

DOI: 10.15643/swipc-2024-5

Модификация хитозана с помощью двухкомпонентной системы $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$

В. Р. Ахметова*, Е. Б. Рахимова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141

*E-mail: vnirara@mail.ru

Реакцией мультикомпонентной циклоконденсации хитозана с формальдегидом и сероводородом разработан способ получения S-содержащего биополимера, обладающего комплексобразующей активностью к ионам благородных металлов.

Ключевые слова: хитозан, формальдегид, сероводород, циклотиметилирование, *O,S,N*-гетероциклы, комплексобразующая активность, палладий, платина

Производные хитозана являются перспективными полисахаридными материалами для создания ионообменных мембран, применяемых при ультрафильтрации и диализе, а их комплексобразующая способность может использоваться для селективного извлечения металлов [1, 2]. Производные хитозана обладают антибактериальной [3] и фунгицидной активностью [4, 5], используются в качестве биосовместимых материалов [6], хиральных матриц для создания металлокомплексных катализаторов [7].

Химическая модификация хитозана может осуществляться как по первичной аминогруппе полисахарида с получением исключительно *M*-производных хитозана [8–10], так и по гидроксильным группам полимера [11].

Следует отметить, что в зависимости от степени разбавления полимера реакция может протекать по двум направлениям: по пути внутримолекулярной циклизации и межмолекулярной сшивки. Так, ранее [4] нами было показано, что тиометилирование хитозана (**1**) с формальдегидом и сероводородом в условиях сильного разбавления (1 % полимера в растворе) приводит к продукту (**2**), содержащему 1-окса-6-тиа-4,8-диазациклоундекановый фрагмент вследствие внутримолекулярной циклизации по двум соседним первичным аминогруппам полимера (схема 1).

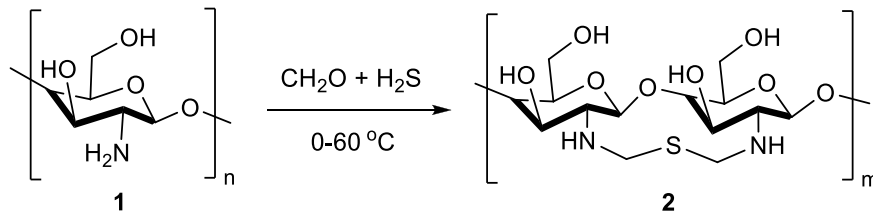


Схема 1. Тиометилирование хитозана по пути внутримолекулярной циклизации

Отметим, что модифицированный хитозан (**2**) хорошо растворяется в воде и обладает ростостимулирующей и фунгицидной активностью в отношении пшеницы при обработке растительного объекта водным раствором в концентрации 0.01 % [5].

В данной работе мы осуществили химическую модификацию хитозана при 10 %-ной концентрации полимера в растворе с использованием тиометилирующего реагента «CH₂O-H₂S» с целью создания новых материалов, перспективных в качестве нерастворимых в воде сорбентов ионов благородных металлов. В работе был использован хитозан фирмы «Ascros» с молекулярно-массовым распределением 100000-300000. Тиометилирование 1 г хитозана (**1**) с формальдегидом и сероводородом в соотношении исходных реагентов 1:6:4 в интервале температур 0–60 °C приводит к малорастворимому продукту (**3**). Очевидно, происходит сшивка макромолекул полимера метиленсульфидными звеньями, и реакция протекает как по аминогруппе, так и по гидроксильным группам полисахарида (схема 2). Присоединение меркаптометиленовой группы идет по гидроксильной группе при С-6 атоме углерода глюкопиранозного фрагмента. Доказательством служит полоса поглощения при 2166 см⁻¹ в ИК-спектре продукта, которая характерна для валентных колебаний связи S-H. Структура продукта (**3**) хорошо согласуется с данными элементного анализа. Модифицированный хитозан (**3**) был осажден из реакционной массы обработкой этанолом с добавлением концентрированного раствора NaCl для коагуляции полимера. Осажденный биополимер центрифугировали и трехкратно промывали спиртом. В зависимости от температуры реакции получили 1.26–1.38 г серосодержащего производного хитозана (**3**).

