

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 577.114.4

ХИМИЧЕСКОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ АМИНОГРУПП В СТРУКТУРУ ПРОИЗВОДНЫХ ИНУЛИНА

А.Ш. Хусенов, Д.С. Камалова, Б.У. Зокиров, Г. Рахманбердиев.

Введение.

Целенаправленная модификация полисахаридов является одним из основных направлений современной химии высокомолекулярных соединений. Поскольку синтез новых производных полисахаридов различного строения позволяет не только расширить область применения природных полимеров, но и значительно улучшить их физико-химические, механические и технические свойства [1,2]. Так, например, введение в макромолекулы полисахаридов новых функциональных групп, может повысить растворимость, реакционную способность и эксплуатационную прочность исходной макромолекулярной цепи, а также придать ей биологические свойства. При этом необходимо учитывать роль функциональной группы в полимерной цепи, ее расположение и количественное распределение.

В настоящее время путем введения в структуру полисахаридов новых функциональных групп, получены множество полимерных изделий нашедшие применения в медицине, пищевой промышленности, металлургии, сельском хозяйстве и т.д. Одним из интересных подходов модификации природных полимеров, считается фиксация аминогрупп в мономерные единицы полисахаридов [3]. В свою очередь присутствие множество аминогрупп в составе полисахаридов придает им свойства полимерных оснований и расширяет область практического применения.

Исходя из вышеизложенного в настоящей работе приведены сведения о получении аминопроизводных инулина различными путями. Сравнение способов получения аминопроизводных инулина позволит сделать заключение о наиболее подходящих условиях синтеза новых производных полисахаридов, содержащих $-NH_2$ группы.

Объекты и методы исследования.

В исследовании были использованы следующие реагенты: инулин, выделенный из топинамбура сорта «Мужиза» с молекулярной массой 5600 Да [4], периодат натрия марки х.ч., гидразин марки х.ч., тионил хлорид квалификации х.ч.

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 рН 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 $t=20^\circ C$ 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 составило 35 моль%.

Присоединение гидразина к ДАИ. Для модификации гидразина в стакан с объемом 500 мл, помещали 0,01 моль диальдегидинулина с различной степенью окисления, затем добавляли 100 мл воды, после полного растворения ДАИ, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, вливали раствор, содержащий 0,2-0,35 моль гидразина. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 1 часа. Продукты реакции очищали от примесей методом диализа в течение 48 ч и высушивали лиофилизацией.

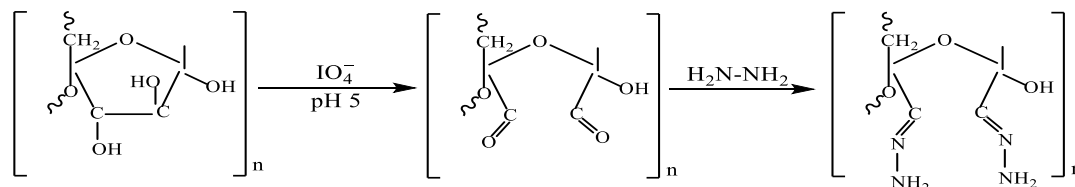
Получение хлоринулина (ХИ). 1 г инулина помещали в трехгорлую колбу, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и заливали 40 мл диметилформамида. В реакционную смесь, нагретую до требуемой температуры, медленно при интенсивном перемешивании вводили 6,6 мл хлористого тионила (при соотношении инулин: $SOCl_2$ =1:25) перегнанного при $78,8^\circ C$. По окончании реакции хлоринулин высаживали из раствора в воду со льдом. Выпавший осадок промывали водой до нейтральной реакции в фильтрате, а затем заливали 200 мл 0,5%-ного раствора NH_3 оставляли на 1 час. После обработки аммиаком хлоринулин отфильтровывали, промывали водой до отсутствия реакции на Cl^- затем ацетоном и сушили при температуре $65-70^\circ C$. Количественное содержание хлора составило 26 моль%.

Модификация гидразина хлоринулином.

