

Двенадцатый Международный Конгресс молодых ученых по химии
и химической технологии «МКХТ-2016»
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

**«Модифицирование структуры хитозана аллильными
заместителями: твердофазный синтез, исследование
структуры и свойств»**

*Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов
Кафедра химической технологии пластических масс*

Руководители:

д.х.н., зав. каф. хим. техн. пласт. масс

Киреев В.В.

д.х.н., вед. науч. сотр. ИСПМ РАН

Акопова Т.А.

Выполнил:

магистрант 2 курса группы МП-21

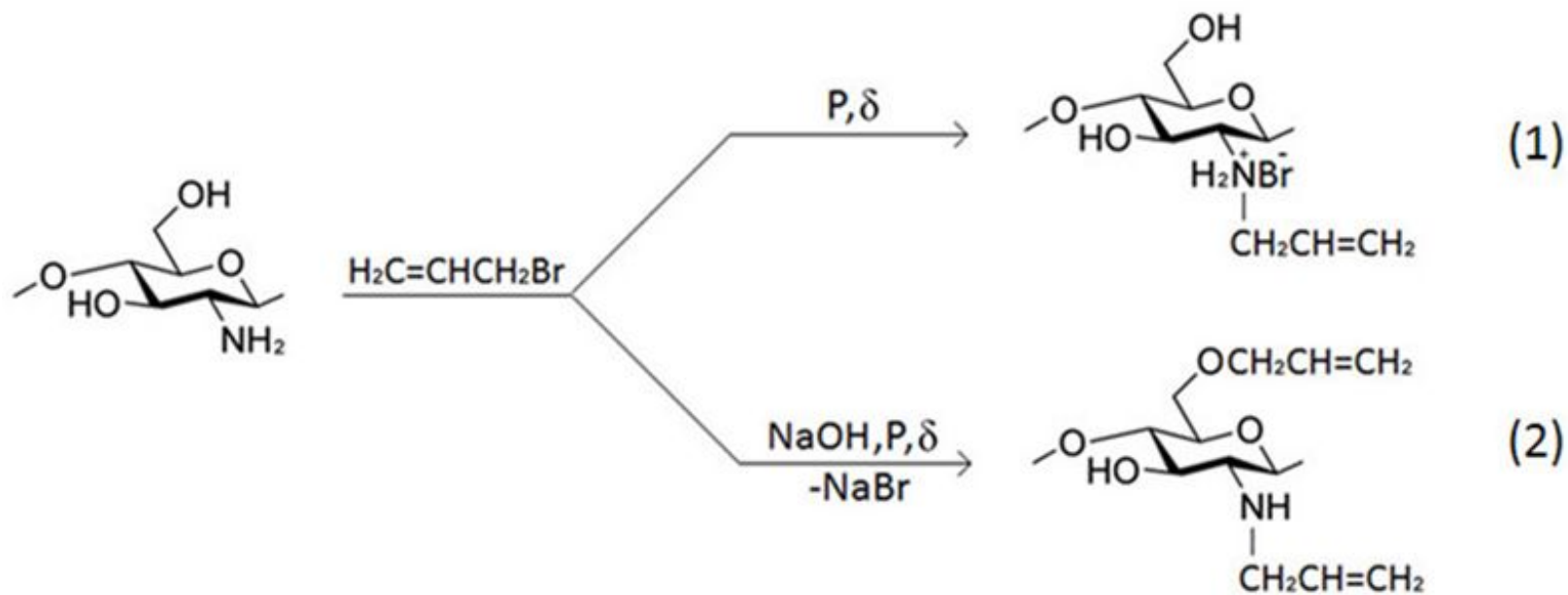
Хавпачев М.А.

