

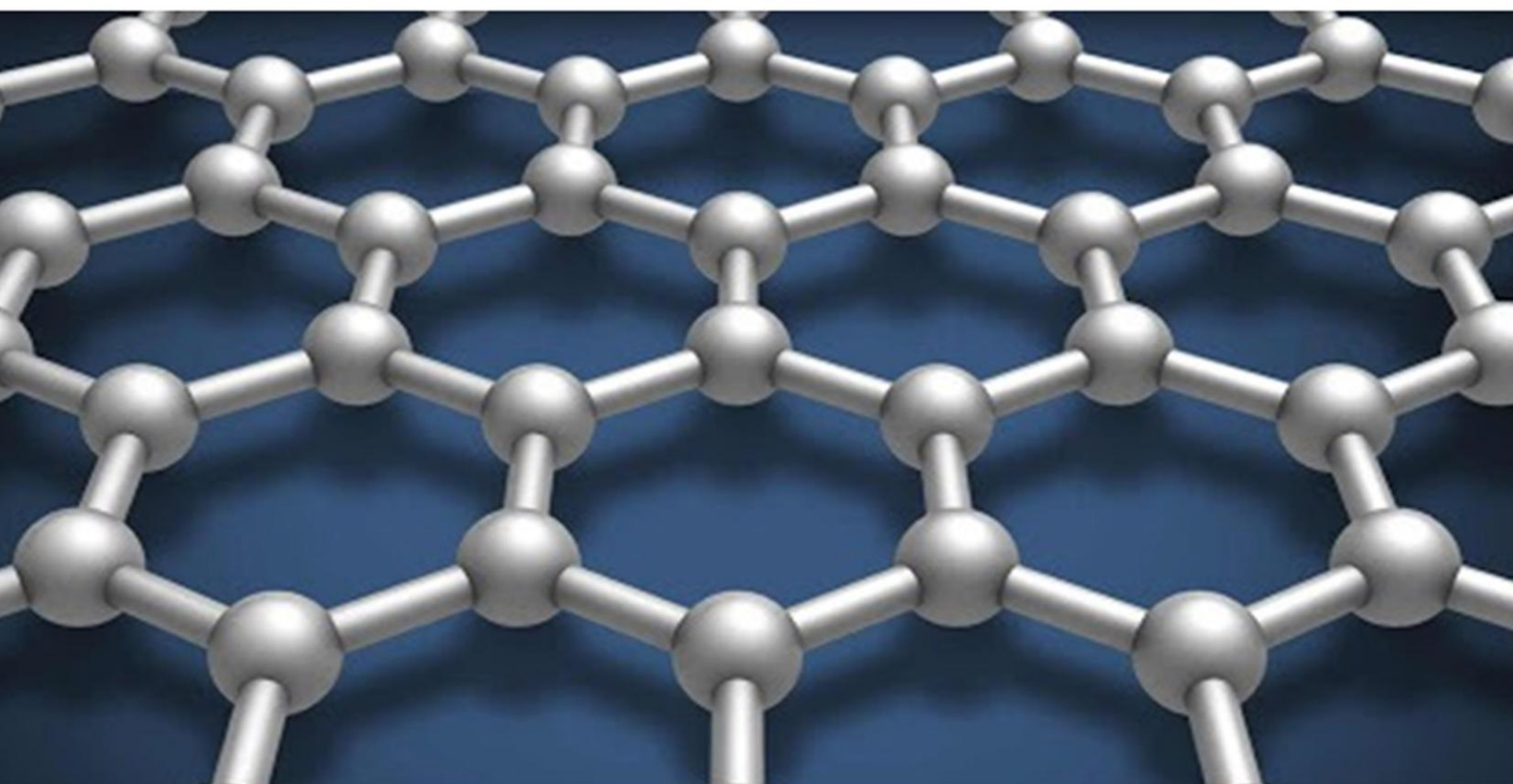
ISSN 2091-5527

№ 3/2026

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ADABIYOTLAR

1. Manivannan S. Flame-retardant coatings: Recent advances in materials, mechanisms, and multifunctional applications // Progress in Organic Coatings. 2025. Vol. 209. -P. 109572
2. Ghosh J., Sarmin N., Rupanty T., Noor T., Asif T.R., Islam T., Reukov V. Functional coatings for textiles: advancements in flame resistance, antimicrobial defense, and self-cleaning performance // RSC Advances. 2025. Vol. 14. -P. 10984–11022.
3. ECHA. Global consumption of flame-retardant additives. ECHA Report. 2023.
4. Шарма В., Шарма V.K., Агарвал Ш., Матхур А., Сингал Ш., Вадхва Ш. Advancements in Nanomaterial Based Flame-Retardants for Polymers: A Comprehensive Overview // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2024. Vol. 133. Pp. 38–52.
5. Özer M. S., Gaan S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance // Progress in Organic Coatings. -2022. -Vol. 171. Article 107027.
6. Лазар С.Т., Колибаба Т.Дж., Гранлан Х.С. Огнезащитные обработки поверхностей // Nature Reviews Materials. 2020. -Т. 5. -№ 4. -С. 259–275.
7. Малуццели Дж. Биомакромолекулы и биопродукты для разработки огнезащитных тканей: текущее состояние и перспективы // Molecules. 2019. -Т. 24. -№ 20. -С. 37-54.
8. Исмаилов Р.И., Ахматов Р.А., Хайдаров И.Н., Исмаилова Р.М. Модификация целлюлозосодержащих материалов и придание им огнезащитных свойств антипиренами /Универсум: техн.науки. 2022. 10(103). С.42-45.
9. Исмаилов Р.И., Хайдаров И.Н. Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями /Универсум: технические науки. Москва.2020.№6(75)с.67-71.

УДК 547.458.8:678.046

ПЕРИОДАТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДЕКСТРАНА И СИНТЕЗ ОКСИМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПУТЁМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИЛАМИНА

Шомуротов Шавкат Абдуганиевич¹, Содикова Мохинур Абдужалил кизи¹, Абдурахмонов
Жамолиддин Абдугулом угли¹, Ахмедов Олий Равшанович^{1,2}, Тураев Аббосхон Собирхонович¹,
Юлдашев Жавохир Муродович³, Олимжонов Жасурбек Улуғбек угли³

¹Институт биоорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

²Национальный научно-исследовательский институт биофармацевтики, Узбекистан, г. Ташкент

³Андижанский государственный педагогический институт, Узбекистан, г. Андижан

Аннотация. Исследовано получение реакционноспособных производных декстрана посредством последовательного периодатного окисления и взаимодействия образующегося декстранполиальдегида с гидроксиламином. В качестве полисахаридной основы использован клинический декстран со средней молекулярной массой 40 кДа. Показано, что степень окисления определяется прежде всего мольным соотношением ангидроглюкозное звено:NaIO₄, кислотностью среды, концентрацией окислителя и продолжительностью процесса. При изменении соотношения звено декстрана:IO₄⁻ от 1:0,15 до 1:2,0 содержание окисленных звеньев регулируется в диапазоне 14-84 моль %. Установлено, что использование разбавленных растворов окислителя и проведение реакции в темноте ограничивают вторичное окисление альдегидных групп и деструкцию макромолекулы. Нуклеофильное присоединение гидроксиламина к карбонильным центрам декстранполиальдегида с последующей дегидратацией приводит к образованию оксимных фрагментов C=N-OH. При соотношении NH₂OH:CHO = 2:1, pH 6 и 25 °C степень замещения возрастает от 0,01 до 0,58 моль/моль в интервале 20–80 мин. Полученные оксимные производные рассматриваются как промежуточные функциональные полимеры для последующего восстановления, биоконъюгации и формирования композиционных материалов.

Ключевые слова: декстран; периодатное окисление; декстранполиальдегид; гидроксиламин; нуклеофильное присоединение; оксимы; функционализация полисахаридов.