Химическое присоединение гидразина к хлорпроизводному инулину проводили следующим образом: к 0,5 г хлоринулина добавляли 60 мл воды и оставляли перемешиваться на 2 часа. После набухания хлоринулина медленно по каплям добавляли 5% раствор гидразина. Раствор оставляли перемешиваться на 12 часов при температуре $20-90^\circ C$. Далее целевой раствор подвергали диализу в течение 24 часов (с пятикратной сменой диализной воды) в мешках с пределом

пропускания по белку 3000 Да. Продукты реакции отделяли путем сублимационной сушки. Анализ образцов проводили по содержанию азота методом Кельдаля.

Результаты и их обсуждение. Известно, что альдегидсодержащие производные полисахаридов применяют для присоединения веществ, содержащих в структуре первичную аминную группу [5]. Результатом химического взаимодействия являются продукты, в которых первичные амины связаны с альдегидными группами полисахаридов посредством легко гидролизуемой азометиновых связей. В ранее проведенных исследованиях установлено, что предельное количество молекул нуклеофила, приходящихся на одно окисленное звено полисахарида, зависит от молярного соотношения реагирующих компонентов и нуклеофильности соединения со структурой $R-NH_2$ [6]. Например, гидроксилламин за счет большой нуклеофильности $pK_b=5,9$ вступает в



Из таблицы 1 следует, что повышение концентрации гидразина в реакционной среде приводит к закономерному замещению альдегидных групп ДАИ нуклеофильным реагентом и естественным образом

реакцию с двумя альдегидными группами окисленных полисахаридов, а также реагируют с полуацетальной, гемиальдольной и гемдиольной формами целлюлозы и ее эфиров. Тогда как анилин ($pK_b=9,4$), гидразид изоникотиновой кислоты ($pK_b=10,2$) и 4-амино-фенол ($pK_b=8,7$), даже при большом молярном избытке в отношении $-CHO$ групп окисленных полисахаридов, не вступают в реакцию с двумя альдегидными группами, т.е. предельное количество нуклеофильного реагента, приходящееся на одно окисленное звено исходного полимера, составляет около одной молекулы. Поэтому было интересным выяснить оптимальную концентрацию гидразина способствующую полному замещению альдегидных групп в составе ДАИ.

Химическое присоединение гидразина к диальдегиду инулина проводили по следующей схеме:

обеспечивает высокое степень замещение продуктам реакции. При этом полное замещения альдегидных групп ДАИ происходит при молярным соотношении ДАИ: $H_2N-R=1:3,5$.

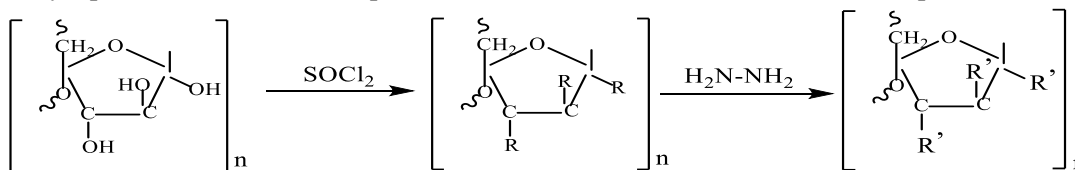
Таблица 1

Влияние молярного соотношения гидразина на степень замещения и состав продуктов реакции ($t=20^\circ C$; $\tau=1$ ч)

№	Молярное соотношение ДАИ: H_2N-R	Степень замещения, моль%	Содержание N, %	Весовое содержание $R-NH_2$, мас. %
1	1:2	58	8,5	26,5
2	1:2,5	65	9,2	28,7
3	1:3	67	9,7	30,3
4	1:3,5	70	10,0	31,2

В ряду галогенсодержащих производных полисахаридов наиболее распространёнными являются хлорпроизводные. Очень часто хлорсодержащие производные полисахаридов применяются для конъюгирования низкомолекулярных веществ, содержащих в

структуре первичную аминную группу [7,8]. По этим причинам нами изучены некоторые условия химического присоединения гидразина к макромолекулам хлорированного инулина. Схема присоединения гидразина и результаты этой части исследования представлены ниже.



