

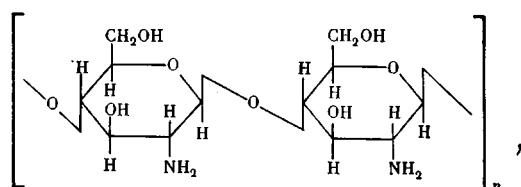
УДК 541.64:543.938:547.458

## ЧАСТИЧНЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ ХИТОЗАНА

Рогожин С. В., Гамзазаде А. И., Членов М. А., Леонова Е. Ю.,  
Скляр А. М., Дотдаев С. Х.

Исследованы кинетические закономерности кислотного гидролиза хитозана и рассчитаны эффективные константы скорости и энергия активации процесса гидролиза. Показано, что в исследованных гомогенных условиях кислотного гидролиза хитозана могут быть получены полимер-гомологи с  $\bar{M}_n = 6000$  и выше. Закономерности расщепления гликозидных связей хитозана описываются в рамках мономолекулярного A-1 механизма гидролиза.

Хитозан — поли-1,4- $\beta$ -2-дезокси-2-амино-D-глюказамин, формула звена которого приведена ниже



в настоящее время находит все возрастающее практическое применение [1]. Одним из перспективных направлений его использования является создание на основе хитозана биологически активных полимерных соединений с определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Обычно при этом исходный полимер предварительно подвергают гидролизу с целью снижения ММ, а затем проводят химическую модификацию полученного продукта [2].

Перспективы применения частичного расщепления хитозана гораздо шире, если иметь в виду возможность получения при этом полимер-гомологов хитозана. Благодаря статистическому характеру разложения указанного биополимера появляется возможность таким образом стандартизовать различные образцы хитозана по ММР.

В принципе получение образцов хитозана с различной ММ можно осуществить при щелочном деацетилировании хитина до определенных губких превращения. Однако при этом наряду с уменьшением ММ полимера происходит отщепление ацетильных групп хитина, в связи с чем полученные образцы хитозана будут отличаться также и по степени деацетилирования. Кроме того, при деацетилировании хитина в гетерогенных условиях высока вероятность образования продуктов с неравномерным расположением остаточных ацетамидных групп.

Гомогенный кислотный гидролиз хитозана, очевидно, лишен указанных недостатков. Предположение о повышенной устойчивости хитозана в кислых средах [3] давало основание надеяться на возможность получения образцов полимера в широком диапазоне ММ.

Исследование кислотного гидролиза хитозана представляет интерес не только в прикладном аспекте, но и в плане детализации общей картины гидролиза глюказаминогликанов в кислых средах. В данных условиях поведение хитозана может иметь свои особенности, поскольку известно, что наличие аминогруппы у второго углеродного атома пиранозного кол-

ца в случае 2-амино-2-дезокси- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида заметно повышает устойчивость гликозидной связи к кислотному гидролизу [4].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей гомогенного кислотного гидролиза хитозана в зависимости от ММ полимера, концентрации и природы кислоты, температуры и продолжительности реакции.

Использовали хитозан, полученный по методике [5] кипячением хитина в 50%-ном водном растворе NaOH в течение 30–60 мин при 140–143° в токе аргона. Характеристическую вязкость образцов хитозана определяли в модифицированном капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25° в интервале концентрации полимера 0,01–0,07 г/дл (для образцов с высокими ММ) и 0,2–1,2 г/дл (для образцов с низкими ММ). Время истечения растворителя для всех использованных сред составляло не менее 100 с.

Степень деацетилирования хитозана определяли на основе кривых кондуктометрического титрования на кондуктометре типа ОК 102/1 (ВНР) [5].

Кислотный гидролиз хитозана проводили двумя методами. По ампульному способу навеску полимера (0,5 г) в ампуле на 100 см<sup>3</sup> заливали 50 мл 0,67 моль/л дихлоруксусной кислоты и полученный раствор дегазировали путем многократного (не менее 8 раз) замораживания – размораживания. Затем ампулу заполняли аргоном, запаивали и помещали в масляную баню, нагретую до определенной температуры. По окончании реакции содержимое ампулы быстро охлаждали в ледяной воде, раствор выливали в четырехкратный объем дистilledированной воды и при перемешивании по каплям добавляли 0,5 н. NaOH до получения осадка. Сформировавшийся осадок тщательно промывали декантацией водой до отрицательной реакции на фенолфталеин, затем сушили лиофильно и в вакууме при 60° до постоянного веса.

