ПУТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ИНУЛИНА СОДЕРЖАЩИЕ АМИНОГРУППЫ

Д.С. Камалова[1]
Х.О. Абдуллаев[2]
А.Ш. Хусенов[3]
Г.Рахманбердиев[3]
[1]Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института
[2] Экономико-педагогический университет
[3]Ташкентский химико-технологический институт

Аннотация. В исследовательской работе приведены сведения, посвященные получению производных инулина содержащих в структуре аминогруппы. Введение аминогрупп в структуру инулина, было осуществлено посредством химического восстановления оксимных групп, находящихся в макромолекуле диальдегидаинулина. Установлено, что на степень восстановление оксимных групп до первичных аминов, непосредственное влияние оказывает условия реакции и природа реагентов. Использование боргидрида натрия в качестве восстановительного реагента обеспечила получение производных инулина с наибольшим количеством аминогрупп в составе инулина.

Ключевые слова: полисахариды, инулин, диальдегидинулин, гидроксиламин, химическое восстановление, аминогруппы, боргидрид натрия.

Annotatsiya. Ushbu tadqiqot ishida tarkibida amin guruhlari tutgan inulin hosilalarni olish to‘g‘risida ma’lumotlar keltirilgan. Inulin tarkibiga amin guruhlarini kiritish maqsadida dialdegidinulindagi oksim guruhlar kimyoviy qaytarildi. Oksim guruhlarini birlamchi amingacha qaytarilish darajasi reaksiya sharoitiga va reagent tabiatiga bog‘liqligi aniqlandi. Qaytaruvchi reagent sifatida natriy borgidridni qo‘llanishi inulin tarkibiga ko‘p miqdorda amin guruhlarini kiritishni ta’minladi.

Kalit so’zlar: polisaxaridlar, inulin, dialdegidinulin, gidroksilamin, kimyoviy qaytarish, amin guruhlar, borgidrid natriy

Abstract. The research work provides information on the preparation of inulin derivatives containing amino groups in their structure. The introduction of amino groups into the structure of inulin was carried out through the chemical reduction of oxime groups located in the inulin dialdehyde macromolecule. It has been established that the degree of reduction of oxime groups to primary amines is directly influenced by reaction conditions and the nature of the reagent. The use of sodium borohydride as a reducing reagent ensures the production of inulin derivatives with the largest number of amino groups in the composition of inulin.

ISSN 3030-3907

Key words: polysaccharides, inulin, dialdehydinulin, hydroxylamine, chemical reduction, amino groups, sodium borohydride

Введение

Полимерные материалы, получаемые из растительного сырья, в настоящее время всё больше привлекают внимание исследователей в связи их уникальными свойствами. Немаловажным также является повышенное внимание мирового сообщества к экологическим проблемам и желание использовать материалы из экологически чистого источника, какими являются природные полимеры. растительное сырьё. Полисахариды одни из немногих высокомолекулярных веществ, которые находят самое широкое применение в качестве природного сырья для производства разнообразных материалов медицинского, фармацевтического, пищевого и сельскохозяйственного назначения. Известно, что значительная часть разрабатываемых полимерных материалов получаются путем химической модификации макромолекул полисахаридов [1-3]. Это объясняется тем, что при химической модификации полисахаридов можно кардинально изменять их строение, физико-химические, технические свойства и тем самым обеспечивать их практическое применение.

Среди многообразных способов получения производных полисахаридов довольно новым и технологически перспективным считается введение в элементарные звенья полисахаридов аминогрупп. Поскольку наличие множество аминогрупп в структуре полисахаридов придает им свойства полимерных оснований, которые не являются свойственными для исходных полисахаридов [4,5]. Например, производные полисахаридов, содержащие в структуре гидрофильные аминогруппы, способны растворяться в воде, взаимодействовать со многими органическими и неорганическими соединениями, а также проявлять различные медико-биологические свойства. Именно по этим причинам многие специалисты в области химии полимеров ведут исследования, касающиеся разработки методов введения аминогрупп в мономерные единицы полисахаридов.

Из вышеизложенной актуальности исследований, нами было поставлена задача разработать ранее не описанные в литературных источниках способы включения аминогрупп в структуру инулина.