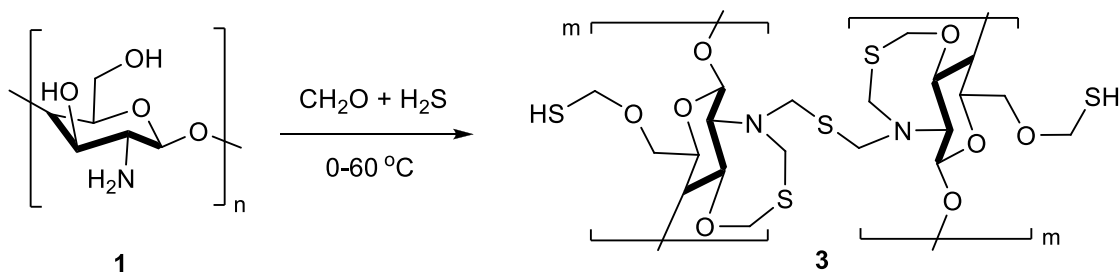


Схема 2. Тиометилирование хитозана по пути межмолекулярной сшивки

Для серосодержащего производного хитозана (3) были изучены¹ сорбционные свойства [12] по извлечению ионов Pd(II) и Pt(IV) из солянокислых растворов. В таблице 1 представлена зависимость коэффициентов распределения (K_d) и степени извлечения (R) ионов Pd(II) и Pt(IV) образцом (3) от кислотности исходного раствора при концентрации $[K_2PdCl_4]_0=0.0237$ М, $[H_2PtCl_6]_0=0.0185$ М и соотношении твердое : жидкость=1:300, $\tau=24$ ч. Установлено, что наиболее эффективно сорбент извлекает Pt(IV) из слабокислых растворов. С увеличением кислотности водной фазы до 5 М HCl емкость сорбента по Pt(IV) и коэффициенты распределения ионов металла монотонно уменьшаются. В области <2М HCl Pt(IV) извлекается хуже Pd(II), а при более высокой кислотности водной фазы – лучше Pd(II). Максимальная величина $E_{Pt}=4.60$ ммоль/г, полученная в эксперименте при кислотности раствора 0.024 М HCl, превышает предельную сорбционную емкость сшитых хитозанов по Pt(IV) в 2.6-3 раза. В области концентраций ≤ 3 М HCl емкость сорбента по Pt(IV) выше предельной емкости сшитых хитозанов. Следовательно, серосодержащий производный хитозана (3) может быть рекомендован для эффективного извлечения Pt(IV) из растворов ≤ 3 М HCl.

Таблица 1. Зависимость коэффициентов распределения и степени извлечения Pd(II) и Pt(IV) образцом (3).

C_{HCl} , М	Pd(II)		Pt(IV)	
	K_d , мл/г	R, %	K_d , мл/г	R, %
pH~4	334	52.7		
0.024			1555	83.8
0.1	2675	89.9	735	71.0
0.5	2218	88.1	502	62.6
1.0	1436	82.7	361	54.6
2.0	158	34.5	241	44.5
3.0	39	11.5	221	42.5
4.0	32	9.6	82	21.5
5.0	21	6.4	106	26.0

Таким образом, тиометилирование хитозана с формальдегидом и сероводородом позволяет получить серосодержащий биополимер, представляющий интерес как эффективный комплексообразователь по отношению к ионам платины и палладия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079).

¹ Авторы выражают благодарность Анпиловой Г.Р. за изучение сорбционных свойств производного хитозана (3).

Литература

1. Zelenetskii A.N., Prut E.V. Chemical modification and blending of polymers in an extruder reactor // *Russian Chemical Reviews*. 2001. V. 70, Is. 1. P. 65–79.
2. Sakaguchi T., Hirokoshi T., Nakajima A. Adsorption of Uranium by Chitin Phosphate and Chitosan Phosphate // *Agricultural and Biological Chemistry*. 1981. V. 45, Is. 10. P. 2191–2195.
3. Kim C.H., Choi J.W., Chun H.J., Choi K.S. Synthesis of chitosan derivatives with quaternary ammonium salt and their antibacterial activity // *Polymer Bulletin*. 1997. V. 38, Is. 4. P. 387–393.
4. Akhmetova V.R., Minnebaev A.B., Rakhimova E.B., Yamaleeva A.A. Synthesis and biological properties of a sulfur-containing cyclic chitosan derivative // *Chemistry of Natural Compounds*. 2014. Vol. 49, No. 6. P. 1114–1116.
5. Джемилев У.М., Рахимова Е.Б., Миннебаев А.Б., Ахметова В.Р., Кунакова Р.В. Способ получения N,S-содержащего полимера на основе хитозана // Патент РФ № 2478651, опубликовано 10.04.2013, Бюл. № 10.
6. Wang X., Ma J., Wang Y., He B. Structural characterization of phosphorylated chitosan and their applications as effective additives of calcium phosphate cements // *Biomaterials*. 2001, V. 22, Is. 16. P. 2247–2255.
7. Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review // *Progress in Polymer Science*. 2005. V. 30, Is. 1. P. 71–109.
8. Kurita K., Mori S., Nishiyama Y., Harata M. N-Alkylation of chitin and some characteristics of the novel derivatives // *Polymer Bulletin*. 2002. V. 48. P. 159–166.
9. Pestov A.V., Bratskaya S.Yu., Slobodyuk A.B., Avramenko V.A., Yatluka Yu.G. Thiocarbamoyl chitosan as a novel sorbent with high sorption capacity and selectivity for the ions of gold(III), platinum(IV), and palladium(II) // *Russian Chemical Bulletin*. 2010. V. 59, Is. 7. P. 1303–1306.
10. Macquarrie D.J., Hardy J.J.E. // *Applications of Functionalized Chitosan in Catalysis* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. V. 44, Is. 23. P. 8499–8520.
11. Zhao X., Lv Z., Xu J., Yu G. Preparation of carboxymethyl sulfochitosans with differentially substituted regions // *Journal of Ocean University of Qingdao*. 2003. V. 2, No. 1. P.69–74.
12. Ахметова В.Р., Миннебаев А.Б., Рахимова Е.Б., Анпилогова Г.Р., Абдуллин М.И. Способ получения нерастворимого в воде серосодержащего биополимера на основе хитозана // Патент РФ № 2520493, опубликовано 27.06.2014, Бюл. № 18.

Modification of chitosan using a two-component CH₂O-H₂S system

V. R. Akhmetova*, E. B. Rakhimova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*E-mail: vnirara@mail.ru

A method for producing S-containing biopolymer with complexing activity to noble metal ions has been developed by the reaction of multicomponent cyclocondensation of chitosan with formaldehyde and hydrogen sulfide.

Keywords: chitosan, formaldehyde, hydrogen sulfide, cyclothiomethylation, *O,S,N*-heterocycles, complexing activity, palladium, platinum