

ствует и как тушитель возбужденных хромофоров (Б), что согласуется с данными работы [6]. Таким образом, ацетилацетонаты некоторых переходных металлов в значительной мере влияют на процессы фотодеструкции, проходящие в ПУ под влиянием УФ-облучения. Характер ингибиции процессов фотодеструкции определяется как структурой гидразидного фрагмента макроцепи, так и главным образом природой центрального атома ацетилацетонатов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muta I.* // Кобунси. 1983. Т. 33, № 1. С. 54.
2. *Сэгути Т.* // Коре дзайре. 1984. Т. 32, № 6. С. 71.
3. *Рэнби Б., Рабек Л.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 675 с.
4. *Allen N. S., Chirinos-Padron A.* // Polymer Degrad. and Stability. 1983. V. 5. № 2. P. 105.
5. *Kaneko M., Tsuchida E.* // J. Polymer Sci. Macromol. Revs. 1981. V. 16. № 2. P. 397.
6. *Timm Th.* // Kautch., Gummi, Kunststof. 1984. В. 37. № 12. S. 1021.
7. *Веселов В. Я., Савельев Ю. В., Греков А. П., Коряков С. Г.* // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 5. С. 542.
8. *Charles R. G., Pawlikowski M. A.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 4. P. 440.
9. *Broido A. A.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 10. P. 1761.
10. *Замараев К. И.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 36.
11. *Керча Ю. Б.* Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
12. *Шляпников Ю. А.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105.
13. *Osawa Z., Aiwa M.* // Polymer Photochem. 1982. V. 2. № 6. P. 447.
14. *Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Харитон М. Ш.* // Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969. С. 24.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.07.89

УДК 541.64:547.458

© 1990 г. Д. Ю. Гладышев, М. Р. Базт, Г. А. Вихорева,
Л. С. Гальбрайх, А. М. Овсепян, Е. Э. Лавут, В. П. Панов

СТРОЕНИЕ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ХИТОЗАНА

Изучено строение и фракционный состав неизбирательно N- и O-замещенного карбоксиметилового эфира хитозана. Химически однородные фракции, различающиеся по величине характеристической вязкости растворов, получены с использованием предварительного гидролиза и алкоголиза исходного хитозана и дробным осаждением в системе водно-солевой раствор полимера – органический растворитель.

Карбоксиметиловый эфир хитозана (КМХ) синтезировали алкилированием хитозанаmonoхлоруксусной кислотой в присутствии едкого натра в среде изопропанола [1]. С целью получения низкомолекулярных препаратов, предназначенных для использования в медицине, проводили предварительный гидролиз и алкоголиз исходного хитозана растворами 1,0 м. HCl в воде и изопропаноле соответственно при 75° в течение 2 ч. По данным вискосиметрии (использовано соотношение Марка – Куна – Хаувинка [2]) в указанных условиях гидролиза наблюдается снижение ММ хитозана с $3,4 \cdot 10^5$ до $(6-7) \cdot 10^4$, а при алкоголизе – $(2-3) \cdot 10^4$, т. е. алкоголиз цепей хитозана, как и целлюлозы [3], протекает с большей скоростью (константы скорости равны $7 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ соответственно). Алкоголиз (как способ снижения ММ хитозана) дает дополнительное преимущество перед карбоксиметилированием в среде органического растворителя, так как исключает необходимость обезвоживания хитозана путем сушки или инклюдирования изопропанолом.

Синтезированные образцы КМХ в отличие от описанных в работах [4, 5] являются неизбирательно O- и N-замещенными производными хитозана. Степени замещения (СЗ) по аминогруппам, рассчитанные по уменьшению содержания первичного азота, составляют 0,15–0,40 в препаратах с суммарными СЗ по карбоксиметильным группам, равными 0,6–1,1 соответственно, т. е. синтезированные образцы являются преимущественно O-замещенными.

Электростатическое взаимодействие заряженных карбоксильных и аминогрупп в интервале pH=2,5–6,5, где существенно перекрываются

области их ионизации, приводит к образованию внутренней соли полiamфолита (КМХ-ВС), что косвенно подтверждается данными ИК-спектроскопии и уменьшением вязкости растворов КМХ, свидетельствующем о конформационных превращениях макромолекул [6]. Близкое пространственное расположение карбоксиметильных групп у С-6 и аминогрупп у С-2 соседнего элементарного звена является предпосылкой образования в КМХ структур с межзвенными, очевидно, наиболее прочными солевыми связями. На основании сделанного предположения методом потенциометрического титрования растворов КМХ с низкой ионной силой были определены аминогруппы, включенные в эти солевые связи, и приблизительно оценено содержание карбоксиметильных заместителей у С-6. Рассчитанные таким образом степени замещения по С-6 составили 0,45 и 0,55 при суммарных СЗ 0,6 и 1,1 соответственно.

Ниже приведены величины хим. сдвигов в спектре ЯМР ^{13}C 4%-ного раствора КМХ в D_2O . СЗ=0,6; рD~11. Спектры регистрировали на спектрометре WP-80DS с рабочей частотой 20,115 МГц при 40°.

Ядро	OCH_2COO^- , $\text{NCH}_2\overset{*}{\text{COO}}^-$	NHCOCH ₃	C-1	C-4	C-3, C-5	C*-6, OCH_2COO^-
δ, м.д.	180,5 179,0	175,6	103,9	79,7	76,3 75,6	74,6 71,7
Ядро	C*-2	C-6	C-2	NH ₂ COO ⁻	NHCOCH ₃	
δ м.д.	64,3	61,7	57,9	51,3	23,6	

Звездочкой обозначено наличие заместителя у атома С. Сигналы, для которых однозначное отнесение невозможно, приведены в одной графе.