Москва 2016

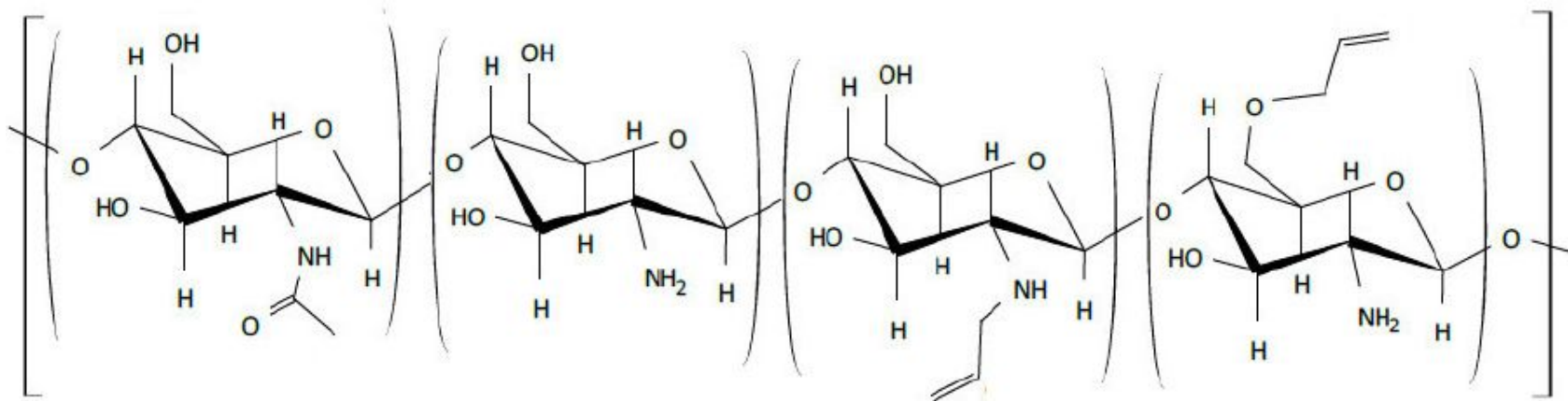
Цель работы: выявление закономерностей твердофазного синтеза аллилзамещенных производных хитозана и изучение их структуры и свойств.

Объект исследования: хитозан и его ненасыщенные производные (аллилхитозан с различной степенью замещения функциональных групп хитозана аллильными заместителями, полученный методом твердофазного синтеза).

Методы исследования: ЯМР-спектроскопия; метод динамического светорассеяния.



Температура обработки реакционных смесей в экструдере : -5°C



СОСТАВ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И СТЕПЕНЬ ЗАМЕЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ХИТОЗАНА



Образец, №	Мольное соотношение Хитозан : АБ : NaOH	Суммарная СЗ на 100 звеньев полимера	Соотношение N- и O-замещенных групп
1	1 : 0.5 : 0	10	-
2	1 : 0.5 : 2	4.5	1 : 2
3	1 : 1 : 2	17	1 : 1.8
4	1 : 1.5 : 2	21	1 : 1.7
5	1 : 2 : 2	50	1 : 1.5

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ АРТ регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 300 с рабочей частотой для ^1H 300 МГц в растворах D_2O с добавлением HCl при температуре 90°C .

I – $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underline{\text{H}}-\text{CH}_2-\text{O}-$
и $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underline{\text{H}}-\text{CH}_2-\text{NR}-$
(суммарный сигнал)

