

N-ALQUILAÇÃO DE QUITOSANA: EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS
SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA

Elisabete Curti; Sérgio Paulo Campana Filho*

Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos

Avenida do Trabalhador São-carlense, 400

13560-970 – São Carlos/SP – BRASIL – Caixa Postal: 480

Fax: 55 16 273-9952; E-mail: scampana@iqsc.sc.usp.br

ABSTRACT

Different samples of N,N,N-trimethylchitosan (TMQ) were prepared by varying the excess of sodium hydroxide added to the reaction medium. The number and the intensity of the signals observed in the ^1H NMR spectra of these derivatives were highly dependent on the acidity of the reaction medium employed for the N-alkylation of chitosan. The use of higher excess of NaOH resulted in TMQ samples, which presented the higher content of trimethylated sites.

KEYWORDS: N,N,N-trimethylchitosan; hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy; degree of quaternization.

EXPERIMENTAL

Reações de N-alkilação

A amostra de quitosana utilizada neste trabalho, um produto Fluka/BioChemica de carapaças de caranguejos, foi previamente purificada e então empregada nas reações de N-alkilação. Para preparar as amostras de N,N,N-trimetilquitosana (TMQ), as condições reacionais empregadas foram baseadas naquelas propostas por Dung et. al.⁽¹⁾. Assim, cerca de 1g de quitosana (fração composta por partículas menores que 125 μm) foram dispersos em 40mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) ficando em repouso por 15 horas. Após esse período, foram adicionados 2,4g de NaI, 5,5mL de solução aquosa 15% de NaOH e 5,7mL de iodeto de metila, e a reação prosseguiu, a temperatura ambiente, pelo tempo desejado em erlenmeyer fechado, sob agitação magnética. Terminada a reação, a solução foi dialisada contra água durante 7 dias, em seguida contra NaCl 0,1 moles/L por 3 dias, e novamente contra água por 1 dia. Após a diálise, a solução foi filtrada através de membrana de 5 μm , sendo em seguida liofilizada. A realização de reações de alkilação nas condições acima descritas por 9 horas e por 24 horas resultou nas amostras denominadas $[\text{A}_{15}]^{9\text{H}}$ e $[\text{A}_{15}]^{24\text{H}}$, respectivamente. Outras condições reacionais foram empregadas para avaliar a sua influência sobre as características das amostras de TMQ obtidas. Assim, foram realizadas reações por 9 horas nas quais foram empregadas soluções aquosas de NaOH 40%, 30% e 20%, e na presença de maior excesso de iodeto de metila (10mL), resultando nas amostras denominadas $[\text{A}_{40}]^{9\text{H}}$, $[\text{A}_{30}]^{9\text{H}}$ $[\text{A}_{20}]^{9\text{H}}$, respectivamente. A amostra denominada $[\text{A}_X]^{24\text{H}}$ foi obtida nas mesmas condições empregadas na obtenção da amostra $[\text{A}_{15}]^{24}$, porém neste caso foram adicionados 0,3g de NaOH sólido e 1mL de iodeto de metila a cada três horas após o início da reação até que fossem completadas 12 horas, a reação prosseguiu por mais

12 horas e ao seu final o pH foi ajustado para 7,5 antes do isolamento do derivado alquilado de quitosana.

Caracterização

Os espectros de ^1H r.m.n. foram obtidos a 80°C em espectrômetro BRUCKER AC200, com soluções de concentração 10mg/mL em água deuterada, utilizando um pulso de 90° (8,2uS) com varredura de 16NS.

RESULTADOS

As atribuições de sinais no espectro do derivado N,N,N-trimetilquitosana adotadas neste trabalho são aquelas descritas por Sieval et.al⁽²⁾ e mostradas nas Figuras 1a e 1b. Assim, de acordo com as atribuições propostas, o sinal em $\delta \approx 3,4$, presente em ambos os espectros da Figura 1, se deve aos hidrogênios metílicos dos sítios quaternizados, aqueles em $\delta \approx 2,9$ correspondem aos hidrogênios metílicos de sítios dimetilados e o conjunto de sinais na região de 5,5-4,5ppm, que são empregados como referências para as determinações quantitativas de graus médios de quaternização, corresponde aos sinais do hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel de glicopirranose.

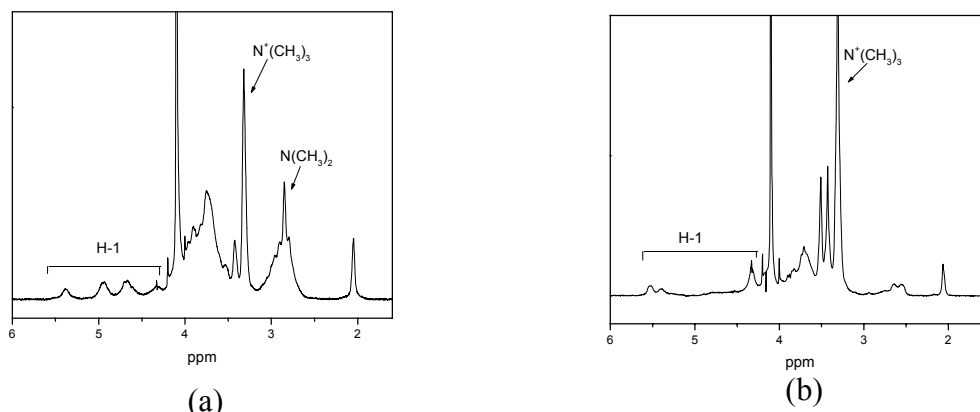


Figura 1- Espectros de ^1H -RMN das amostras $[\text{A}_{15}]^{24\text{H}}$ (a) e $[\text{A}_\text{X}]^{24\text{H}}$ (b).

Ao final da reação que levou a obtenção da amostra $[\text{A}_{15}]^{24\text{H}}$ o meio estava ácido ($\text{pH} \approx 2,8$) e o espectro de ^1H r.m.n. (Figura 1a) desse derivado apresentava um intenso sinal em $\delta \approx 2,9$, indicando a existência de um elevado número de sítios N,N-dimetilados. Entretanto, o espectro de ^1H r.m.n. da amostra $[\text{A}_\text{X}]^{24\text{H}}$ (Figura 1b), que foi obtida em condições tais que a alcalinidade do meio reacional foi periodicamente ajustada por adição de hidróxido de sódio, esse sinal é muito menos intenso e aparece deslocado para $\delta \approx 2,6$, enquanto que o sinal mais intenso corresponde aos dos sítios trimetilados. Os espectros das amostras de TMQ obtidas na presença de maior excesso de NaOH (amostras $[\text{A}_{40}]^{9\text{H}}$, $[\text{A}_{30}]^{9\text{H}}$ $[\text{A}_{20}]^{9\text{H}}$) também são semelhantes àquele da Figura 1b, demonstrando a influência da acidez do meio reacional sobre as características do derivado N-alquilado de quitosana.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto e pelas bolsas.

REFERÊNCIAS

- 1)Dung, P. L.; Milas, M.; Rinaudo, M.; Desbrières, J.; **Carbohydr. Polym.** **24** (1994), pp.209-214
- 2)Sieval, A. B.; Tahnou, M.; Kotzé, A F.; Verhoef, J. C.; Brusee, J.; Junginger, H. E.; **Carbohydr. Polym.** **36** (1998), pp.157-165.