Отнесение сигналов дано на основе литературных данных о спектрах ЯМР ^{13}C хитозана [7] и о влиянии карбоксиметильных заместителей на хим. сдвиги атомов углерода в карбоксиметилцеллюзозе [8, 9], а также с учетом характера мультиплетов в спектре образца КМХ, полученном без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. Замена группы OH на группу OCH_2COONa сопровождается сильно полным сдвигом на 8–9 м. д. сигнала соответствующего атома углерода. Вследствие значительного перекрывания сигналов, особенно в области резонанса ядер углерода С-6, и отсутствия данных о величине эффекта Оверхаузера для различных атомов, количественное определение СЗ методом ЯМР ^{13}C затруднительно. По ориентировочной оценке, в указанном образце КМХ

Характеристика фракций в форме КМХ-ВС, полученных при фракционировании в системе ацетон – водносолевой раствор

Фракция, №	Выход, % от исходного	[η], дЛ/г	Содержание								
			COOH	C3	N _{общее}	N _{NH₂}	N [*] ацетильный	COOH	N _{общее}	N _{NH₂}	N [*] ацетильный
			определен	расчет							
1	13	5,5	17,5	0,86	5,6	2,3	1,6	17,51	5,72	4,48	1,52
2	38	4,6	17,1	0,83	5,5	2,6	1,5	17,02	5,74	4,21	1,53
3	18	3,6	15,8	0,75	5,8	2,7	1,7	15,74	5,88	4,31	1,57
4	14	1,9	12,9	0,59	6,0	3,0	1,3	12,90	6,13	4,50	1,64
5	2	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–

* Определено методом ИК-спектрофотометрии в растворе D_2O ; приняты мольные коэффициенты интегральной интенсивности полос валентных колебаний C=O и амид-I N-ацильных групп, равными 27 000 и 43 000 л/моль·см² соответственно [10].

** Рассчитано с учетом содержания в исходном хитозане и в КМХ 90% азотсодержащих звеньев, в том числе 24% — с группами NHCOCH₃, а также при условии отсутствия карбоксиметилирования по аминогруппам.

замещено около половины групп OH при C-6, замещение в аминогруппах при C-2 составляет 20–30%, а замещение по C-3 углеродным атомам практически отсутствует. Данные ЯМР ^{13}C о характере распределения заместителей в звеньях КМХ подтверждают вывод о том, что синтезированные препараты являются неизбирательно замещенными производными хитозана с преимущественным расположением карбоксиметильных групп у C-6 углеродных атомов.

С целью оценки физической и химической неоднородности синтезированных образцов КМХ проведено фракционирование¹ КМХ со степенью замещения по карбоксиметильным группам, равной 0,8, методом дробного осаждения в системе водносолевой раствор КМХ – ацетон с pH 9–10 и ионной силой $0,3 \pm 0,1$ моль. Для выделенных фракций полиамфолита определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов в буфере с pH 9,7 и ионной силой 0,3 моль, а также содержание карбоксильных групп и азота. Полученные результаты, приведенные в таблице, указывают на возможность разделения КМХ на фракции, различающиеся главным образом по величине $[\eta]$, при этом основную долю (50%) составляют фракции с $[\eta] = 5,0 \pm 0,5$ дл/г.

Последующее фракционирование переосаждением основной фракции с $[\eta] = 5,0$ дл/г путем варьирования pH водного раствора в интервале 6,2–3,5 показало, что выделенные фракции при малом отличии $[\eta]$ (4,7–5,2 дл/г) также незначительно (в пределах 10%) различаются и по содержанию групп COOH; этот показатель закономерно увеличивается с понижением pH осаждения фракции. Таким образом, исследованные образцы КМХ являются относительно химически однородными, но они дисперсны по величине $[\eta]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Д. Ю., Вихорева Г. А., Гальбрейх Л. С., Иванникова Л. Б., Ротенберг И. М. А. с. 1520067 СССР // Б. И. 1989. № 41.
2. Рогожин С. В., Гамзазаде А. И., Членов М. А., Леонова Е. Ю., Склар А. М., Догдаков С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 610.
3. Целлюлоза и ее производные. Т. 2./Под ред. Байклза Н., Сегала Л./Пер. с англ. М., 1974. 500 с.
4. Muzzarelli R. A. A., Tanfani T., Emanuelli M. // Carbohydr. Res. 1982. V. 108. P. 199.
5. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Данилов С. Н. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 13. № 12. С. 2752.
6. Вихорева Г. А., Гальбрейх Л. С., Овсепян А. М., Панов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1003.
7. Domard A., Gey C., Rinaudo M., Terrasain C. // Intern. J. Biol. Macromolecules. 1987. V. 9. № 4. P. 233.
8. Kamido K., Okajima K., Kowsaka K., Matsui T., Nomura S., Hikichi K. // Polymer J. 1985. V. 17. № 8. P. 909.
9. Chaudhuri S. N. K., Gounden K. G., Srinivasan G., Ekkundi V. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 1. P. 337.
10. Овсепян А. М., Кобяков В. В., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1979. Т. 13. № 9. С. 109.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
27.07.89

¹ Выполнено при участии М. В. Кожушки.