Экспериментальная часть.

В исследовании были использованы следующие реагенты: инулин, выделенный из топинамбура сорта «Мужиза» с молекулярной массой 5600 Да [6,7], периодат натрия марки х.ч., гидроксиламин марки х.ч., алюмогидрид лития и боргидрид натрия квалификации ч.д.а.

ISSN 3030-3907

Получение диальдегидинулина (ДАИ). Периодатное окисление инулина проводили следующим образом: в склянку из темного стекла емкостью 500 мл помещали 3 г инулина (высушенного до постоянного веса), приливали 150 мл ацетатного буфера с pH 5 и оставляли перемешиваться до полного растворения полисахарида. Далее добавляли свежеприготовленный 0,25 М раствор $NaIO_4$ при молярном соотношении инулин:IO_4^-=1:1. Окисление инулина проводили при t=20°C в течение 5 ч. Реакцию завершали добавлением 25 мл этиленгликоля. Затем реакционную смесь диализовали против дистиллированной воды в течение 2 суток, используя диализные мешки с пределом пропускания по белку 3000 Да. Степень окисления диальдегидинулина вычисленное методом йодометрического титрования [8] составило 35 моль%.

Получение диоксима инулина. Для получения диоксимов в стакан с объемом 500 мл, помещали 0,01 моль диальдегидинулина со степенью окисления 35 моль%, затем добавляли 100 мл воды, после полного растворения ДАИ, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, вливали раствор, содержащий 0,25 моль солянокислого гидроксиламина. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 2 часов. Продукты реакции очищали от примесей методом диализа в течение 48 ч и высушивали лиофилизацией.

Химическое восстановление диоксима инулина. Для восстановления оксимных групп до аминных использовали синтезированный диоксим инулина. Образец помещали в колбу, далее добавляли 50 мл эфира и оставляли перемешиваться на 2 часа. После диспергирования образца добавляли алюмогидрид лития при молярном соотношение диоксим инулина:$Li[AlH_4]$=1:1-5. Реакция восстановление продолжалось в течение 1-10 часов при температуре 20-50°C. В конце выделенные продукты реакции растворяли в воде и диализовали в течение суток, используя диализные мешки с пределом пропускания по белку 3000 Да. Конечные продукты, выделенные сублимационной сушкой, анализировали на содержание первичных аминных групп методом кислотного титрования.

Химическое восстановление диоксима инулина боргидридом натрия было осуществлено в водной среде при молярном соотношение диоксим инулина:$NaBH_4$=1:1-4, времени 0,5-5 часов и температуры 20-50°C.

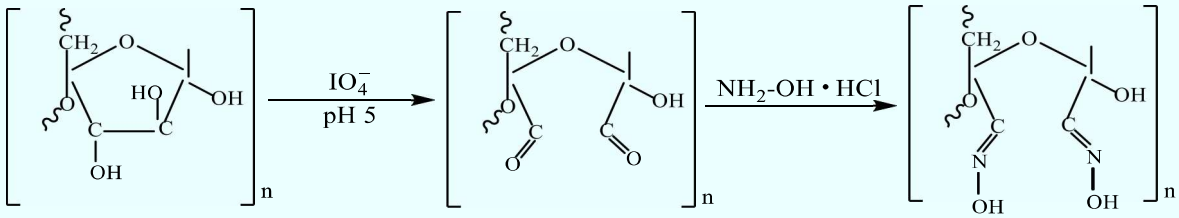
Определение показателя pKα образцов. 50 мг образца растворяли в воде, затем к раствору добавляли 0,1 н раствор HCl до pH 3,0. После этого при постоянном перемешивании раствор титровали, добавляя аликвоты 0,1 н раствора NaOH. Расчет значения pKα проводили по значению pH, при котором находилась середина плато на кривые титрования [9].

