

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA N-(2-FURYLMEYTL)CHITOSAN

Đến Tòa soạn 6-4-2007

NGUYỄN THỊ HUỆ, KHIẾU THỊ TÂM, NGUYỄN THỊ HỒNG ANH

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội

SUMMARY

N-(2-furylmethyl)chitosan was synthesized from chitosan and furfural through two steps. The first one is the reaction between chitosan and furfural to form N-(2-furfuryliden) chitosan, the following one is the reduction of the later by NaBH₄. The structure of the reaction products were confirmed by IR, UV and NMR spectroscopic data. The swelling degree in water, in NaOH 0.1 N solution and the adsorption capacity of N-(2-furylmethyl)chitosan for Cu(II) were studied.

I - MỞ ĐẦU

Phản ứng biến tính chitosan bằng các anđehit béo và benzandehit đã có nhiều công trình công bố [1, 2], tuy vậy với anđehit thơm dị vòng thì còn ít được quan tâm. Trong các anđehit thơm dị vòng từ năm 1995 đã có một số công trình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng N-(piridyl metyl)chitosan và dẫn xuất [3, 4]. Fufural là một anđehit dị vòng thơm khá lý thú nhưng phản ứng biến tính chitosan bằng fufural thì hầu như chưa được nghiên cứu. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu phản ứng tổng hợp và khảo sát một số tính chất của N-(2-furylmetyl) chitosan.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Chitosan dùng trong công trình này được thủy phân từ chitin, tách từ vỏ tôm phế thải [5], bằng dung dịch xút 50% ở 100°C trong 2 giờ. Khối lượng phân tử trung bình M_w được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt trên nhớt kế Ubbelohde và độ đề axetyl hóa DD được xác định bằng phương pháp định lượng phổ hồng ngoại [6].

Chitosan có giá trị $M_w = 340.000$ g/mol; DD = 85%.

- Các hóa chất được sử dụng trong công trình này đều thuộc loại tinh khiết phân tích.

2. Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700 của hãng Shimadzu theo phương pháp ép viên với KBr.

3. Phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR được ghi trên máy AVANCE-500 MHz của hãng Bruker.

4. Khảo sát khả năng hấp phụ Cu(II): Chất khảo sát được ngâm trong dung dịch CuSO₄ trong 24 giờ. Nồng độ Cu(II) được xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hợp N-(2-furylmetyl)chitosan

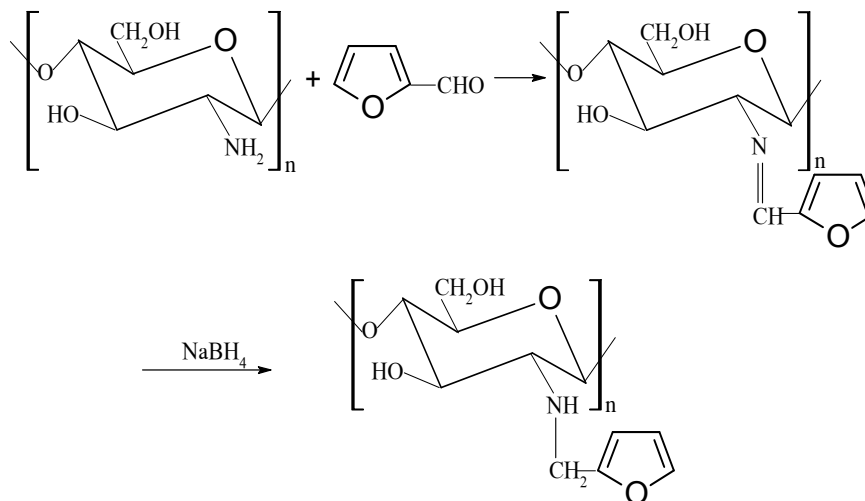
N-(2-furylmetyl)chitosan được tổng hợp từ chitosan và fufural qua hai bước. Đầu tiên chitosan phản ứng với fufural tạo ra hợp chất azometin, N-(2-fufuryliden) chitosan. Tiếp theo hợp chất azometin được khử bằng NaBH₄ để tạo ra N-(2-furylmetyl)chitosan.

a) Tổng hợp N-(2-fufuryliden) chitosan

Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 50°C,

trong 3 giờ với tỉ lệ số mol chitosan/số mol furfural là 1:3 và xúc tác là piperidin [7]. Sản phẩm của phản ứng có màu vàng, tan chậm trong axit axetic 2%.