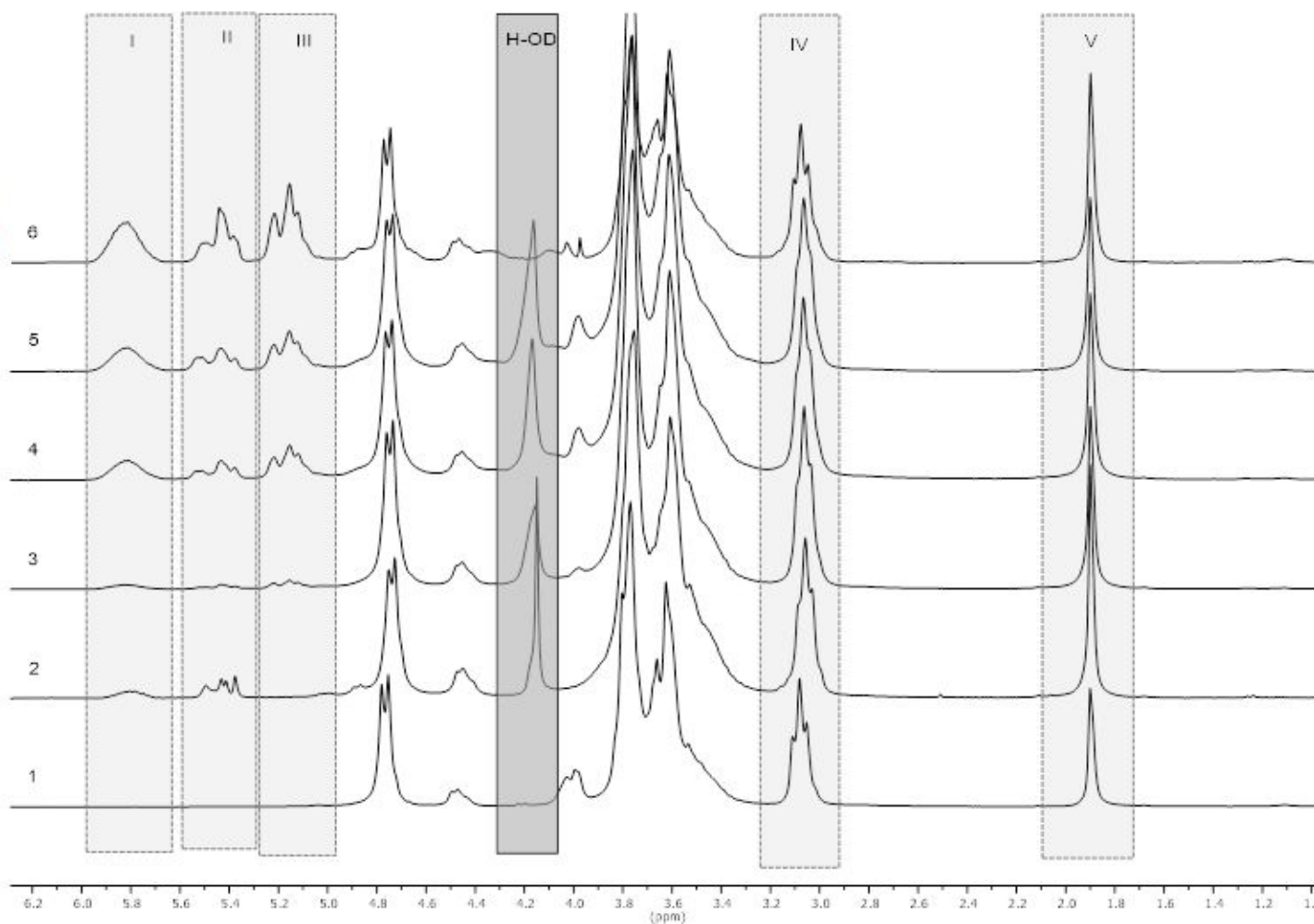
II – $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NR}-$