ISSN 3030-3907

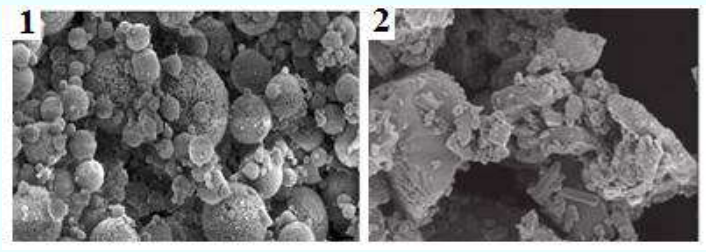
ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре Vector-22 в области длин волн 400-4000 см-1 в таблетках KBr (3 мг образца/300 мг KBr). Надмолекулярную структуру производных инулина исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для получения электронных снимков, представленные образцы покрывали слоем углерода толщиной 15 мм в вакууме с использованием прибора Q 150 RES (QUORUM, USA), затем анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа EVOMA10 (Zeiss, Germany). Расширение микроскопа 10 мм, рабочее напряжение 15 kV. Изображения получали с использованием программного обеспечения (SmartSEM).

Результаты и обсуждение.

Получение аминосодержащих производных полисахаридов может быть осуществлено различными путями [10,11]. Например, известно, что при химическом восстановлении полимерных оксимов в определенных условиях реакции могут быть получены амины. Отсюда можно ожидать, что при химическом восстановлении диоксима инулина должны образовываться диамины инулина, содержащие в элементарных звеньях две -NH_2 группы. В качестве восстановительных реагентов были выбраны алюмогидрида лития и боргидрида натрий. Выбор этих реагентов не случаен, а объясняется тем, что они способны восстанавливать гидроксильные группы до аминных. Поэтому нами было осуществлено химическое восстановление диоксима инулина с помощью алюмогидрида лития и боргидрида натрий. Для достижение поставленных задач предварительно было осуществлено химическое присоединение гидросиламина к диальдегидуинулина по следующей схеме:



Методом ИК-спектроскопии доказано, что химическое присоединение гидроксиламина к диальдегидинулина происходит посредством азометиновых связей. Так, в ИК-спектре диоксима инулина обнаружена полоса поглощения в области 1644 $см^{-1}$ отвечающая за колебание азометиновой связи. Степень замещения полученного образца составило 68 моль%.

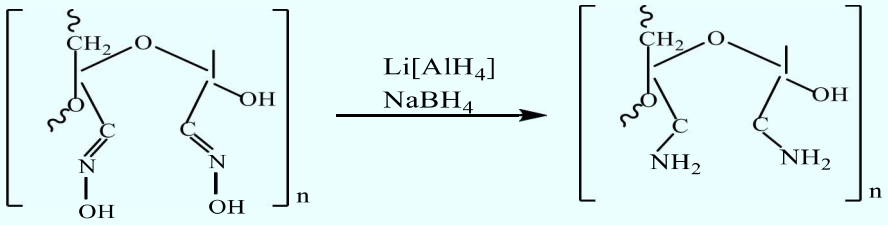


ISSN 3030-3907

Рис. Электронные микроснимки инулина (1) и диоксиминулина (2)

Методом электронной микроскопии обнаружено, что введение оксимных групп в структуру инулина приводит к значительному изменению надмолекулярного строения полисахарида. Из рисунка видно, что диоксиминулина представляет собой продукт с более бесформенным и аморфизированным состоянием по сравнению с исходным инулином.

Далее нами было проведено химическое восстановление оксимных групп до аминных с помощью алюмогидрида лития и боргидрида натрия по следующей схеме:



Результаты по химическому восстановлению оксимных групп в инулине представлены ниже в таблицы 1 и 2.

Согласно данным приведенным в таблице 1 химическое восстановление оксимных групп в инулине до аминных, происходит незначительным образом. Такая низкая степень химического восстановления объясняется, по-видимому, трудностью диффузии эфирного раствора, содержащего алюмогидрид лития в макромолекулы диоксима инулина.

Таблица 1

Химическое восстановление диоксима инулина под действием алюмогидрида лития

№	Молярное соотношение диоксим инулина:Li[AlH4]	Температура, °C	Время, час	Количество аминогрупп в продукте реакции, моль%	Значение pKα
1	1:1	20	1,0	4,0	5,0
2	1:3	20	3,0	7,5	5,3
3	1:5	30	5,0	10,3	5,6
4	1:3	50	3,0	12,8	5,8
5	1:5	50	10,0	15,0	6,4

Как видно из данных приведенных в таблице 2 с повышением молярного соотношения восстановительного реагента, температуры реакционной среды

ISSN 3030-3907

и продолжительности реакции происходит закономерное возрастание степени трансформации оксимных групп до первичных аминов. Следовательно, эти условия являются более подходящими по сравнению с предыдущими, в которых был использован алюмогидрид лития. Также следует учитывать тот факт, что восстановление оксимных групп до аминных, приводит к повышению значения pKα от 5,5 до 8,0. Эти данные доказывают, что полученные производные инулина обладают свойствами полимерных оснований.

