

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64 + 547.491.83

М. Л. Ериця́н¹, Г. С. Петрося́н², Р. А. Карамя́н¹,
А. М. Арустамя́н¹

Кинетические закономерности полимераналогичных превращений на хитозане

(Представлено академиком Л. А. Тавадяном 21/II 2019)

Ключевые слова: хитозан, *N*-метилолмочевина, модификация, константа скорости реакции, катализатор, гликозидная группа.

Хитозан (Хтз) как природный, после целлюлозы, наиболее распространенный полимер, отличающийся биологической активностью, имеет большое значение для создания новых материалов, предназначенных для применения в медицине, биотехнологии в качестве добавки к кормам животных [1 - 6]. Для расширения областей применения Хтз требуется повысить его растворимость в различных растворителях, с одной стороны, а с другой – увеличить совмещающую способность их с растворами различных полимеров и смол. В связи с этим синтез новых производных Хтз с целью расширения области их применения является весьма актуальной задачей.

Одним из подходов к решению этой задачи является функционализация Хтз различными соединениями.

В настоящем сообщении приводятся экспериментально полученные результаты по изучению полимераналогичных превращений на Хтз *N*-метилолмочевины (ММч) в присутствии катализатора и без него.

Экспериментальная часть. В исследованиях использован водорастворимый Хтз с молекулярной массой 80 кДа, в котором гликозидные звенья с группой –NH₂ в среднем составляют 92%, ацетамидные – 8%.

Получение ММч. В реактор загружают 15 г (0.25 моль) мочевины и 20 г 38%-го водного раствора формальдегида (0.25 моль) и перемешивают при температуре (35±0.5)⁰С 30 мин. Затем под низким давлением (15-20) мм рт. ст. при температуре (45-50)⁰С отгоняют воду. Белый осадок (ММч) неоднократно промывают и перекристаллизируют этиловым спиртом и сушат под давлением (15-20) мм рт. ст. при (50-60)⁰С до достижения постоянной массы. Выход ММч составляет 93%, температура плавления (Т_{пл.}) равна (111±0.5)⁰С. Установлен элементный состав (в %): С – 26.6

(26.67); Н – 6.8 (6.66); N – 31.2 (31.11). ММч растворяется в холодной воде, метаноле, диметилсульфоксиде.

На спектрофотометре NIKOLET/FT-IR NEXUS были исследованы инфракрасные (ИК) спектры поглощения ММч и конечного продукта в областях поглощения (ν , см^{-1}): 1010 (- CH_2OH); 1420 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$); 1695÷1705 (- $\text{C}(\text{O})-\text{N}<$); 2850 (- CH_2-); 3470 (-OH), подтверждающие протекание процесса прививки монометилолмочевины на хитозане.

Реакцию между Хтз и ММч проводили в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты, частично нейтрализованной 0.5 молярным водным раствором NaOH до значения pH = 5.6 [1, 2]. Хитозан марки “пищевой” произведен биокомбинатом ЗАО “Биопрогресс” ВНИИТИБП Щелковского района г. Москвы. Катализатором служил ацетат меди - $\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ марки “чда”. Для определения кинетики расхода ММч в процессе прививки на Хтз при различных значениях времени проведения реакции (10, 20, 30 и 40 мин) из раствора бралась проба объемом 4 мл, из которой полимер высаживался в этиловом спирте, фильтровался, осадок неоднократно промывался ацетоном и затем сушился под вакуумом (1.5-2 мм рт. ст.) до достижения постоянной массы. За кинетикой прививки ММч к Хтз во времени следили элементным анализом на азот [7].

Обсуждение результатов. Хитозан, подлежащий модификации, имеет представленный на схеме 1 звеньевой состав.