Кислотный гидролиз в соляной кислоте различной концентрации проводили при кипячении (100°) в токе аргона в «открытой системе» в колбе с обратным ходильником. Исходную концентрацию хитозана варьировали в пределах 0,2–4,0%. После определенного периода времени пробу раствора, подвергнутого гидролизу, объемом 10 мл разбавляли до 100 мл охлажденной водой, затем pH раствора доводили до 10 прибавлением 1,0 н. NaOH, полученный осадок промывали водой до pH 7, далее метанолом, ацетоном, эфиром и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Молекулярно-массовые характеристики гидролизованных образцов определяли методом высокоеффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе фирмы «Дюпон» (США) модель 830. Детектирование пиков осуществляли с помощью дифференциального рефрактометра фирмы LDC (США). Разделение проводили на четырех последовательно соединенных колонках (2 мм×100 см), заполненных сухим способом сорбентом Гликофаза GPC-100 (1 колонка) и GPC-460 (3 колонки) с размером частиц 37–74 мкм. В качестве подвижной фазы использовали 0,2 моль/л ацетатный буфер (pH 4,4), скорость потока 0,8 мл/мин. В инжектор вводили 50 мкл 0,5% или 1,0%-ного раствора хитозана. Калибровку колонок осуществляли с помощью семи стандартов декстрана серии Т фирмы «Фармация» (Швеция). Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали аналогично работам [6, 7].

Расчеты констант скорости и предельной длины не осаждаемых фрагментов полимера  $L$  по уравнению (4) (см. ниже) проводили на ЭВМ СМ-4 по составленной нами программе в два этапа. На первом этапе методом «деформируемого многогранника» вычислялось первое приближение оценок параметров уравнения. На втором этапе благодаря линеаризации уравнения по отыскиваемым параметрам методом наименьших квадратов уточнялись оценки параметров, вычислялись доверительные интервалы параметров и целевой функции. Общее число итераций для каждого набора данных ~5000. Машинное время составляло ~40 с.

Как известно, рост числа разрывов макромолекул может быть достигнут увеличением либо концентрации катализатора-кислоты (при постоянном времени гидролиза), либо продолжительности гидролиза (при постоянной концентрации кислоты). В работе применяли оба способа увеличения числа разрывов, используя для этого дихлоруксусную и соляную кислоты. Применение дихлоруксусной кислоты давало возможность сохранять неизменными вязкостные свойства растворов полимера в данной кислоте в течение длительного времени [8], что существенно облегчало проведение кинетических измерений.

Исследование кинетики гидролиза хитозана проводили в растворе 0,67 моль/л ( $[H^+]=0,2$  г-ион/л) ампульным методом в интервале 55–100°. Контроль за ходом процесса осуществляли по изменению характеристической вязкости  $[\eta]$  в системе 2%  $CH_3COONa$ +0,2 моль/л  $CH_3COONa$  [9], а также в 0,02 моль/л HCl. Измерения  $[\eta]$  в последнем растворителе позволяли наблюдать небольшие изменения в полимере в широком температурно-временном интервале (рис. 1).

Предварительными опытами в экстремальных условиях эксперимента было показано, что при варьировании концентрации полимера в дихлоруксусной кислоте от 0,1 до 2,0% степень снижения  $[\eta]$  при прочих равных условиях практически одинакова, причем в пределах указанного диапазона изменения на порядок как навеску полимера (при фиксированном

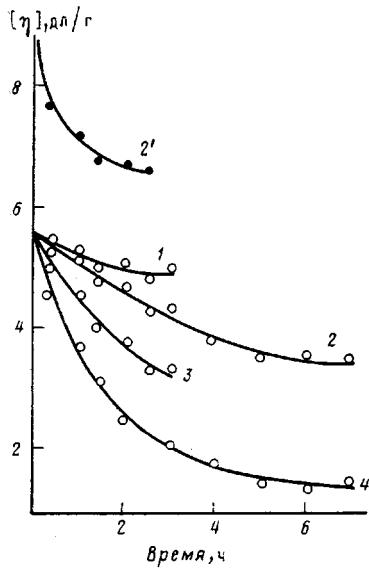


Рис. 1

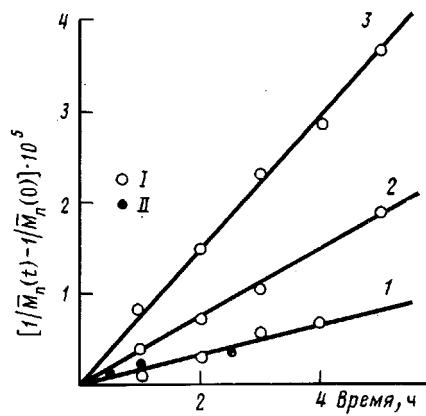


Рис. 2

Рис. 1. Кривые изменения характеристической вязкости в процессе гидролиза хитозана: 1–4 – образцы с  $[\eta]_{\text{исх}}=5,6 \text{ дл/г}$  (в 0,02 моль/л HCl) при 55 (1), 70 (2), 85 (3) и 100° (4); 2' – образец с  $[\eta]_{\text{исх}}=8,7 \text{ дл/г}$  (в 0,02 моль/л HCl) при 70°

Рис. 2. Кинетические кривые изменения степени гидролиза хитозана при 70 (1), 85 (2), 100° (3) в присутствии дихлоруксусной кислоты.  $[\text{H}^+]=0,2 \text{ г-ион/л}$ .  $[\eta]_{\text{исх}}=5,6$  (I) и 8,7 дл/г (II)

объеме), так и объем раствора полимера (при постоянной навеске). Таким образом, можно считать, что в выбранных условиях кислотного гидролиза, по-видимому, отсутствуют диффузационные осложнения, связанные с возможным существованием надмолекулярного порядка в растворах хитозана.

Хорошо известно также, что степень снижения  $[\eta]$  или ММ полимера в процессе деградации определенным образом зависит от величины исходного ММ и полидисперсности образца, характеризуемой отношением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ .

Как видно из таблицы, полидисперсность выбранных образцов хитозана близка к двум, что характерно для образцов со статистическим ММР. Это подтверждается и тем, что коэффициент полидисперсности

#### Молекулярно-массовые характеристики хитозана в различных условиях гидролиза

Образец, %	Характеристика образца	Условия гидролиза			$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Относительные ошибки определения ММ	
		[HCl], моль/л	T°	Время, ч				$\frac{\Sigma \Delta \bar{M}_w}{n \bar{M}_w} \cdot 100\%$	$\frac{\Sigma \Delta \bar{M}_n}{n \bar{M}_n} \cdot 100\%$
1	Исходный	–	–	–	19,93	7,96	2,50	3,4	1,2
2	»	–	–	–	17,45	7,26	2,40	24,3	14,6
3	Гидролизованный	0,2	70	1	17,73	6,65	2,67	9,2	9,3
4	»	0,2	70	3	14,43	4,70	3,07	2,9	6,7
5	»	0,2	100	1	13,05	5,13	2,54	10,2	18,6
6	»	0,2	100	7	7,22	4,01	1,80	5,2	2,4
7	»	0,2	100	1	8,81	4,56	1,93	9,0	6,4
8	»	0,6	100	5	5,18	2,52	2,05	6,4	12,4
9	»	0,8	100	5	2,58	1,27	2,03	7,5	5,9
10	»	1,1	100	5	2,41	1,27	1,90	9,4	5,5

Примечание. Образцы 7–10 получены из образца 2.

данных образцов, как и следует из теории [10], в пределах погрешностей определения ММ практически не меняется в процессе гидролиза.

Неизменность полидисперсности или ширины ММР полимера в ходе гидролиза хитозана позволяет использовать уравнение [11]

$$\bar{M}_v = \bar{M}_n [\Gamma(2+\alpha)]^{1/\alpha}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция,  $\alpha$  — экспонента в уравнении Марка — Куна — Хаувинка.

На основе установленной ранее зависимости  $[\eta] = f(M)$  для хитозана [9] и уравнения (1) было найдено соотношение

$$\bar{M}_c = 1,69 \bar{M}_n, \quad (2)$$

которое позволило рассчитать эффективную константу скорости  $k_{\text{эфф}}$  гидролиза хитозана на основании  $\bar{M}_n$  по уравнению [12]

$$\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)} = \frac{k_{\text{эфф}} t}{2M_0}, \quad (3)$$

где  $\bar{M}_n(0)$  и  $\bar{M}_n(t)$  — исходная и текущая среднечисленные ММ хитозана соответственно;  $M_0$  — молекулярная масса звена хитозана, которая с учетом степени деацетилирования (90%) составляет 165.

Из рис. 2 видно, что кинетические кривые нарастания степени гидролиза  $\left( \frac{1}{\bar{M}_n(t)} - \frac{1}{\bar{M}_n(0)} \right)$  хитозана в изученных условиях имеют линейный характер, что позволило по тангенсу угла наклона полученных прямых рассчитать  $k_{\text{эфф}}$  для различных температур гидролиза полимера с  $\bar{M}_n = 8,2 \cdot 10^4$ .

$T^\circ$	55	70	85	100
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^7, \text{ с}^{-1}$	0,78	$1,40 \pm 0,15$	3,10	6,50

Представленные на рис. 2 данные свидетельствуют также о том, что образцы хитозана с различными начальными значениями ММ гидролизуются при прочих равных условиях практически с одинаковой скоростью, что указывает на равноценность всех распадающихся гликозидных связей.

На основе найденных в интервале температур 55–100° констант скорости была определена эффективная энергия активации  $E_{\text{эфф}}$  гидролиза хитозана, которая составила 81,6 кДж/моль. Полученная величина  $E_{\text{эфф}}$  близка к значениям энергий активаций гомогенных реакций дезаминирования (74,72 кДж/моль при 24–35°) [13] и щелочного деацетилирования хитина (92,1 кДж/моль при 25–40°) [14], в то же время она заметно отличается от  $E_{\text{эфф}}$  для гетерофазного кислотного гидролиза хитина (123,5 кДж/моль при 25–36,5°) [15]. Таким образом, несмотря на принадлежность рассмотренных процессов к различным типам реакций хитина и хитозана, вероятно, активационные параметры этих реакций предопределяются главным образом агрегатным состоянием полимера и среды в целом.

Обращают на себя внимание также достаточно низкие значения констант скорости гидролиза хитозана, что, однако, согласуется с повышенной устойчивостью к кислотному гидролизу низкомолекулярного аналога хитозана — 2-амино-2-дезокси-β-метил-D-глюкопиранозиду по сравнению с соответствующим ему нейтральным глюкозидом [16].

Для выбора условий, при которых кислотный гидролиз хитозана происходил бы достаточно быстро, было изучено влияние концентрации кислоты на скорость изменения  $[\eta]$  и ММ полимера. При этом гидролиз полимера проводили в соляной кислоте различной молярности, и в отличие от описанных экспериментов не ампульным методом, а в токе аргона.

На рис. 3 представлены кривые изменения  $[\eta]/[\eta]_0$  во времени при различных концентрациях кислоты и полимера. Видно, что при повышении концентрации кислоты степень падения  $[\eta]$  хитозана закономерно

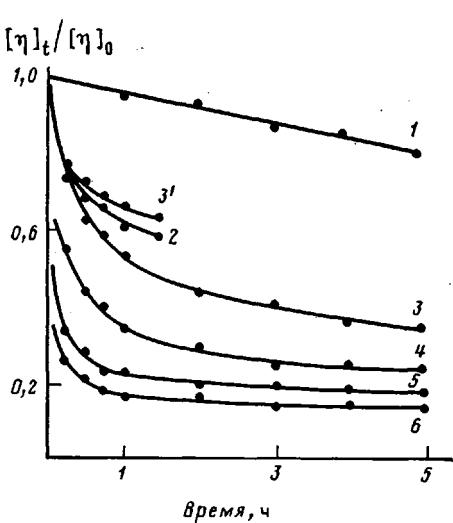


Рис. 3

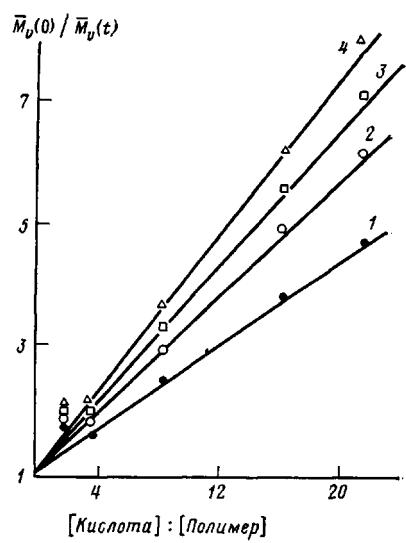


Рис. 4

Рис. 3. Кривые изменения  $[\eta]_t / [\eta]_0$  в процессе гидролиза хитозана с  $[\eta]_0 = 3,0$  дл/г (в 2%  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) при  $100^\circ$  и мольном соотношении [кислота] : [полимер]  $> 3$  в воде (1) и в присутствии 0,1 (2); 0,2 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) и 1,3 моль/л HCl (6) и при соотношении [кислота] : [полимер] = 1 в 0,2 моль/л HCl (3')

Рис. 4. Зависимость изменения ММ хитозана при  $100^\circ$  от относительного изменения мольной концентрации катализатора гидролиза при продолжительности реакции 15 (1), 30 (2), 45 (3) и 60 мин (4)

увеличивается, однако при фиксированном значении концентрации кислоты  $[\eta]_t / [\eta]_0$  зависит также и от концентрации полимера в растворе (кривые 3 и 3'). Следует указать и на тот факт, что в отсутствие кислоты, т. е. при проведении гидролиза в воде ( $\text{pH } 7$ ), несмотря на гетерогенные условия реакции также наблюдается небольшое снижение  $[\eta]$  хитозана. По-видимому, при рассмотрении кислотного катализа хитозана следует иметь в виду одновременное протекание также и некаталитического процесса.

Исследование начального периода процесса гидролиза хитозана показало (рис. 4), что зависимость между  $M_w(0) / M_w(t)$  и относительным содержанием катализатора (кислоты) носит линейный характер, начиная лишь с мольного соотношения [кислота] : [полимер]  $\geq 3$ . Отклонение от линейности при относительно низких концентрациях кислоты, вероятно, обусловлено непропорциональным изменением исходной концентрации кислоты, не связанный аминогруппами полимера. При этом, как свидетельствуют данные кондуктометрического титрования, концентрация свободной кислоты в процессе гидролиза сохраняется практически неизменной как при избытке кислоты, так и при эквимольном соотношении [кислота] : [полимер]. В данных условиях практически не изменяется также степень деацетилирования хитозана, определяемая по величине «площадки» на кривых титрования.

Из рассмотренных выше данных следует, что при изучении кинетических закономерностей гидролиза хитозана необходимо брать заметный мольный избыток кислоты по отношению к полимеру. Так, было установлено, что на начальных стадиях гидролиза хитозана число разрывов цепи в единицу времени (или скорость гидролиза) практически постоянно (рис. 5) в довольно широком интервале соотношения [кислота] : [полимер] = 4–80. На более поздних стадиях процесса кинетические кривые изменения степени гидролиза имеют запределяющийся характер (рис. 6). Различные уровни запределяния обусловлены, видимо, потерей некоторой части низкомолекулярной фракции при выделении полимера осаждением после гидролиза.

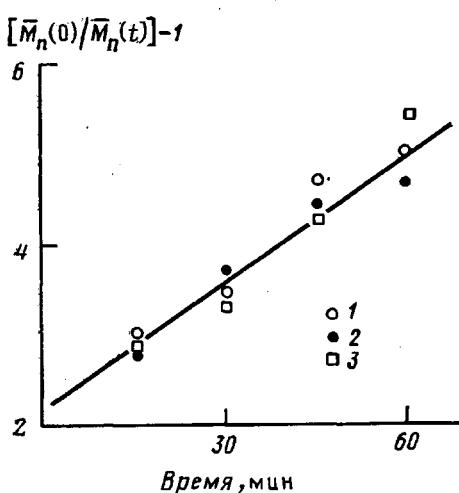


Рис. 5

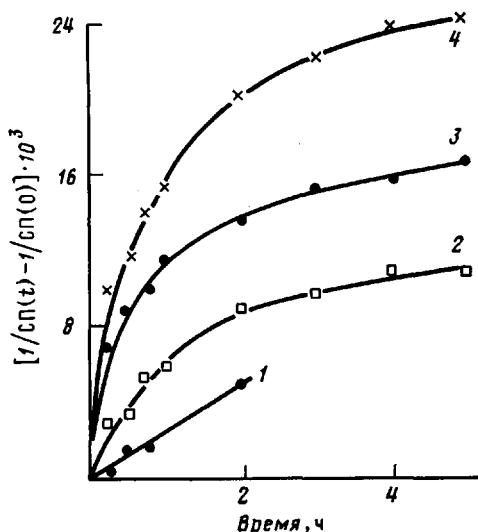


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые нарастания числа разрывов при гидролизе хитозана в растворе 1 моль/л HCl при соотношении [кислота]:[полимер]=4 (1); 16,7 (2) и 83 (3) при 100°

Рис. 6. Кинетические кривые изменения степени гидролиза хитозана при  $[HCl]=0,2$  (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 1,3 моль/л (4)

С целью уточнения этого предположения для аппроксимации полученных кинетических кривых было выбрано уравнение, описывающее кинетику деструкции полимеров с учетом улетучивающихся при этом фрагментов различной длины [17]:

$$1/P_n(t) - 1/P_n(0) = 1 - \exp(-k_{\text{аф}}t) / [1 + L(1 - \exp(-k_{\text{аф}}t))], \quad (4)$$

где  $P_n(0)$  и  $P_n(t)$  — исходная и текущая среднечисленные степени полимеризации хитозана соответственно;  $k_{\text{аф}}$  — константа скорости;  $L$  — предельная длина улетучивающихся частиц, или, в нашем случае, не осаждаемых фрагментов полимера.

Для различных концентраций используемой кислоты в реакции гидролиза методом итераций на ЭВМ были рассчитаны  $k_{\text{аф}}$  и  $L$  фрагментов хитозана, не осаждаемых в принятых нами условиях выделения гидролизованного полимера. Ниже приведены кинетические параметры гидролиза хитозана при 100° для различных концентраций соляной кислоты.

$[HCl]$ , моль/л	0,2	0,5	1,0	1,3
$k_{\text{аф}} \cdot 10^6$ , $\text{с}^{-1}$	0,74±0,20	2,83±0,13	8,10±0,54	10,47±0,45
$L$	—	69±2	53±1,5	35±1,5

С повышением концентрации кислоты размеры неосаждаемых фрагментов хитозана, как и следовало ожидать, уменьшаются и соответствуют среднечисленной ММ при концентрации HCl 0,5 моль/л  $\sim 6000$ , а при HCl 1,3 моль/л  $\sim 3000$  ( $M_n = (L/2) M_0$ ,  $M_0 = 165$ ).

Из полученных результатов также следует важный вывод о том, что кинетика гидролиза хитозана удовлетворительно описывается в рамках механизма А-1, при котором [18]

$$\lg k_{\text{аф}} = a + b H_0, \quad (5)$$

где  $H_0$  — функция кислотности,  $b$  — тангенс угла наклона, равный единице.

Действительно, в данном случае зависимость  $\lg k_{\text{аф}}$  от  $H_0$  имеет линейный характер с  $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$ , что согласно механизму А-1, свидетельствует о протекании гидролиза через протонирование гликозидного кислорода с последующим распадом образующегося промежуточного оксониевого иона по мономолекулярному закону [19].

При рассмотрении механизма кислотного гидролиза хитозана с учетом электростатического отталкивания ионов гидроксония  $H_3O^+$  положи-

тельно заряженными аминогруппами полимера следовало предположить и то, что гидролиз может происходить по бимолекулярному механизму через протонирование кислорода цикла. Однако характерной для такого механизма линейной зависимости в координатах  $\lg k_{\text{эфф}}/a_{\text{H}_2\text{O}} - \lg c_{\text{H}^+}$  ( $c_{\text{H}^+}$  — концентрация ионов  $\text{H}^+$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды) с  $\operatorname{tg} \alpha = 1$  нам получить не удалось ( $c_{\text{H}^+}$  выражали в г-ион/л несвязанной  $\text{HCl}$ , найденной по данным кондуктометрического титрования).