Таблица 2

Химическое восстановление диоксима инулина под действием боргидрида натрия

№	Молярное соотношение диоксим инулина:$NaBH_4$	Температура, ^oC	Время, час	Количество аминогрупп в продукте реакции, моль%	Значение pKα
1	1:1	20	0,5	8,2	5,5
2	1:2	20	1,0	13,0	6,0
3	1:3	20	2,0	18,5	6,7
4	1:3	30	1,0	23,0	7,0
5	1:4	30	2,0	35,8	7,4
6	1:4	30	5,0	45,4	7,6
7	1:4	50	5,0	60,0	8,0

Заключение:

Таким образом, нами было исследовано химического восстановление диоксима инулина с помощью алюмогидрида лития и боргидрида натрий. Было установлено, что трансформация оксимных групп до аминных в присутствии алюмогидрида лития происходит незначительном образом. При этом замена восстанавливающего реагента на боргидрид натрия, способствует увеличению доли аминных групп в структуре инулина. Эти данные позволяют сделать заключение о возможности включения аминогрупп в структуру инулина и использовать разработанный подход в целях получения производных полисахаридов, обладающих новыми свойствами.

ISSN 3030-3907

Литература

1. Lutz R., Aserin A., Wicker L., Garti N. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups // Food Hydrocolloids. 2009. V.23(3). P.786-794

2. Seddiqi H., Oliaei E., Honarkar H., Jin J., Geonzon L.C., Bacabac R.G., Klein-Nulend J. Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications // Cellulose. 2021. V.28(4). P.1893-1931.

3. Nonsuwan P., Matsugamic A., Hayashic F., Hyond S., Matsumura K. Controlling the degradation of an oxidized dextran-based hydrogel independent of the mechanical properties // Carbohydrate Polymers. 2019. V.204. P.131-141.

4. Jardine A. Amino-functionalized polysaccharide derivatives: Synthesis, properties and application // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2022. V.5. P.100309.

5. Zarth C.S. Koschella P., Pfeifer A., Dorn A., Heinze T. Synthesis and characterization of novel amino cellulose esters // Cellulose. 2011. V.18(5). P.1315-1325.

6. Rakhmonberdiev G., Ibragimova K., Tilakov J., Khusenov A. Isolation and comparative study of various polymorphic forms of inulin. *E3S Web of Conferences*. 434. 02025. (2023).

7. Khusenov A. Sh., Rakhmanberdiev G. R., Rakhimov D. A., Malikova Kh. physicochemical properties of inulin from MUZHIZ variety of Jerusalem Artichoke. Chemistry of Natural Compounds. 2016. 52. №6. 1078-1080. DOI: 10.1007/s10600-016-1865-3.

8. Туник Т.В., Немченко У.М., Ганенко Т.В., Юринова Г.В., Джиоев Ю.П., Сухов Б.Г., Злобин В.И., Трофимов Б.А. // Известия РАН. Серия физика. 2019. Т.83. № 3. С.408-414.

9. Rawlinson L.B., Ryan S.M., Mantovani G., Syrett J.A, Haddleton D.M., Brayden D.J. Antibacterial Effects of Poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) against Selected Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria // Biomacromolecules. 2010. V.11(2). P. 443-453.

10. Pfaltzgraff L.A., De bruyn M., Cooper E.C. Food waste biomass: a resource for high-value chemicals // Green Chemistry. 2013. V.15(2). P.307-314.

11. Yang J., Xie Q., Zhu J., Zou C., Chen L., Du Y., Li D. Preparation and in vitro antioxidant activities of 6-amino-6-deoxychitosan and its sulfonated derivatives // Biopolymers. 2015. V.103(10). P.539-549.

ISSN 3030-3907