III – $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$

IV – $>\underline{\text{C}}\text{H}-\text{NH}_2$

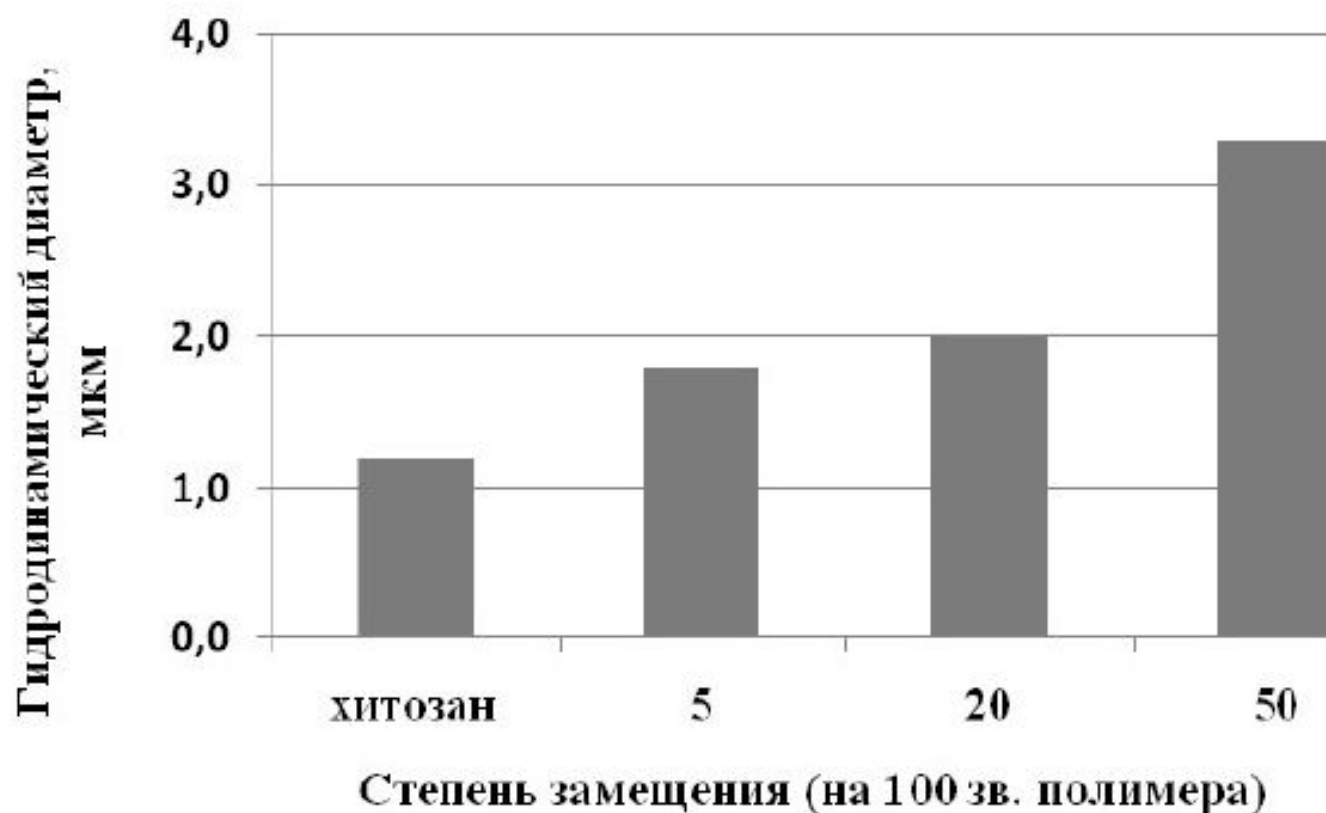
V – $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{CONH}-$

Исходный хитозан
CA = 0.15



СИНТЕЗ АЛЛИЛХИТОЗАНА В СРЕДЕ ИПС (70 °С) (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)

Мольное соотношение Хитозан : АБ : NaOH	Суммарная СЗ на 100 звеньев полимера (ИПС/твердофазный синтез)	Относительное кол-во прореагировавшего АБ (ИПС/твердофазный синтез), %
1 : 0.5 : 0.75	7.7	15
1 : 2 : 3	22 / 50	11 / 25
1 : 5 : 5.5	84	17



Зависимость гидродинамического диаметра от степени замещения функциональных групп хитозана ($MW = 80\ 000$) аллильными фрагментами.

Концентрация растворов $0,02\ \text{г/дм}^3$.

