюлозы наблюдается большой разброс по размерам частиц (рис.11).

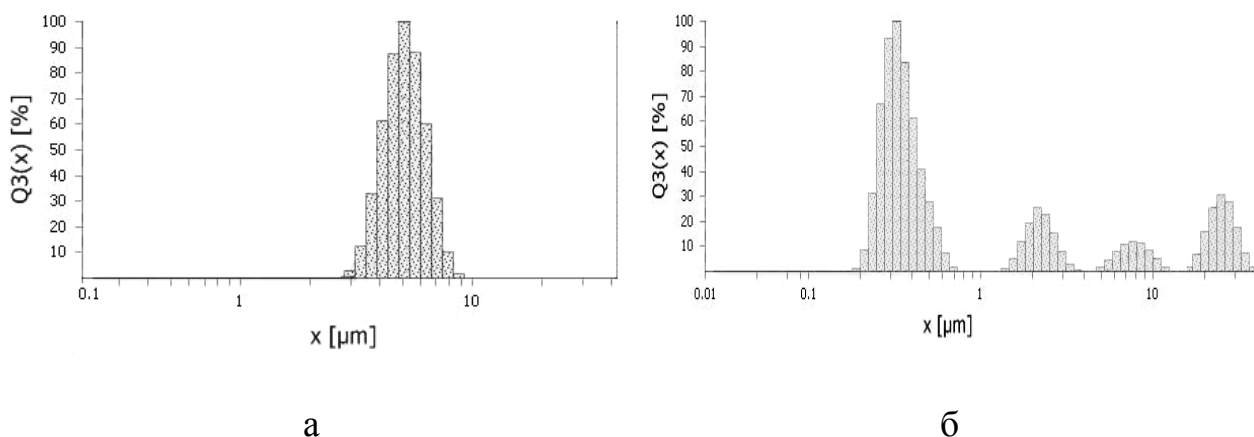


Рисунок 11 – Распределение частиц по размерам в ДАЦ (а) и ДАЦ, после растворения в водном растворе МАГ (б) при 40 °С.

Как видно из рис. 11 растворение ДАЦ в АГ и МАГ при температуре 60 °С приводит к уменьшению размеров частиц ДАЦ. Однако в процессе растворения появляются и частицы размерами более 10 мкм, что свидетельствует об агрегации макромолекул ДАЦ в растворах АГ и МАГ. Исследования устойчивости обнаруженных ассоциатов при хранении и нагревании показало, что они разрушаются со временем (выдерживание в течение 3 дней) и при нагревании раствора до 70 °С.

Как известно, растворение целлюлозы в прямых растворителях носит комплексный характер за счет водородных, ион-дипольных и других взаимодействий.

Можно предполагать, что механизм взаимодействия ДАЦ с АГ и МАГ представляет собой атаку карбоксилат-анионами гидроксильных групп целлюлозных фрагментов, в результате которой разрушаются внутри- и межмолекулярные связи в ДАЦ и блокирование свободной воды, присутствующей в растворе гуанидиновыми группами, что предотвращает повторную ассоциацию макромолекул ДАЦ.

Данный комплекс воздействий разрушает плотную упаковку целлюлозных цепей и приводит к ее растворению.

В таблице 3 приведены данные по растворимости ДАЦ в АГ и МАГ.

Таблица 3 – Растворимость ДАЦ в акрилатных производных гуанидина

Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	Температура, °С	Растворимость, %
АГ	1	60	18
АГ	2	60	21
МАГ	1	60	24
МАГ	2	60	27
АГ	1	70	22
МАГ	1	70	29

Из данных представленных в таблице видно, что наиболее эффективным растворителем диальдегидцеллюлозы является метакрилат гуанидина. Растворимость диальдегидцеллюлозы в нем составляет 27 % при 60 °С и 29 % при 70 °С. Эффективность растворителя также зависит от концентрации мономера в водном растворе.

Таким образом, установлено, что акрилатные производные гуанидина могут выступать в качестве ионных жидкостей для прямого растворения диальдегидцеллюлозы, так как растворение происходит достаточно быстро и без образования ковалентных связей с ДАЦ. При этом важным достоинством акрилатных производных гуанидина для использования в качестве растворителей диальдегидцеллюлозы является их низкая токсичность и биологическая активность.

6. Микроструктура металлосодержащих композитов

Электронно-микроскопические исследования металлосодержащих композитов полученных методом *in situ* показали образование высокодисперсных металлических частиц преимущественно сферической формы и узким распределением по размерам (рис.12).

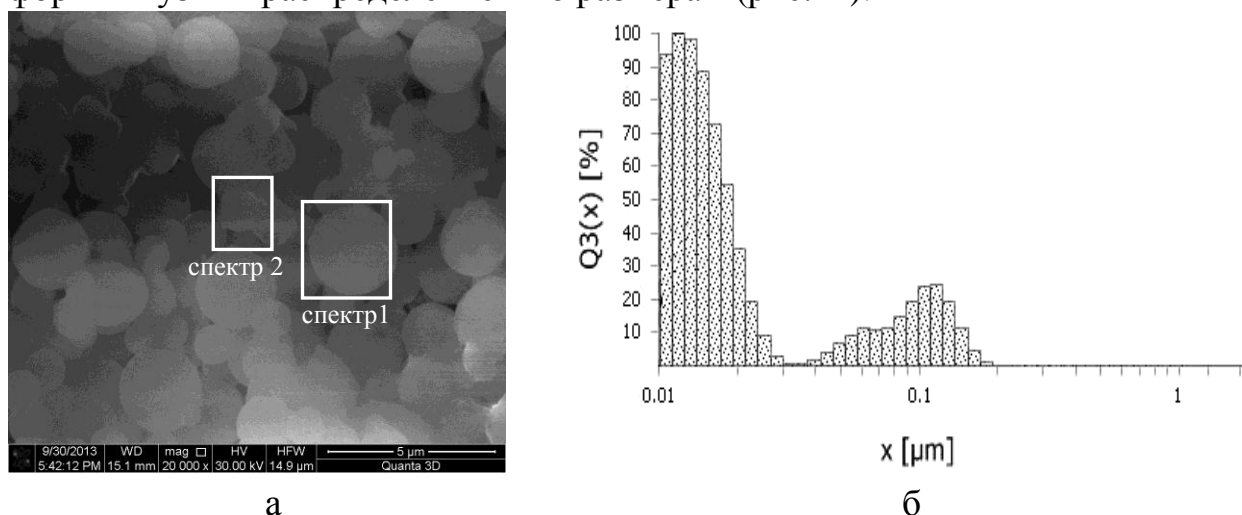
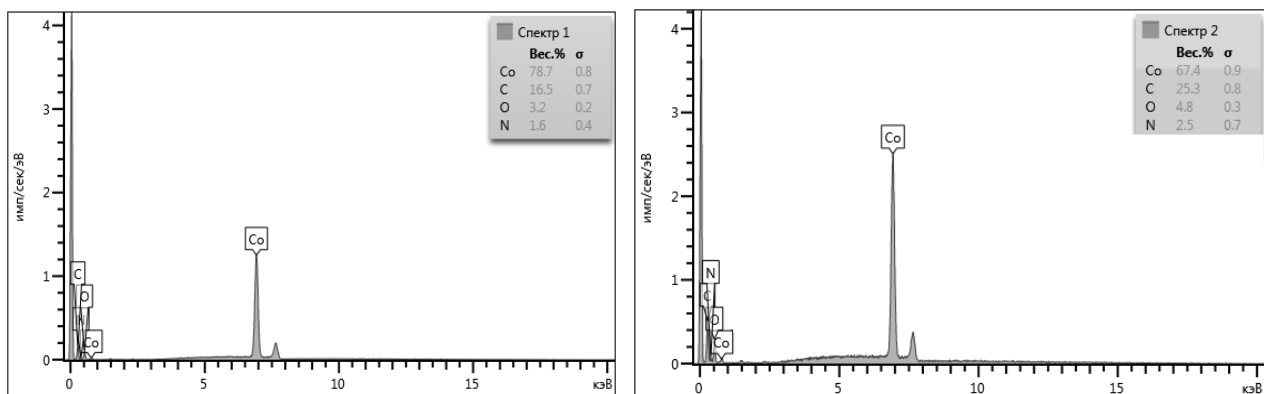


Рисунок 12 – Микрофотография РЭМ (а) и распределение частиц по размерам в композите ДАЦ/МАГ/Co²⁺ (б)

Причем размер формирующихся наночастиц зависит от природы гуанидинсодержащего мономера. Например, средний размер частиц в композите ДАЦ/МАГ/Co²⁺ составляет от 10 до 50 нм, в ДАЦ/АГ/Co²⁺ от 30 до 90 нм, а в ДАЦ/МГГХ/Co²⁺ от 50 до 120 нм.

Рентгеновский микроанализ участков образца ДАЦ/МАГ/Co²⁺ с использованием рентгеновского детектора X-Max (Oxford, Великобритания) совмещенного с электронным сканирующим микроскопом Vega 3 LMN (Tescan, Чехия) показывают содержание в микросферах до 78 % металлической фазы (рис. 13). Содержание металлов в композитах составляет 3 %.



Спектр 1 Спектр 2
 Рисунок 13 – Элементный анализ участков образца композита
 ДАЦ/МАГ/Co²⁺

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет нам заключить, что наноразмерные частицы изученных переходных металлов, образующиеся в процессе *in situ*, имеют характерную структуру «ядро-оболочка», где ядром являются металлические наночастицы, а оболочка представляет собой композит на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата (метакрилата) гуанидина. Расположение наночастиц кобальта преимущественно внутри полимерных микросфер подтверждается методом растровой электронной микроскопии.

Наночастицы металлов с подобной структурой в последнее время вызывают большой интерес, так как имеют самый широкий спектр применения – от использования в магнитной сепарации различных технических сред до полимерных суспензий биомедицинского назначения.

Таким образом, при радикальной полимеризации ионогенных гуанидинсодержащих солей в меж- и внутрифибриллярных порах диальдегидцеллюлозы в водных растворах солей переходных металлов одновременно протекают самосогласованные процессы формирования высокодисперсных частиц и стабилизации из образующейся полимерной оболочки композита.

При этом, синергетическое объединение свойств полимерной матрицы композита на основе целлюлозы (естественная система микро- и нанопор) и гуанидинсодержащего соединения (биологическая активность, бактерицидные и гидродинамические свойства) и металлического ядра (оптические, биологические, теплофизические, электрические свойства) обуславливает перспективные эксплуатационные характеристики получаемых на их основе нанокомпозитов.

Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и лазерного распределения частиц по размерам исследована стабильность полученных металлополимерных нанокомпозитов во времени и показано, что при их хранении в течение года каких-либо изменений в химическом составе, размере и форме наночастиц не наблюдалось.

7. Бактерицидные свойства металлосодержащих композитов диальдегидцеллюлозы с акрилатными производными гуанидина

Совместно с сотрудниками бактериологической лаборатории Государственного санитарно-эпидемиологического надзора Кабардино-Балкарской республики (КБР) исследована антимикробная активность полученных металлосодержащих композитов грамположительных и грамотрицательных тест-штаммах. Обнаружено, что разработанные полимерные материалы проявляют антимикробный эффект в отношении как грамотрицательных, так и грамположительных микроорганизмов (таб. 4).

Таблица 4 – Бактерицидные свойства разработанных металлосодержащих композитов и исходных соединений

№ пп	Соединение	<i>E. coli</i> ^а	<i>St. aureus</i> ^в
1	ПАГ	---	-++
2	ПМАГ	---	-++
3	ПМГГХ	-++	-++
4	ДАЦ	---	---
5	ДАЦ/АГ	---	-++
6	ДАЦ/АГ/ Cu^{2+}	--+	+++
7	ДАЦ/МГГХ/ Cu^{2+}	-++	+++
8	ДАЦ/МАГ/ Cu^{2+}	--+	+++
9	ДАЦ/АГ/ Co^{2+}	--+	-++
10	ДАЦ/МГГХ/ Co^{2+}	-++	-++
11	ДАЦ/МАГ/ Co^{2+}	--+	-++
12	ДАЦ/АГ/ Ni^{2+}	--+	-++
13	ДАЦ/МГГХ/ Ni^{2+}	--+	-++
14	ДАЦ/МАГ/ Ni^{2+}	--+	-++

Примечания. а *coli* – кишечная палочка, представитель грамотрицательной бактерии и *Staphylococcus Aureus* 906 – золотистый стафилококк, представитель грамположительной бактерии; (+++) – сплошной лизис бактериальной клетки, полностью задерживает рост данного штамма, (-++) – частичный лизис клетки, наблюдаются зоны подавления роста через 48 часов (---) – частичный лизис клетки, наблюдаются зоны подавления роста через 72 часа, (---) – не активен.

Как видно из таблицы 4, наиболее выраженное антимикробное действие продемонстрировали композиты содержащие ионы Cu^{2+} и Co^{2+} .

