

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ХИТОЗАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© К.Ю.Муринов, Т.В.Романко, А.Р.Курамшина, Н.Н.Кабальнова, Ю.И.Муринов

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Поступило в Редакцию 25 мая 2006 г.

Методом реологии изучено взаимодействие хитозана с пероксидом водорода в гомогенной среде и влияние сульфата железа(II), хлорида меди(III), динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты на процесс окислительной деструкции хитозана.

Материалы на основе хитозана (ХЗ) с различной молекулярной массой находят широкое применение в медицине [1, 2]. Для получения олигомеров хитозана можно использовать пероксид водорода [3], окислительный процесс сопровождается хемилюминесценцией в видимой области спектра [4].

В данной работе методом реологии изучено влияние ионов металлов переменной валентности на окислительную деструкцию хитозана под действием пероксида водорода.

Экспериментальная часть

В работе использовали хитозан краба дальневосточного (поли[(1→4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза], ТО «РИГ», ТУ 6-09-05-397-75). Измельченный ХЗ (фракции < 0.6 мм) 4 раза в течение 3 ч обрабатывали при комнатной температуре и постоянном перемешивании трехкратным объемом водного раствора 1 н. HCl до исчезновения окраски маточного раствора. Отфильтрованный осадок выдерживали 1,5 ч в 2 н. растворе NaOH. Затем промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой и обеззоленный ХЗ сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Молекулярная масса (ММ) ХЗ – (1.5–2.0) × 10⁵ тыс, влажность – 11%, степень дезацетилирования – 74.5% [5]. Элементный состав (%): С – 44.0, Н – 7.5, N – 7.9, О – 42.6, зола – следы.

Реологические свойства солянокислых растворов ХЗ изучали в интервале температур 273–333 К, рН 4.5 на модифицированном вискозиметре Rheotest-2.1, снабженном специальной приставкой с рабочим узлом цилиндр–цилиндр. Термодинамические характеристики растворов рассчитывали по величине вязкости, определенной при скорости сдвига $D=1200 \text{ с}^{-1}$. Ошибка метода 3%.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости растворов ХЗ от скорости сдвига. Как видно, при $[XZ]=5.8 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (в пересчете на элементарное звено) его водные подкисленные до рН 4.5 растворы ве-

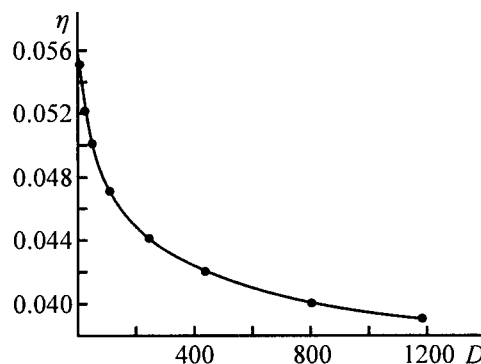


Рис. 1. Зависимость вязкости η (Па·с) растворов ХЗ от скорости сдвига D (с^{-1}). рН 4.5, $[XZ] = 5.8 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

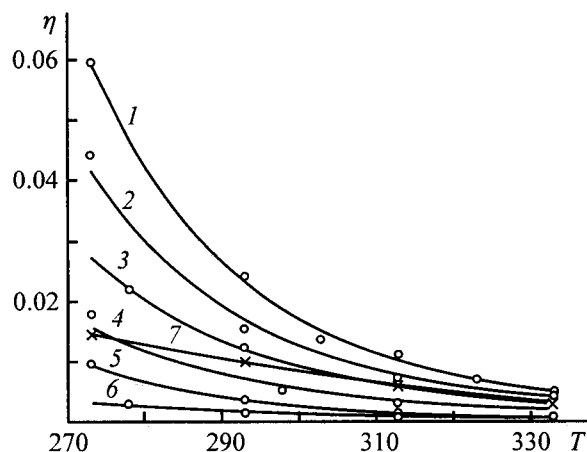


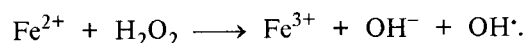
Рис. 2. Зависимость вязкости растворов ХЗ η (Па·с) от температуры T (К) при взаимодействии с пероксидом водорода в присутствии ионов металлов переменной валентности.

$[XZ]=5.84 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

1 – раствор без добавок; концентрация (моль·л⁻¹): 2 – $[\text{Cu}^{2+}]=5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $[\text{Fe}^{2+}]=5 \cdot 10^{-3}$; 4 – $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.94 \cdot 10^{-1}$; 5 – $[\text{Cu}^{2+}]=5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.94 \cdot 10^{-1}$; 6 – $[\text{Fe}^{2+}]=5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.94 \cdot 10^{-1}$; 7 – $[\text{Fe}^{2+}]=5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{ЭДТА}]=5 \cdot 10^{-3}$.

дуг себя как неньютоновские жидкости, для которых уменьшение вязкости наблюдается во всей исследованной области скорости сдвига. При добавлении пероксида водорода к раствору ХЗ в интервале температур 273–333 К происходит уменьшение вязкости (рис. 2), что связано с окислительной деструкцией ХЗ. В ИК спектре продукта не наблюдали заметных изменений по сравнению с исходным ХЗ. Вероятно, аналогично [6] под действием пероксида водорода происходит окислительная деструкция с разрывом гликозидных связей в молекуле ХЗ.

Известно, что металлы переменной валентности катализируют распад пероксида водорода [7]:



Поэтому изучали влияние ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} на окислительную деструкцию ХЗ под действием H_2O_2 . Добавление солей металлов переменной валентности в растворы ХЗ приводит к снижению вязкости растворов в 1.5–2 раза (рис. 2, кривые 2, 3). Снижение вязкости растворов ХЗ в присутствии солей металлов можно связать с изменением ионной силы раствора хитозана. При последующем введении пероксида водорода в реакционную среду вязкость растворов значительно уменьшается, что указывает на протекание окислительной деструкции (рис. 2, кривые 5, 6). Как видно из данных таблицы, изменение значений активационных параметров вязкого течения растворов ХЗ незначительно. Однако после окислительной деструкции значение энергии Гиббса вязкого течения растворов ХЗ уменьшается в ряду $\text{XZ} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{XZ} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{XZ} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$. Изменение значений энтальпии вязкого течения растворов ХЗ значительно больше для системы $\text{XZ} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, что, возможно, связано с большей комплексообразующей способностью ионов меди(II), чем ионов железа(II) [8]. Уменьшение энтальпии вязкого течения раствора хитозана в присутствии ионов железа(II) и пероксида

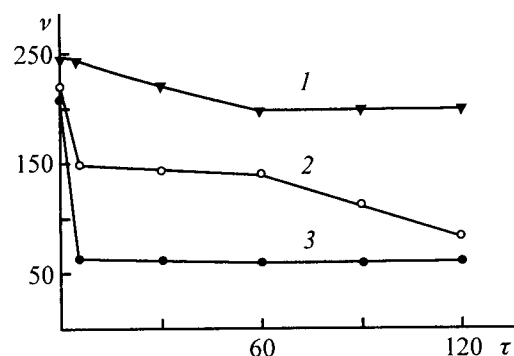


Рис. 3. Влияние солей металлов переменной валентности на окислительную деструкцию хитозана под действием пероксида водорода.

$$T = 25^\circ\text{C}, [\text{XZ}] = 5.84 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

v – характеристическая вязкость (сСт), τ – время (мин).
1 – $[\text{XZ}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$, 2 – $[\text{XZ}]:[\text{Cu}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:0.1:10$, 3 – $[\text{XZ}]:[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:0.1:10$.

водорода связано со значительным влиянием ионов железа на окислительную деструкцию хитозана.

Известно [4], что соли этилендиаминтетрауксусной кислоты образуют комплексы с ионами металлов, поэтому при введении динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) в реакционную среду наблюдали уменьшения влияния ионов Fe^{2+} на окислительную деструкцию ХЗ под действием H_2O_2 (рис. 2, кривая 7).

На рис. 3 показано изменение характеристической вязкости в процессе окислительной деструкции ХЗ под действием пероксида водорода в присутствии солей металлов переменной валентности. Как видно, время окислительной деструкции и средняя молекулярная масса олигомеров в присутствии железа(II) значительно меньше, чем в присутствии меди(II). Это связано с большей эффективностью генерации OH^\cdot

Активационные параметры вязкого течения растворов хитозана в присутствии сульфата железа(II), хлорида меди(II) и пероксида водорода

Параметр	[XZ]	[XZ]+[CuCl ₂]	[XZ]+[Fe ²⁺]	[XZ]+[H ₂ O ₂]	[XZ]+[CuCl ₂]+[H ₂ O ₂]	[XZ]+[Fe ²⁺]+[H ₂ O ₂]
ΔG , кДж·моль ⁻¹ при T, К						
273	-6.4	-7.3	-8.2	-9.4	-10.6	-13.4
283	-7.8	-8.6	-9.5	-10.8	-12.3	-14.8
293	-9.2	-10.0	-10.8	-12.2	-13.9	-16.1
303	-10.6	-11.4	-12.2	-13.6	-15.5	-17.5
313	-12.0	-12.8	-13.5	-15.0	-17.2	-18.8
ΔH , кДж·моль ⁻¹ , 273–313 К	31.9	30.4	28.0	28.5	33.9	23.3
ΔS , кДж·(моль ⁻¹ ·К ⁻¹), 273–313 К	0.14	0.14	0.13	0.14	0.16	0.13

радикалов при распаде пероксида водорода в присутствии ионов железа(II) [7].

Выводы

1. В температурном интервале 273–333 К основным процессом при взаимодействии солянокислых растворов хитозана с пероксидом водорода является окислительная деструкция.

2. Добавки солей металлов переменной валентности позволяют значительно сократить время реакции и получить олигомеры хитозана с меньшей молекулярной массой.

Список литературы

[1] *Muzzarelli R.A.A.* Chitin. Oxford; New York: Pergamon

Press, 1970. 309 p.

[2] *Chitin in Nature and Technology* / Ed. R. Muzzarelli. New York; London: Plenum Press, 1985. 583 p.

[3] *Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Emanuelli M.* // J. Memb. Sci. 1983. V. 16. P. 295–308.

[4] *Муринов К.Ю., Волошин А.И., Красногорская Н.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 1. С. 52–55.

[5] *Domard A., Rinaudo M.* // Int. J. Biol. Macromol. 1983. V. 5. N 1. P. 49–51.

[6] *Murinov K.Yu., Kabal'nova N.N., Mullagaliev I.R., Monakov Yu.B.* // Nature polysaccharides: Oxidative reactions of chitosan / Ed. G.E. Zaikov. 2005. ISBN. 370 p.

[7] *Сычев А.Я., Исаак В.Г.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 1183–1209.

[8] *Shlick S.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 192–195.