Структуры, полученные на установке лазерной микростереолитографии ИПЛИТ РАН

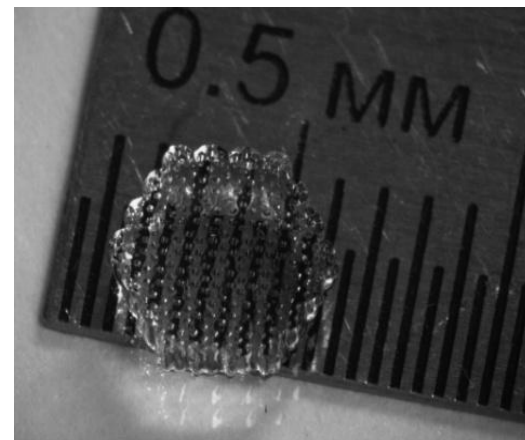
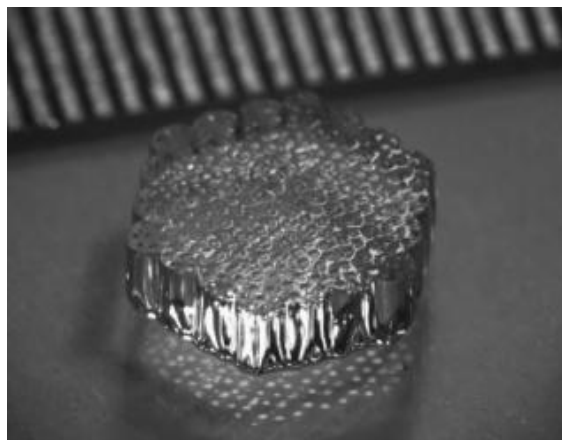
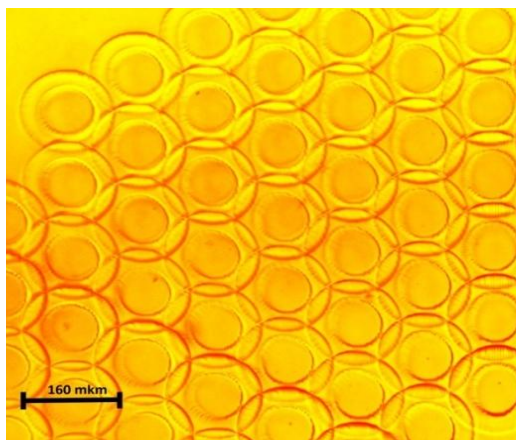


Рисунок – Микрофотографии структур и массивов, полученных при 2-х фотонной полимеризации аллилхитозана. Формировали полые цилиндры с внешним диаметром 160 мкм, внутренним диаметром 80 мкм и высотой 80 мкм

- Структурирование проводили при воздействии лазерного источника ТЕМА-1053/100 (Авеста-Проект, Россия) с использованием второй гармоники фемтосекундного лазера (80 фс, 69.7 МГц, 1050 нм) и объектива микроскопа Epiplan 20× (Zeiss, Oberkochen, Germany).
- Полученные структуры отмывали от остатков несшитого материала последовательной циклической обработкой дистиллированной водой, 2%-ной уксусной кислотой и водным аммиаком.

Выводы

- Реакция аллилирования хитозана в условиях твердофазного синтеза подчиняется общим закономерностям реакций алкилирования полисахаридов с помощью галоидных алкилов: протекает в соответствии с механизмом SN_2 нуклеофильного замещения, согласуясь с различием в нуклеофильности функциональных групп полимера в условиях каталитической и некаталитической реакции; зависит от соотношения реагентов и приводит к образованию аллилзамещенных производных хитозана с более высоким выходом по сравнению с аналогичным процессом в среде органического растворителя.
- Механическая активация твердых реакционных смесей позволяет существенно снизить расход реагентов, продолжительность и температуру процесса.
- Материалы на основе синтезированных непредельных производных хитозана пригодны для использования в качестве матриц-носителей клеток в тканевой инженерии.



**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ**