

Библиографический список

1. Шихова И.А., Латош Н.И. Влияние заместителей в фенильных кольцах на комплексообразующие свойства симметричных цианформазанов // *Формаза́ны: синтез, свойства, применение: сб. ст.* Свердловск, 1974. С.31–39.

2. Ермакова М.И., Шихова И.А. Формаза́ны с ортосолеобразующими группами и их комплексные соединения с металлами // *Формаза́ны: синтез, свойства, применение: сб. ст.* Свердловск, 1974. С.3–17.

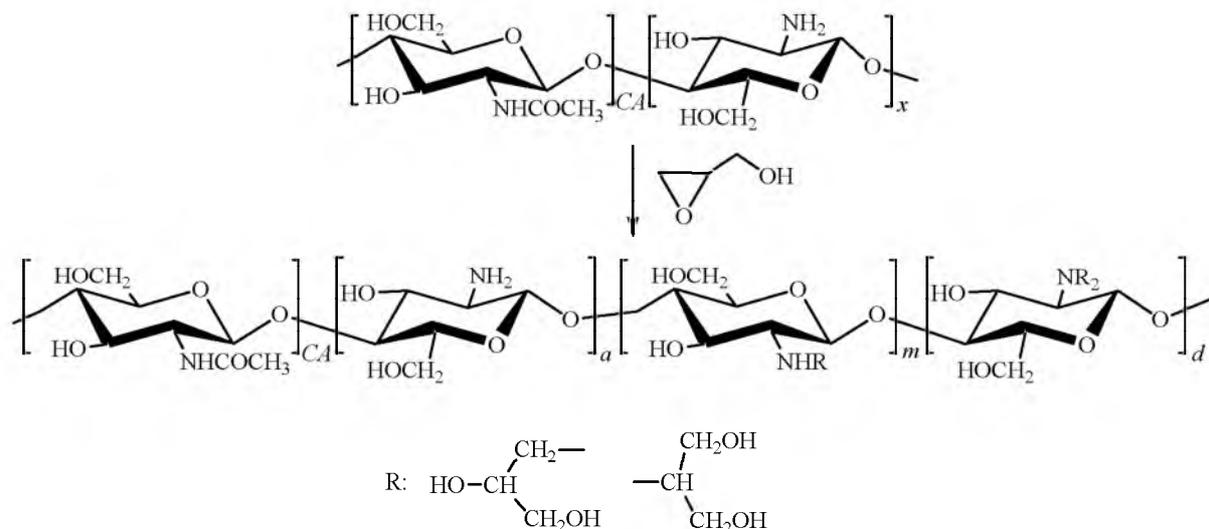
УДК 547.917 + 544.723.2

Асп. Д.В. Нестеров
Рук. Л.С. Молочников
УГЛТУ, Екатеринбург
Рук. А.В. Пестов

ИОС им. А.Я. Постовского, Екатеринбург

СИНТЕЗ N,O-(2,3-ДИГИДРОКСИ)ПРОПИЛХИТОЗАНА

Влияние условий синтеза на молекулярную структуру производных хитозана, в том числе при получении N,O-(2,3-дигидрокси)пропилхитозана, недостаточно изучено. Целью данной работы является поиск оптимальных условий синтеза и изучение структуры модифицированного полимера с максимальной степенью функционализации, получаемого посредством обработки хитозана 2,3-эпоксипропанолом (глицидолом):



Синтезированные образцы полимера характеризовались элементным составом, ЯМР ¹H-спектроскопией и количеством образовавшихся vicinalных диольных групп.

Для проведения полимераналогичного превращения хитозана использовали либо гомогенную (вода + хитозан гидрохлорид + глицидол и термостатирование при 60 °С 48 ч), либо гетерогенную (вода + хитозан-основание + глицидол и воздействие ультразвука 40 мин) реакционную среду.

Рассчитанная максимальная степень замещения по данным элементного анализа составила в первом случае 2,38, во втором – 1,96.

По данным ЯМР ¹Н-спектров присоединение глицидола первоначально протекает преимущественно по аминогруппам. Сравнение величин степени замещения по данным элементного анализа и ЯМР ¹Н-спектров свидетельствует о протекании О-гидроксиалкилирования, особенно в гомогенном синтезе. Только проведение реакции в 2,5 % дисперсии хитозана в воде под воздействием ультразвука селективно приводит к N-оксиалкилированию. Глицидол при взаимодействии с аминами реагирует по правилу Красуского [1-2], в то время как в случае гидрохлорида хитозана наблюдается частичное образование еще 1,3-диольных групп [3]. Данный ход реакции доказан результатами определения вицинальных диольных групп в полученном полимере согласно методике [4]. Нами обнаружено, что как в гомогенной, так и в гетерогенной среде образуются как 1,2-, так и 1,3-диольные группы, но количество последних увеличивается в присутствии кислоты (т.е. в случае водного геля гидрохлорида хитозана).

Анализ влияния условий проведения реакции показывает, что увеличение мольного избытка глицидола по отношению к аминогруппам приводит к повышению степени замещения в каждом из методов. Для получения продукта с максимальным N-модифицированием достаточно использовать 4-кратный мольный избыток глицидола. Обработка ультразвуком существенно ускоряет реакцию с глицидолом, но в отличие от синтеза в геле не требует большого избытка реагента.

Библиографический список

1. Shechter L., Wynstra J., Kurkjy R.P. Glycidyl Ether Reactions with Amines // *Ind. Eng. Chem.* 1956. V. 48, № 1. P. 94–97.
2. Witek E., Kochanowski A., Bortel E. On the reaction of glycidol with a secondary amine // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. № 16. P. 1108–1112.
3. Shechter L., Wynstra J. Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides // *Ind. Eng. Chem.* 1956. V. 48, N 1. P. 86–93.
4. Сиггиа С., Хана Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. 670 с.