Во всех случаях введение ионов переходных металлов в состав композитов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина усиливает их антимикробную активность и расширяет спектр их действия в отношении изученных тест-штаммов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны новые водорастворимые металлосодержащие полимерные композиты на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина – акрилата гуанидина, метакрилата гуанидина, метакроилгуанидин гидрохлорида. Физико-химическими исследованиями установлены их структура и строение. Оценены их бактерицидные свойства.

2. Установлено, что металлосодержащие композиты, полученные в процессе *in situ*, образуются за счет внутри- и межмолекулярных координации ионов переходных металлов с атомами кислорода карбоксилат-иона, азота аминной группы гуанидинового фрагмента и гидроксильными группами диальдегидцеллюлозы, а композиты полученные выдерживанием в водных растворах солей переходных металлов в результате замещения молекул воды в координационной сфере сольватированного иона кобальта ОН-группами диальдегидцеллюлозы и взаимодействия Co^{2+} с карбоксилат-ионами и гуанидиновыми группами композита, находящимися на поверхности композита.

3. Обнаружено, что методом радикальной полимеризации *in situ* диальдегидцеллюлозы с акрилатными производными гуанидина в водных растворах солей переходных металлов возможен синтез полимерных металлосодержащих нанокompозитов с архитектурой «микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке». Размер формирующихся наночастиц зависит от природы гуанидинсодержащего мономера и составляет от 10 до 120 нм.

4. Изучены термические характеристики полученных металлосодержащих композитов. Установлено, что внедрение в структуру композитов ионов переходных металлов способствует увеличению их термостойкости и зависит от строения гуанидинового элемента структуры композита.

5. Впервые показано, что акрилат и метакрилат гуанидина способны выступать в качестве ионных жидкостей для прямого растворения целлюлозы (растворимость диальдегидцеллюлозы составляет 27 % при температуре 60⁰С). Выявлены условия применения новых ионных жидкостей в качестве растворителя диальдегидцеллюлозы: температура 60⁰С, концентрация водного раствора акрилата (метакрилата) гуанидина 1 моль/л.

6. Оценена антимикробная активность новых полимерных композитов в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Показано, что введение ионов переходных металлов в состав композитов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина усиливает их антимикробную активность и расширяет спектр их бактерицидного действия. Синтезированные соединения могут служить основой для создания лекарственных препаратов нового поколения.

СПИСОК РАБОТ,
опубликованных автором по теме диссертации

1. Тлупова З. А., Жанситов А. А., Эльчепарова С. А., Хаширова С. Ю. Новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы и акрилатных производных гуанидина // *Фундаментальные исследования*, №11, часть 3. 2012.– С. 739-743.
2. Тлупова З. А., Жанситов А. А., Эльчепарова С. А., Хаширова С. Ю. Новые водорастворимые бактерицидные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и производных диаллилгуанидина // *Фундаментальные исследования*, №11, часть 4. 2012. – С. 970-974.
3. Эльчепарова С. А., Молоканов Г. О., Жанситов А. А., Хаширова С. Ю. Анализ комплексообразующих свойств композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами методами ИК-спектроскопии, ионометрии и фотоэлектроколориметрии // *Известия КБГУ, Нальчик* 2013. Т. 3, №5, С.32-36.
4. S. Yu. Khashirova, A. A. Zhansitov, and S. A. Elcheparova Research Note on Complex Forming Properties of the New Composite Materials Based on Dialdehyde Cellulose and Acrylate Derivatives of Guanidine With D-Elements // *Chemistry and Chemical Biology: Methodologies and Applications*. Toronto: Apple Academic Press, 2014, p. 146-151.
5. Эльчепарова С. А., Жанситов А. А., Молоканов Г. О., Хаширова С. Ю. Исследования комплексообразующих свойств новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами // *Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы»*. – Нальчик, 2013.- С. -216-219.
6. Хакулова Д.М., Эльчепарова С. А., Жанситов А. А., Хаширова С. Ю. // *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Перспектива* 2013. Т. 2. С.236-239.
7. Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Молоканов Г.О., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю. Исследование комплексообразующих свойств полимерного композита на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина с ионами кобальта // *Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы»*. – Нальчик, 2014.- С. 293-296.
8. Эльчепарова С. А., Жанситов А. А., Хаширова С. Ю. Новые композиционные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с кобальтом // *Материалы Международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития»*. – Грозный, 2014.- С. 85-89.
9. Эльчепарова С. А., Молоканов Г.О., Жанситов А. А. Некоторые свойства комплексов новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с кобальтом // *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Перспектива* 2014. Т. 2. С. 230-234.