$R=-Cl$; $-OH$
 $R'=NH-NH_2$

Из данных приведенных в таблице 2 видно, что степень замещения продуктов

реакции зависит от температуры реакционной среды. С повышением температуры от 20 до

90°C наблюдается возрастание степени замещения производных инулина. Обобщение полученных данных позволяет сделать заключение, что степень присоединение

гидразиновых групп к макромолекулам хлорированного инулина зависит от температуры реакционной среды.

Таблица 2

Влияние температуры на степень присоединение гидразина к хлорированному инулину

№	Молярное соотношение ХИ:Н ₂ N-R	Степень замещения, моль%	Содержание N, %	Весовое содержание R-NH ₂ , мас. %
1	20	6,4	0,8	1,5
2	30	8,5	1,3	2,3
3	50	10,0	2,0	4,0
4	70	15,2	2,6	5,2
5	90	18,0	3,0	6,0

Заключение. Таким образом, в настоящем исследовании нами были получены производные инулина содержащие в структуре аминогруппы. Для введения аминогрупп в состав инулина в качестве низкомолекулярного реагента был использован гидразин. Химическое присоединение гидразина происходило через альдегидные и галогеновые

группы производных инулина. Установлено, что молярное соотношение гидразина оказывает непосредственное влияние на замещения альдегидных групп окисленного инулина. В случае хлоринулина повышение реакционной среды от 20 до 90°C приводило к повышению степени замещения галогеновых групп на гидразиновые остатки.

Литература:

1. Вирник А.Д. Биологически активные производные целлюлозы // Успехи химии. -1973. -Т.XLII. -С. 547-566.
2. Yang L., Zhang, L.M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources // Carbohydrate Polymers. -2009. -V.76(3). -P.349-361.
3. Heinze T., Genco T., Petzold-Welcke K., Wondraczek H. Synthesis and characterization of aminocellulose sulfates as novel ampholytic polymers // Cellulose. -2012. -V.19(4). -P.1305-1313.
4. 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. -V.52. - №6. -P.1078-1080.
5. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы. 2. Синтез производных диальдегидцеллюлозы с азотистыми гетероциклами // Химия растительного сырья. -2000. -№1. -С.5-25.
6. Снежко В.А., Комар В.П., Хомяков К.П., Вирник А.Д., Жбанков Р.Г., Розенберг Г.Я., Роговин З.А. Синтез водорастворимых производных декстрана, содержащих химически связанные антибиотики // Высокомолекулярные соединения. -1974. -Т(А)16. -№10. -С.2233-2239.
7. Norbedo S., Dinon F., Bergamin M., Bosi S., Aroulmoji V., Khan R., Murano E. Synthesis of 6-amino-6-deoxyhyaluronan as an intermediate for conjugation with carboxylate-containing compounds: application to hyaluronan-camptothecin conjugates // Carbohydrate Research. -2009. -№344. -P.98-104.
8. Xu D., Li B., Tate C., Edgar K.J. Studies on regioselective acylation of cellulose with bulky acid chlorides // Cellulose. -2011. -V.18. -№2. -P.405-419.

Ключевые слова: полисахариды, синтез, инулин, периодатное окисление, галогенирование, гидразин, химическое присоединение.

Аннотация. В настоящей работе было осуществлено химическое присоединение гидразиновых фрагментов к макромолекулам производных инулина содержащих реакционноспособные альдегидные и галогеновые группы. Найдены условия реакции, позволяющие получать продукты с различным составом и физико-химическими свойствами.

Хусенов Арслонназар Шерназарович
Камалова Дилноз Салайдиновна

д.х.н., проф. Ташкентский химико-технологический институт
Янгийерский филиал Ташкентского химико-технологического института,