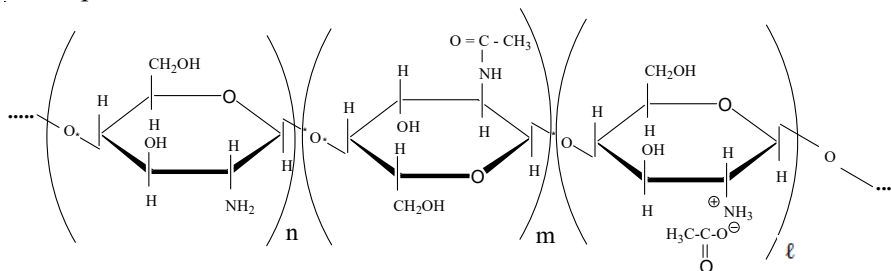


Схема 1. t , n и l – мольные доли звеньев в макромолекуле хитозана, которые соответственно равны: $t = 0.08$, $n = 0.47$, $l = 0.45$.

Таблица 1

Кинетика процесса прививки ММч на Хтз в отсутствие катализатора при различных температурах и значениях времени реакции: $[\text{Хтз}-\text{NH}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{ММч}]_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л

Время реакции, t , мин	Расход ММч, моль/л, в зависимости от температуры			
	65 ($^{\circ}\text{C}$)	70 ($^{\circ}\text{C}$)	75 ($^{\circ}\text{C}$)	80 ($^{\circ}\text{C}$)
10	0.5×10^{-4}	1.6×10^{-4}	3.8×10^{-4}	9×10^{-4}
20	1.8×10^{-4}	3×10^{-4}	5.4×10^{-4}	12.0×10^{-4}
30	3.5×10^{-4}	5.4×10^{-4}	9×10^{-4}	1.3×10^{-3}
40	5.5×10^{-4}	7.7×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}

Прививка ММч на макромолекуле Хтз осуществляется через $-\text{NH}_2$ функциональную группу гликозидных звеньев, концентрация которых в

исходном Хтз обозначена как $[Хтз-NH_2]_0$.

Результаты прививки ММч на Хтз в отсутствие и в присутствии катализатора приводятся в табл.1 и 2.

Таблица 2

Кинетические данные каталитической реакции прививки ММч на Хтз при различных температурах: $[Хтз-NH_2]_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; $[ММч]_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л; $[Cu(OC(O)CH_3)_2]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л

Время реакции, t, мин	Расход ММч, моль/л, в зависимости от температуры			
	65 (°C)	70 (°C)	75 (°C)	80 (°C)
10	1.7×10^{-3}	2.4×10^{-3}	4.1×10^{-3}	7.4×10^{-4}
20	2.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}	6.8×10^{-3}	1.2×10^{-2}
30	3.4×10^{-3}	5.4×10^{-3}	8.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}
40	4.3×10^{-3}	6.1×10^{-3}	11.0×10^{-3}	1.7×10^{-2}

Отметим, что реакция между NH_2 группами гликозидных звеньев Хтз и ММч в присутствии и в отсутствие катализатора является реакцией второго порядка, для константы скорости которой справедливо уравнение [8]

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2,3}{A_0 - B_0} \log \frac{B_0 (A_0 - X)}{A_0 (B_0 - X)}, \quad (1)$$

где $[A]_0 = [Хтз-NH_2]_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; $[B]_0 = [ММч]_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л; X – расход исходных реагентов в величинах моль/л.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментально установленные зависимости $\frac{2,3}{A_0 - B_0} \log \frac{B_0 (A_0 - X)}{A_0 (B_0 - X)}$ от времени проведения реакции (t). Прямолинейная зависимость указывает на правомочность применения уравнения (1) и, соответственно, на второй порядок реакции между Хтз и ММч как в присутствии, так и в отсутствие катализатора.

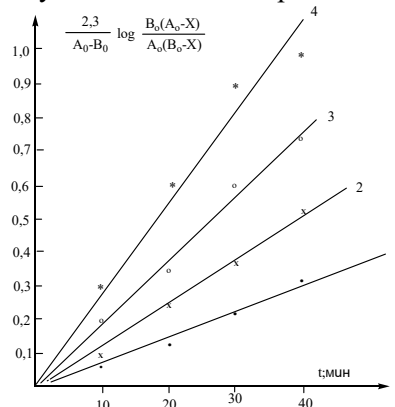


Рис. 1. Зависимость $\frac{2,3}{A_0 - B_0} \log \frac{B_0 (A_0 - X)}{A_0 (B_0 - X)}$ от t (времени проведения реакции между Хтз и ММч) в отсутствие катализатора при различных температурах: 65°C (1); 70°C (2); 75°C (3); 80°C (4); $A_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; $B_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л.

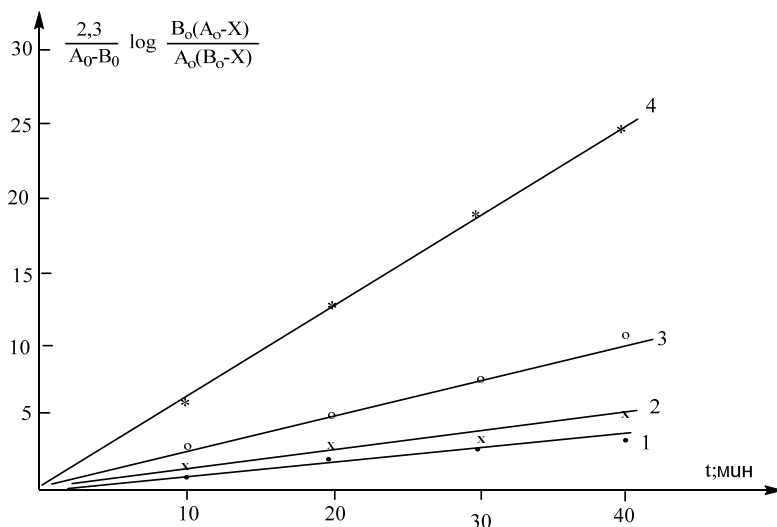


Рис. 2. Зависимость $\frac{2,3}{A_0 - B_0} \log \frac{B_0(A_0 - X)}{A_0(B_0 - X)}$ от t (времени проведения реакции между Хтз и ММч) в присутствии катализатора при различных температурах: 65°C (1); 70°C (2); 75°C (3); 80°C (4); $A_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; $B_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.

На основании данных рис. 1 и 2 определены значения констант скоростей исследуемой реакции прививки ММч на Хтз как в присутствии, так и в отсутствие катализатора при различных температурах (табл. 3).

Таблица 3

Значения констант скоростей реакции прививки ММч на Хтз в отсутствие (I) и в присутствии (II) катализатора $\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ при различных температурах

$T(^{\circ}\text{C})$		65	70	75	80
k , $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	I	$(1.2 \pm 0.5) 10^{-4}$	$(2 \pm 0.5) 10^{-4}$	$(3 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.5) 10^{-4}$
	II	$(1.66 \pm 0.5) 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.4) 10^{-3}$	$(4.1 \pm 0.5) 10^{-2}$	$(1.04 \pm 0.3) 10^{-2}$

Построение зависимости в аррениусовских координатах $\log k$ от $1/T$ (рис. 3 и 4) на основе численных значений k табл. 3 позволило оценить значение энергии активации и предэкспоненциального множителя некаталитического и каталитического взаимодействия ММч на Хтз, которые, соответственно, равны:

в отсутствие катализатора $E_a = (25 \pm 1.6) \text{ ккал/моль}$, $A = (1.7 \pm 0.15) 10^5 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$;

в присутствии катализатора $E_a = (19 \pm 05) \text{ ккал/моль}$, $A = (3.0 \pm 1.3) 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$.

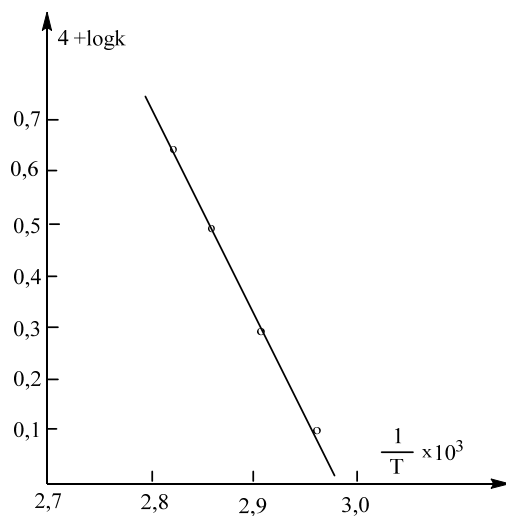


Рис. 3. Зависимость $\log k$ от $\frac{1}{T}$ (для некаталитической реакции между Хтз и ММч).

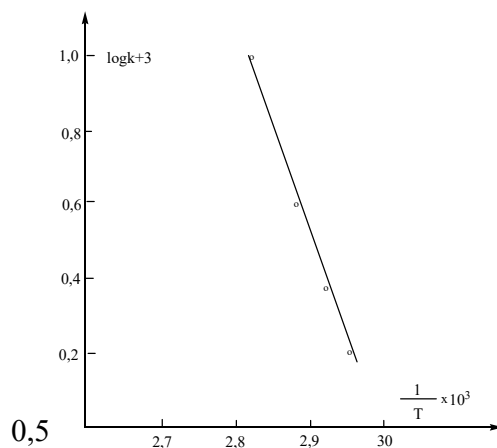


Рис. 4. Зависимость $\log k$ от $\frac{1}{T}$ (для каталитической реакции между Хтз и ММч).

Из сравнения значений констант скоростей и энергии активации реакции ММч с Хтз в присутствии катализатора и без него следует, что катализатор $\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ значительно повышает скорость реакции и, соответственно, степень (эффективность) прививки при одинаковых временах реакции, что, как нам представляется, связано с активацией реакционных центров Хтз молекулой катализатора. Процесс активации Хтз молекулой катализатора представлен на схеме 2.

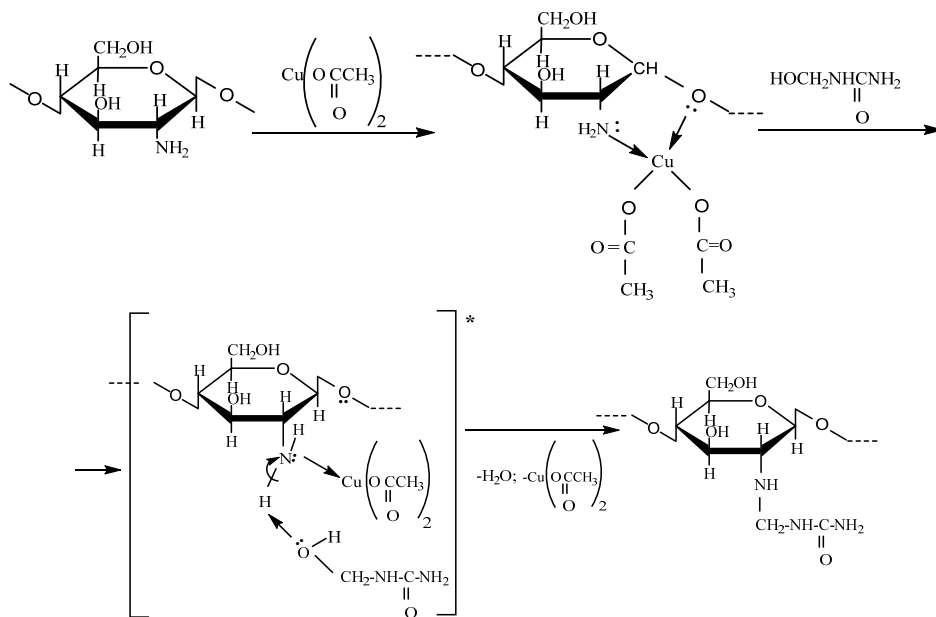


Схема 2.

Звеньевой состав Хгз после прививки на нем ММч представлен структурной формулой (схема 3).

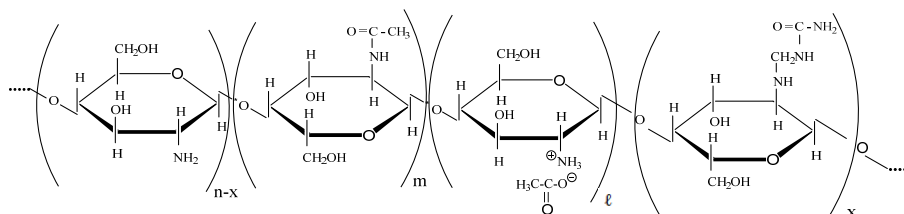


Схема 3. $n = 0.47$; $m = 0.08$; x – число *N*-метилкарбамидилглюкозидных звеньев, $0 \leq x \leq 0.47$.

¹Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

²Ереванский государственный медицинский университет им. М.Гераци
e-mail: mejlum.yeritsyan@mail.ru

М. Л. Ерицян, Г. С. Петросян, Р. А. Карамян, А. М. Арустамян

Кинетические закономерности полимераналогичных превращений на хитозане

Экспериментально установлены кинетические закономерности процесса прививки монометилолмочевины на хитозане в присутствии катализатора ацетата меди $\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ и в его отсутствие. Наличие катализатора значительно повышает скорость реакции прививки. Определены аррениусовские параметры

констант скорости процесса прививки между указанными соединениями как в присутствии, так и в отсутствие катализатора.

Մ. Լ. Երիցյան, Գ. Ս. Պետրոսյան, Ռ. Ա. Քարամյան, Ա. Մ. Առուստամյան

Խիտոզանի պոլիմերանալոգ փոխակերպման կինետիկական օրինաչափությունները

Պղնձիացետատի՝ $\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ կատալիզատորի ներկայության կամ բացակայության պայմաններում հաստատված են խիտոզանին մոնոմեթիլուրիդանյութի պատվաստման կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի ներկայությամբ զգալի մեծանում է պատվաստման արագությունը: Որոշված են նշված միացությունների փոխազդեցության արենիուսյան պարամետրերը, ինչպես կատալիզատորի, այնպես էլ նրա բացակայության պայմաններում:

M. L. Yeritsyan, G. S. Petrosyan, R. A. Qaramyan, A. M. Arustamyan

The Kinetic Parameters of the Chitosan Based Polymer-Analog Transformations

The kinetic parameters of the grafting process of monomethylol urea on chitosan were experimentally determined both in the presence and absence of catalytic amounts of copper acetate ($\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$). The presence of catalyst significantly increases the rate of grafting. The arrenhius parametes of the rate constants of the grafting process between mentioned above compounds were determined both in the presence and absence of catalyst.

Литература

1. *Горовой Л. Ф., Кисляков В.Н.* В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Под ред. К.Г.Скрибина, Г.А.Виоревой, В.П.Варламова. М. Наука. 2002. С. 217-246.
2. *Болгов А.А.* Получение гомологов хитозана и его полимераналогичные превращения. Канд дис. Моск. академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2009.
3. *Domard A.* – Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. P. 98-104
4. *Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A, Rinaudo M., Vottero P., Allagui A.* – Polimer. 2002. V. 43. P. 1267-1276.
5. *Peter M.G., Domard A., Muzarelli R.A.A.* V. – Advan Chitin Sci. 2000. V. 4. P. 460-465.
6. *Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Муллағалиев Н.Р., Зарудий Ф.С., Давыдова В.А., Исмаилова А.Ф.* – Хим.-фарм. журнал. 2000. V. 34. № 5. С. 26-27.
7. *Արրահանյան Ա.Ա.* Օրգանական միացությունների քանակական միկրոէլեմենտար անալիզ, Հայպետհրատ, 1963, էջ 126-129.
8. *Эмануэль Н.М., Кноре Д.Г.* Курс химической кинетики. М. Высшая школа. 1969. 432 с.