Cấu trúc của N-(2-fufuryliden) chitosan được khẳng định qua các dữ kiện phổ hồng ngoại. Các vân hấp thụ đặc trưng được trình bày ở bảng 1.



Bảng 1: Một số đặc trưng phổ hồng ngoại của chitosan và N-(2-fufuryliden)chitosan

Chất	$\delta_{\text{NH(amin b1)}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{CH=N}}$, cm^{-1}	ν_{OH} , cm^{-1}	$\nu_{\text{C-O-H}}$, cm^{-1}	$\delta_{\text{=CH Furan}}$, cm^{-1}
Chitosan	1649	-	3485	1024 ^{1/} 1068 ^{2/}	-
N-(2-fufuryliden)chitosan	-	1642	3434	1020 ^{1/} 1070 ^{2/}	758 885

^{1/} = $\nu_{\text{C-O-H}}$ bậc 1

^{2/} = $\nu_{\text{C-O-H}}$ bậc 2

Trên phổ hồng ngoại của N-(2-fufuryliden) chitosan vân hấp thụ ở 1648 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm $-\text{NH}$ của amin bậc một của chitosan được thay bằng đỉnh hấp thụ ở 1642 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm azometin và xuất hiện thêm các vân hấp thụ ở $930, 757 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết $=\text{CH}$ của vòng furan. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được của Alessandro Gandini và các cộng tác viên [8] khi cho β -D-glucosamin hidroclorea phản ứng với furfural.

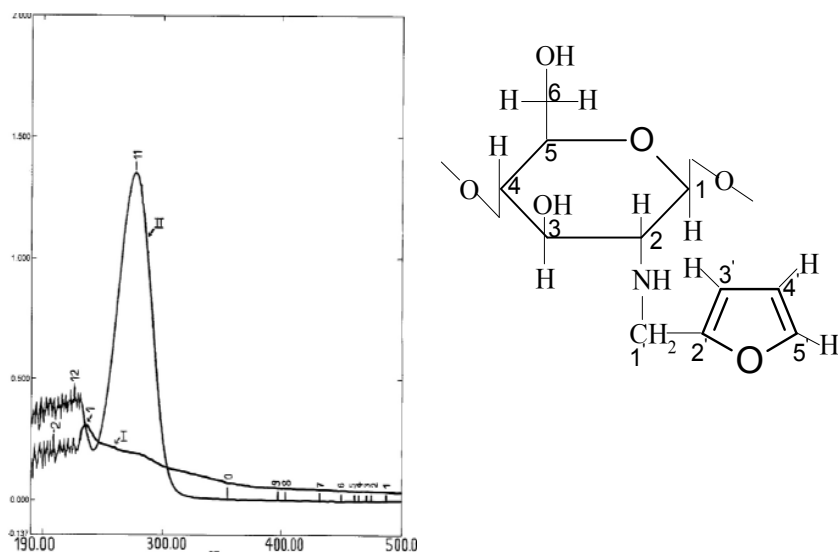
b) Tổng hợp N-(2-furylmetyl) chitosan

Bước tiếp theo N-(2-fufuryliden) chitosan được khử hóa bằng NaBH_4 ở 25°C trong 6 giờ

[7]. Sản phẩm có màu vàng nhạt và tan được trong dung dịch axit axetic. Cấu trúc của sản phẩm được khẳng định qua các dữ kiện phổ hồng ngoại phổ UV và phổ ^1H -, ^{13}C -NMR.

*Trên phổ hồng ngoại, khác với phổ của N-(2-fufuryliden)chitosan, vân hấp thụ ở 1642 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm azometin được thay bằng vân hấp thụ ở 1651 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm amino bậc hai.

*Trên phổ UV, chitosan không hấp thụ trong vùng tử ngoại (190 - 500 nm), trong khi đó N-(2-furylmetyl)chitosan có cực đại hấp thụ ở 277 nm , đặc trưng cho sự có mặt của vòng thơm furan, xem hình 1.



Hình 1: Phổ UV của chitosan (I) và N-(2-furymethyl) chitosan (II)

*Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ ngoài các tín hiệu đặc trưng cho các proton và các nguyên tử C của chitosan, còn xuất hiện thêm các tín hiệu đặc trưng cho các proton và nguyên tử C của vòng thơm furan và nhóm metylen của gốc furyl methyl trong sản phẩm, xem bảng 2.

Bảng 2: Các tín hiệu đặc trưng của gốc furymethyl trong N-(2-furymethyl)chitosan

Vị trí	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$
	δ_{H} , ppm	Số H	δ_{C} , ppm
1'	5,35	2	44,54
2'	-	-	146,03
3'	6,85	1	112,12
4'	6,97	1	113,26
5'	7,93	1	145,00

Bảng 3: Độ trương của chitosan và N-(2-furymethyl)chitosan

Chất	S [%]		
	CH_3COOH 2%	Nước cất	NaOH 0,1N
Chitosan	Tan	107,18	75,48
N-(2-furymethyl)chitosan	Tan	110,69	77,23

Độ chuyển dịch hóa học của các proton và nguyên tử C thu được trên phổ phù hợp với phổ lí thuyết.

2. Khảo sát một số tính chất của N-(2-furymethyl)chitosan

a) Độ trương

Chitosan và N-(2-furymethyl)chitosan đều tan trong dung dịch axit loãng do vậy chúng tôi khảo sát độ trương trong nước cất và trong dung dịch NaOH 0,1 N với thời gian ngâm trương là 6 giờ. Độ trương được tính theo công thức sau:

$$S\% = \frac{W_s - W_o}{W_o} \cdot 100\%$$

Trong đó: S là độ trương [%]; W_s là khối lượng chất sau khi ngâm [g]; W_o là khối lượng chất ban đầu [g].

Kết quả được trình bày ở bảng 3.

Từ kết quả bảng 3 cho thấy cả chitosan và N-(2-furylmetyl)chitosan đều trương tốt trong nước và N-(2-furylmetyl)chitosan trương tốt hơn chitosan.

b) Khảo sát khả năng hấp phụ ion Cu(II)

Khả năng hấp phụ Cu(II) của chitosan và N-(2-furylmetyl)chitosan được thực hiện với dung dịch Cu(II) có nồng độ 400 ppm trong 24 giờ ở 25°C. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Khả năng hấp phụ Cu(II)

Chất hấp phụ	pH tối ưu	q, mg/g
Chitosan	4,5	149,10
N-(2-furyl metyl) chitosan	4,5	146,62
N-benzylchitosan [5]	4,5	110,00

Từ kết quả bảng 4 cho thấy, khả năng hấp phụ Cu(II) của N-(2-furylmetyl)chitosan thấp hơn chitosan chút ít nhưng lại cao hơn N-benzylchitosan. Điều này cho thấy, đưa nhân furan lên khung chitosan sẽ tăng khả năng hấp phụ ion kim loại hơn khi nhân thơm là benzen.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp N-(2-furylmetyl)chitosan từ chitosan và fufural qua hai bước: tổng hợp hợp chất azometin và khử hóa hợp chất azometin bằng NaBH₄. Cấu trúc của các sản phẩm được khẳng định qua các dữ kiện của phổ hồng ngoại, phổ UV và phổ ¹H- và ¹³C-NMR.

2. Đã khảo sát độ trương trong nước cất và dung dịch NaOH 0,1 N và khả năng hấp phụ

Cu(II) của chitosan và N-(2-furylmetyl)chitosan.

- Chitosan và N-(2-furylmetyl)chitosan đều trương tốt trong nước. Độ trương đạt được từ 107,18 - 110,69%.

- Chitosan và N-(2-furylmetyl)chitosan có khả năng hấp phụ Cu(II) gần tương đương nhau. Nhưng so với N-benzylchitosan thì N-(2-furylmetyl)chitosan có khả năng hấp phụ tốt hơn. Kết quả này cho thấy, đưa nhân furan lên khung chitosan sẽ tăng khả năng hấp phụ ion kim loại hơn khi nhân thơm là benzen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Muzzarelli, F. Tawfam, M. Emanuelli. Carbohydrate Res, 107, P. 199 - 214 (1982).
2. R. Andreas. Deutscher Patent-DE19857545A1 - 15/6/2000 (2000).
3. Y. Baba, K. Masaaki, Y. Kawano. Kichin, Kitosan, Kenkyu, 1(2), 172 - 173 (1995).
4. C. A. Rodrigues, M. C. Laranjeira, et al. Polymer, 39(21), 5121 - 5126 (1998).
5. Nguyễn Thị Huệ. Tuyển tập các công trình khoa học, Hội nghị khoa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG HN, Tr. 153 (4/1998).
6. J. G. Domszy and G. A. F. Roberts. Makromo.Chem., 168, P. 1671 (1985).
7. Nguyễn Thị Huệ, Đỗ Sơn Hải. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, KHTN & CN, T.XXII, số 3C AP, Tr. 74 - 78 (2006).
8. Alessandro Gandini, Sahar Hariri, Jean-Francoir Le Nest. Polymer, 44, 7565 - 7572 (2003).