Зокиров Бекзод Улашевич

к.х.н., доц. Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института

Рахманбердиев Гаппар

д.х.н., проф. Ташкентский химико-технологический институт

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

С.С. Негматов, Н.Б. Эрниеов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Извлечение драгоценных металлов (золота и серебра) в процессе цианирование и сорбции.....	3
Д.Й. Хакимова, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Н.С. Абед. Извлечение марганцевого концентрата из руд месторождения Дауташи	5
З.З. Яхшиева, Р.М. Калонов, Х.Б. Жураев, Г.Б. Карабаева, Н.К. Мадусманова, З.Х. Асророва, А.А. Бакахонов, Ф.А. Умаров. Электрохимическое поведение ионов сурьмы(III) и висмута(III) при одновременном их присутствии в растворах.....	7
С.Я. Инагамов, У.А. Асроров, А.М. Эшматов, Г.И. Мухамедов, Ф.Ж. Абед. Структура и свойства поликомплексов и поликомплексных гелей на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы с различными поликатионами и их применение.....	9
F.F. Fayzullayeva, Q.T. Siddiqova, B.Yu. Ruziyeva, Sh.Sh. Daminova. Kamyob-yer elementlarining 2-aminobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalar sintezi va tadqiqoti.....	15
M.E. Ziyadullayev, R.K. Karimov, Sh.Sh. Sagdullayev. 2-metil- 3(h)-6-aminoxinazolin-4-onni atsillash reaksiyalari.....	20
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Б.Ф. Мухиддинов, О.О. Кодиров. Изучение ИК-спектров бис-карбамата МЭЭ-1.....	26
С.Э. Кораев, Р.И. Муяссарова, Ж.А. Рахмонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Структурно-капиллярная характеристика нового бентонит-кремнеземного композита.....	29
А.Ш. Хусенов, Д.С. Камалова, Б.У. Зокиров, Г. Рахманбердиев. Химическое включение аминогрупп в структуру производных инулина	32
М.Н. Мейлиева, З.А. Сманова, У.Г. Ахмаджонов, А.А. Эрматова. Сув ресурсларида нефть махсулотларини колонка хроматография ёрдамида ажратиш олиш усулини баҳолаш.....	35
D.Q. Adinaeva, D.O'. Alimova, X.I. Akbarov, N.T. Kattayev. Divinilbenzol va akrilonitril asosida olingan sopolimerning turli xil aminlar bilan modifikatsiyalangan anionitlarning sorbsion xossalari.....	38
Ш.Т. Адизова, М.Р. Амонов, Н.Р. Очилова. Бентонитларни термик ва кимёвий фаоллаштириш орқали сорбцион хossalарини ўзгариши.....	40
Д.К. Назарбекова, А.А. Юсупов. Зависимости кинетики деформации расширения от физико-химических процессов, происходящих в тампонажных смесях.....	42
Н.Ш. Ражабалиев, Ж.А. Рахмонов, М.Ж. Нигматиллаева, Ю.Н. Ражабов, Э.Т. Бердимуродов, Х.И. Акбаров. Термодинамическое и кинетическое исследование антикоррозионных свойств дициандиамида.....	46

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Д.К. Холмуродова, Ш.Н. Жалилов. Технология производства трудногорючих композиционных плитных материалов из стеблей хлопчатника и модифицированных мочевиноформальдегидных полимерных связующих с антипиренами.....	48
Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Ш.Н. Жалилов. Организация выпуска и проведение опытно-производственных испытаний и внедрение в ООО «Dinex» созданных трудногорючих композиционных древесно-пластиковых плитных материалов.....	50
С.Р. Отаджонов, Ж.А. Рахмонов, Х.И. Акбаров, Н.Т. Каттаев. Исследование термостойкости электропроводящих полимеров на основе поливинилимидазола.....	53
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Спектрометрическая идентификация сырьевых материалов для амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	56
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Синтез, исследование и спектрометрическая идентификация амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	58

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.Р. Гелчинова, Г.Н. Шарифов, У.О. Худанов, И.С. Седалова. Свойства ПАВ и получения новых поверхностно-активных добавок на основе госсиполой смолы в качестве интенсификаторов помола цемента.....	63
Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Д.З. Нуриддинова, Г.А. Байматова, Б.Ш. Хурсанов, Ю.Р. Яхшиева, Р. Ёлдашев. Разработка технологии ионитов для очистки промышленных сточных вод на основе местного сырья.....	68
С.С. Самадов, Б.Ф. Мухиддинов, С.С. Негматов, Д.Т. Ахтамов. Исследование термического отверждения эпоксидных полимеров.....	70
Т.О. Камолов, К.М. Рузикулов. Хомаки вельц оксиди фракцияси ўлчамларининг қиздирилиш таъсирида ўзгаришини ўрганиш	74