Таким образом, несмотря на экранирующий эффект аминогрупп хитозана полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют рассматривать гидролиз данного аминополисахарида в рамках механизма А-1. При этом следует отметить заметное замедляющее влияние аминогрупп хитозана на скорость кислотного гидролиза. Полученная нами константа скорости гидролиза для хитозана ( $2,83 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{s}^{-1}$  в растворе 0,5 моль/л  $\text{HCl}$  при  $100^\circ$ ) достаточно близка к таковой в случае его низкомолекулярного аналога ( $6,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{s}^{-1}$  в растворе 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $93^\circ$ ) и в то же время заметно ниже константы скорости для родонаучального нейтрального гликозида ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{s}^{-1}$ , условия те же) [16]. О повышенной устойчивости хитозана к кислотному гидролизу свидетельствует и то, что константа скорости гомогенного гидролиза нейтрального декстрана ( $k_{\text{эфф}} = 6,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{s}^{-1}$  в растворе 0,12 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $80^\circ$ ) [20] по крайней мере на порядок выше, чем для гидролиза хитозана ( $k_{\text{эфф}} = 3,1 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{s}^{-1}$  в растворе 0,2 моль/л  $\text{HCl}$  при  $85^\circ$ ).

#### • ЛИТЕРАТУРА

1. Muzzarelli R. A. A. // Chitin. L. 1977. P. 309.
2. Кочергин П. М., Соколова Л. В., Авраменко Л. Г., Кравченко А. Н. Синтетические антикоагулянты. М. 1982. 23 с.
3. Свиридов А. Ф., Чижов О. С. // Биоорган. химия. 1976. Т. 2. № 3. С. 315.
4. Wolfson M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 12. P. 5797.
5. Гамзазаде А. И., Скляр А. М., Рогожин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1179.
6. Wu A. C., Boug W. A., Conrad E. C. // J. Chromatogr. 1976. V. 128. № 1. P. 87.
7. Членов М. А., Титова Е. В., Кудряшов Л. И., Решетов А. С. // Хим.-фарм. журн. 1985. Т. 19. № 7. С. 876.
8. Скляр А. М., Гамзазаде А. И., Роговина Л. З., Титкова Л. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1396.
9. Гамзазаде А. И., Шлинак В. М., Скляр А. М., Штыковка Э. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В. // Acta Polymérica. 1985. V. 36. № 8. Р. 420.
10. Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
11. Sharples A., Major H. M. // J. Polymer Sci. 1958. V. 15. № 2. P. 263.
12. Vink H. // Makromolek. Chem. 1963. B. 67. № 25/27. S. 105.
13. Peniston Q. P., Johnson E. L. Pat. 3922260 USA.
14. Sannan T., Kurita K., Iwakura Y. // Polymer J. 1977. V. 9. № 6. P. 649.
15. Meyer K. H., Wehrli H. // Helv. Chim. Acta. 1937. V. 20. № 3. P. 353.
16. Onodera K., Komano T. // Agric. Biol. Chem. 1961. V. 25. № 3. P. 932.
17. Wall L. A., Madorsky S. L., Brown D. W., Straus S., Simha R. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 13. P. 3430.
18. Timell T. E. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. № 6. P. 1456.
19. Халтуринский Н. А., Мусеев Ю. В., Винник М. И., Заиков Г. Е. // Докл. АН ССР. 1971. Т. 198. № 1. С. 149.
20. Basedov A. M., Ebert K., Ederer H. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 774.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН ССР

Поступила в редакцию  
2.X 1986

#### PARTIAL ACIDIC HYDROLYSIS OF CHITOZANE

Rogozhin S. V., Gamzazade A. I., Chlenov M. A., Leonova Ye. Yu.,  
Sklyar A. M., Dotdaev S. Kh.

#### Summary

Kinetic regularities of statistical acidic hydrolysis of chitozane have been studied and the effective rate constants and activation energy of this process have been calculated. In homogeneous conditions under study the polymer-homologues having number-average MM being equal to 6000 and more are shown to be formed. The regularities of splitting of glycoside bonds of chitozane are described in the framework of monomolecular A-1 mechanism of hydrolysis.