Введение. Функционализация природных полисахаридов является одним из наиболее востребованных подходов к созданию водорастворимых носителей, гидрогелей, межфазных модификаторов и биodeградируемых матриц. Преимущество полисахаридов связано с возобновляемостью сырья, наличием большого числа гидроксильных групп, возможностью регулирования молекулярной массы и

сравнительно мягкими условиями химической модификации. Эти свойства обеспечивают применение полисахаридных производных в фармацевтике, регенеративной медицине и технологии композиционных материалов [1, 2].

Декстран представляет собой разветвлённый водорастворимый глюкан, основная цепь которого сформирована преимущественно α-1,6-гликозидными связями. Низкая токсичность, биосовместимость и

доступность образцов с различной молекулярной массой определили его использование в качестве плазмозамещающего полимера и носителя биологически активных веществ [3]. Вместе с тем немодифицированный декстран содержит главным образом спиртовые группы, реакционная способность которых недостаточна для быстрого и селективного присоединения аминов, пептидов и других функциональных соединений в водной среде.

Периодатное окисление вицинальных диольных фрагментов позволяет преобразовать часть гидроксильных групп декстрана в альдегидные. Образующийся декстранполиальдегид (ДПА) сохраняет полимерную природу исходного субстрата, но приобретает карбонильные центры, способные вступать в реакции с N-нуклеофилами [4, 5]. Степень введения альдегидных групп можно регулировать дозировкой периодата, pH, температурой, временем и концентрацией реагентов. Поэтому стадия окисления определяет не только реакционную способность продукта, но также его молекулярные параметры, растворимость и пригодность к дальнейшему структурированию.

Гидроксиламин является удобным модельным N-нуклеофилом для оценки доступности альдегидных групп ДПА. Его присоединение к карбонильному атому углерода с последующей дегидратацией приводит к образованию оксимов. Оксимная группа $C=N-OH$ содержит атом азота, может быть количественно оценена элементным анализом и служит промежуточным звеном для получения аминопроизводных. Одновременно оксимирование позволяет сравнивать реакционную доступность карбонильных центров в образцах ДПА различной степени окисления.

Материалы и методы. В качестве исходного полисахарида использовали клинический декстран в форме препарата «Полиглюкин» - 10 %-ный раствор декстрана в 0,9 %-ном растворе NaCl, средняя молекулярная масса 40 кДа. Окислителем служил метапериодат натрия $NaIO_4$ с массовой долей основного вещества не менее 98 %. Для титриметрического контроля применяли

стандарт-титры 0,1 н йода и 0,1 н тиосульфата натрия. Реакцию оксимирования проводили гидроксиламином. Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Расходование периодат-иона контролировали йодометрическим и спектрофотометрическим методами. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 в кварцевых кюветах толщиной 1 см в диапазоне 200-500 нм. Для периодат-иона использовали максимум поглощения при 223 нм и молярный коэффициент экстинкции $\epsilon_{223} = 9651 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Содержание альдегидных групп дополнительно определяли оксимным методом. ИК-спектры записывали на приборе Shimadzu IRTracer-100 в таблетках KBr в диапазоне 400-4000 см^{-1} . Содержание азота в оксимных производных определяли на элементном анализаторе EuroEA.

Периодатное окисление проводили в склянках тёмного стекла при постоянном перемешивании. К 20 мл раствора, содержащего 355 мг декстрана (2 ммоль ангидроглюкозных звеньев), добавляли 20 мл ацетатного буферного раствора с заданным pH и раствор $NaIO_4$. Молярное соотношение звено декстрана: IO_4^- варьировали от 1:0,15 до 1:2,0. Основные опыты выполняли при 25 °C в темноте в течение 2-6 ч. После завершения процесса продукт осаждали трёхкратным объёмом ацетона, промывали 75 %-ным водно-спиртовым раствором до отрицательной реакции на IO_4^- и IO_3^- и сушили под вакуумом при 50-60 °C. Выход ДПА составлял 75-85 %.

Для оксимирования 350 мг ДПА с заданным содержанием альдегидных групп растворяли в 15 мл воды и добавляли 2-3-кратный мольный избыток гидроксиламина относительно СНО-групп. Реакцию проводили при pH 4-9, температуре 20-30 °C и продолжительности 0,5-3 ч. Продукт осаждали ацетоном или этанолом, промывали этанолом и эфиром и сушили в вакууме. Степень замещения γ выражали числом оксимных групп на одно ангидроглюкозное звено, рассчитанным по содержанию азота и количеству исходных альдегидных групп.

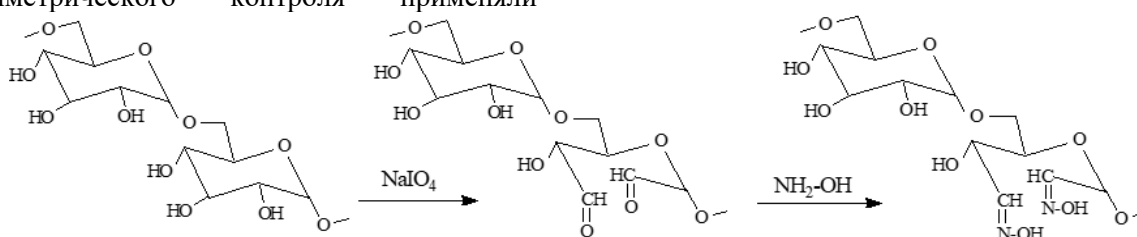


Рисунок 1. Схема периодатного окисления декстрана и последующего образования оксимных групп при взаимодействии ДПА с гидроксиламином

Результаты и обсуждение. В структурном звене декстрана присутствуют вицинальные диольные фрагменты, способные образовывать циклический эфир периодной кислоты. Его распад сопровождается разрывом углерод–углеродной связи и появлением карбонильных групп. При недостатке окислителя преобладают звенья, содержащие одну доступную альдегидную функцию, тогда как увеличение дозировки NaIO_4 способствует более глубокому превращению и выделению муравьиной кислоты. Поэтому расход периодата и количество НСООН дают взаимодополняющую информацию о составе окисленных фрагментов.

Результаты изменения состава ДПА при варьировании мольного соотношения реагентов представлены в таблице 1. При соотношениях 1:0,15 и 1:0,25 суммарная степень окисления составляет соответственно 14 и 18 моль %, а доля глубоко окисленных звеньев остаётся минимальной. В интервале 1:0,5-1:1,0 возрастает доля продукта, образование которого сопровождается выделением муравьиной кислоты. При соотношении 1:2,0 суммарное содержание окисленных звеньев достигает 84 моль %. Таким образом, дозировка NaIO_4 является эффективным инструментом регулирования концентрации карбонильных центров.

Таблица 1.

Влияние мольного соотношения декстран: NaIO_4 на степень и глубину окисления

Декстран: IO_4^-	Окисленные звенья, моль %	Моноальдегидные звенья, моль %	Глубоко окисленные звенья, моль %	Эксп. по НСООН , моль %
1:0,15	14	13	—	1
1:0,25	18	16	2	2
1:0,50	27	16	11	11
1:1,00	52	7	45	45
1:1,50	64	2	62	62
1:2,00	84	—	84	84

Кислотность среды существенно изменяет как начальную скорость, так и предельную глубину окисления. Кинетические кривые показывают, что во всех исследованных средах наиболее быстрый расход окислителя наблюдается в первые 60-100 мин, после чего процесс постепенно выходит на плато. Максимальная степень превращения достигается при pH 4,5. При pH 3,0 предельное значение ниже, а в нейтральной и слабощелочной средах скорость уменьшается ещё сильнее. Наблюдаемая зависимость согласуется с изменением форм периодат-иона и устойчивости промежуточного комплекса с диольной группировкой.

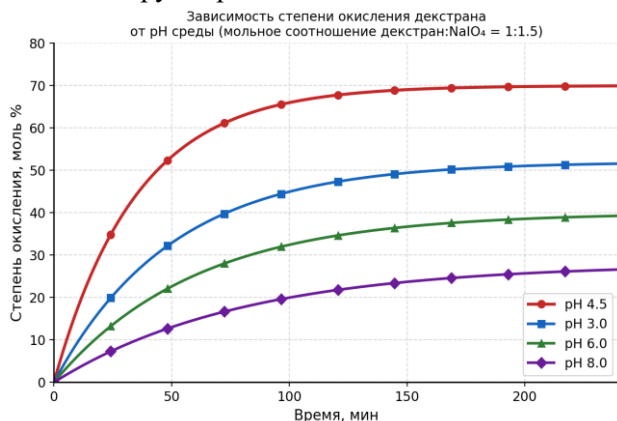


Рисунок 2. Кинетические кривые окисления декстрана метапериодатом натрия при различных значениях pH (декстран: $\text{NaIO}_4 = 1:1,5$; 25 °C; темнота)

Концентрация раствора NaIO_4 влияет не только на скорость, но и на сохранность макромолекулярной цепи. В концентрированных системах наблюдается ускоренное образование карбонильных групп, однако возрастает вероятность их последующего окисления до карбоксильных, а также разрыва полисахаридной цепи. Для получения ДПА, предназначенного для дальнейшего присоединения нуклеофилов, предпочтительны разбавленные растворы окислителя, контролируемая температура и прекращение реакции после достижения заданного расхода периодата.

ИК-спектроскопия подтверждает введение карбонильных групп. Для исходного декстрана характерны широкая полоса 3200-3600 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями О-Н, полосы 2850-2950 см^{-1} валентных колебаний С-Н и интенсивная область 1000-1150 см^{-1} , относимая к колебаниям С-О-С и С-О полисахаридного скелета. После окисления появляется полоса 1730-1740 см^{-1} , характерная для С=О альдегидных групп. Её интенсивность увеличивается с ростом дозировки периодата, хотя абсолютная величина зависит от гидратации и внутримолекулярного образования полуацетальных форм.

Взаимодействие ДПА с гидроксиламином включает нуклеофильную атаку атома азота по карбонильному углероду, образование

карбиноламинного промежуточного соединения и последующую дегидратацию. В результате формируется оксимная связь $C=N-OH$. Реакция ускоряется при увеличении доступности альдегидных групп и умеренном повышении pH, однако чрезмерно щелочная среда нежелательна из-за возможной деструкции окисленного полисахарида.

При мольном соотношении $NH_2OH:CHO = 2:1$ и pH 6 степень замещения возрастает нелинейно: в первые 40 мин она остаётся сравнительно низкой, а затем быстро увеличивается и к 80-й минуте достигает 0,58 моль/моль. Такая форма кинетической кривой может быть связана с постепенным раскрытием гидратированных и полуацетальных форм альдегидных групп и повышением их доступности для нуклеофила. После 80-120 мин дальнейшее увеличение времени даёт меньший прирост, поэтому практическая продолжительность процесса может быть ограничена 1,5-2 ч.

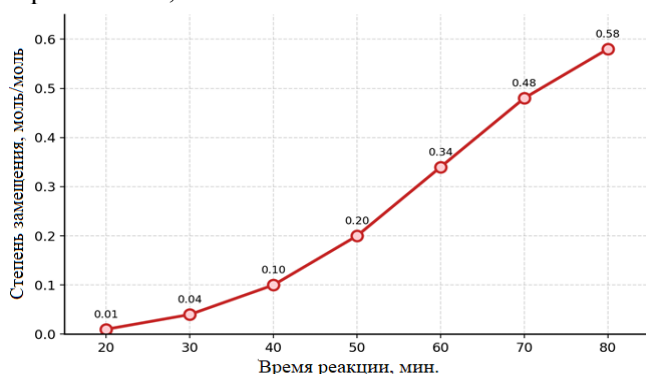


Рисунок 3. Зависимость степени замещения ДПА гидроксиламином от продолжительности реакции ($NH_2OH:CHO = 2:1$; pH 6; 25 °C)

Оксимные производные декстрана могут применяться как промежуточные полимеры для последующего восстановления до аминокислот, для аналитического определения альдегидных групп, а также как компоненты динамических ковалентных сетей. Их ограничением является гидролитическая чувствительность $-C=N-$ связи. Поэтому выбор между использованием оксима как конечной функциональной группы и его дальнейшим превращением должен определяться условиями эксплуатации композиционного материала.

Закключение. Разработаны условия последовательной функционализации декстрана, включающей периодатное окисление и нуклеофильное присоединение гидроксиламина. Установлено, что мольное соотношение декстран: $NaIO_4$ позволяет регулировать содержание окисленных звеньев от 14 до 84 моль %, а оптимальная скорость процесса достигается при pH 4,5 и 25 °C. Применение разбавленных растворов окислителя и проведение реакции в темноте способствуют сохранению полисахаридной цепи.

Оксимирование ДПА наиболее эффективно протекает в слабокислой нейтральной области при 2-3 кратном избытке гидроксиламина. При pH 6, 25 °C и $NH_2OH:CHO = 2:1$ степень замещения за 80 мин достигает 0,58 моль/моль. Совокупность йодометрических, элементных и ИК-спектроскопических данных подтверждает последовательное образование альдегидных и оксимных групп. Полученные оксимные производные перспективны как реакционноспособные промежуточные полимеры для дальнейшего аминирования и создания композиционных биоматериалов.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Altman G. H., Diaz F., Jakuba C., et al. Silk-based biomaterials // *Biomaterials*. -2003. V. 24(3). -P. 401-416. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00353-8.
- Vepari C., Kaplan D. L. Silk as a biomaterial // *Progress in Polymer Science*. -2007. V 32(9) -P. 991-1007. DOI: 10.1016/j.propolymsci.2007.05.013.
- Каримов А. К., Шомуротов Ш. А., Уразбоев Ш. Р. Синтез полимер-носителя из декстрана для получения макромолекулярных лекарственных систем пролонгированного действия // *Фармацевтический журнал*. Ташкент, -2020. № 1.-С. 71-76.
- Maia J., Carvalho R. A., Coelho J. F. J., Simões P. N., Gil M. H. Insight on the periodate oxidation of dextran and its structural vicissitudes // *Polymer*. -2011. V 52(2) -P. 258-265. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.058.
- Mirgorodskaya O. A., Poletaeva L. V. Periodate oxidation of dextrans // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. -1985. -V 19(5). -P. 347-351. DOI: 10.1007/BF00766342.
- Hermanson G. T. *Bioconjugate Techniques*. 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, 2013. 1146 p.
- Zhai Z., Edgar K. J. Polysaccharide aldehydes and ketones: synthesis and reactivity // *Biomacromolecules*. -2024. -V 25(4) -P. 2261-2276. DOI: 10.1021/acs.biomac.4c00020.
- Migneault I., Dartiguenave C., Bertrand M. J., Waldron K. C. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking // *BioTechniques*. -2004. -V 37(5). -P. 790-802. DOI: 10.2144/04375RV01.
- Zhang Y., Ding C., Li Y., Hu X., Sun L. Oxidized polysaccharides as versatile crosslinking agents for biomedical hydrogels // *Journal of Materials Chemistry B*. -2019. -V 7(14). -P. 2199-2215. DOI: 10.1039/C8TB03159F.

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Негматова К.С. Технология флотационного обогащения медно-молибденовых руд с применением химических флотореагентов для извлечения медного концентрата	68
Xusenov A.Sh., Orazova Sh.Sh., Zokirov B.U., Kiyamova M.I., Raxmanberdiev G. Seritsin va inulin asosida kompozitsion plyonka olish va uning fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish	72
Саидова Ш.З., Каттаев Н.Т., Колядин В.Г., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гранулированного тройного сополимера 1-винилимидазола, акрилонитрила и дивинилбензола	75
Maxkamov B.G'. Vermikulit asosida olingan kompozitsion materialda benzol va suv bug'i adsorbsiyasi	79
Эшанкулова Г.Р., Ахмадов У.А. Тургунов Ф.Ф., Хасанов А.С. Ер остида танлаб эритиш усули билан уран қазиб олишда ҳосил бўладиган маҳсулдор эритмалардаги водород сульфидни фаолсизлантиришнинг самарали усулини ишлаб чиқиш	82
Bakhromova I.A., Vokhidova N.R. Synthesis of iron-modified chitosan for the purification of hydrogen sulfide waste from the oil and gas industry	85
Туляганова В.С. Разработка и исследование свойств композиционных кордиеритовых электрокерамических материалов на основе местного и вторичного сырья	87
Tursunkulov O.M., Gulyamov B.B., Sobitov M.A., Abduqahhorov F.I., Toxtabayev E.R., Uzakbergenov N.J., Bozorov S.S., Khojiev Sh.G. Effect of methane flow rate on the Raman characteristics and spatial uniformity of CVD graphene grown on high-purity copper at 1020 °C	91
Davlatova Z.Z., Safarov A.R., Abdiyeva F.I., Ixtiyarova G.A. <i>Apis mellifera</i> xitozani asosida suyuq neft tarkibidagi molibden va reniyni ajratib olish texnologiyasi	94
Очилов Э.А., Сайфиева П.О., Хамдамов Д.Х., Камолов Т.О. Способы переработки золы от сжигания энергетических углей	97

4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов

Азимова Ш.А., Азимов Д.М. Перспективы вторичной переработки органических компонентов отходов щелочной очистки пирогаза	100
Sultanova N.S., Ismailova R.M., Ulliboboev A.M., Ismailov R.I. Tsellyuloza materiallarini olovga chidamli materiallarga aylantirish uchun vermikulit asosidagi olovga chidamli kompozitsiyaning tarkibini optimallashtirish	104
Шомуротов Ш.А., Содикова М.А., Абдурахмонов Ж.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С., Юлдашев Ж.М., Олимжонов Ж.У. Периодатное окисление декстрана и синтез оксимных производных путём нуклеофильного присоединения гидроксилamina	106
Razzoqov H.Q., Amonov M.R. Modifikatsiyalangan shofirkon bentoniti asosidagi kompozitsion sorbentlar va koagulyatsion tizimlar yordamida sanoat oqova suvlarini kompleks tozalash	110
Бозоров А.Н. Техногенные отходы предприятий металлургической отрасли и разработка технологии их переработки	112
Xokimov A.E., Eminov A.M., Kadirova Z.R., Xamdamova Sh.Sh. Sho'rsuv gilining mineralogik tarkibi va texnologik xususiyatlarini kompleks tadqiq etish	116
Nuriddinova G.A., Jalilov Sh.N. KMS va PAA ishtirokida melamin va gossipol bilan modifikatsiyalangan mochevina-formaldegid asosidagi yelimlovchi-bog'lovchining strukturaviy va termik xususiyatlari	120
Тулаганова М.А., Маткаримов С.Т. Сравнительная оценка технологических схем извлечения технического теллура из медьэлектролитных шламов	124
Шомуротов Ш.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С., Юлдашев Ж.М., Олимжонов Ж.У., Туляшева М.А., Тураева Х.К. Восстановление оксимных производных декстрана и получение аминированного полисахарида	127
Амонова Н.М., Темиров Ў.Ш., Жўраев И.И. Оқова сув чўкиндиларини компостлашда органик моддалар, азот ва гумус моддаларининг ўзгариши	131
Очилов Э.А., Сайфиева П.О., Хамдамов Д.Х., Камолов Т.О. Исследование процесса извлечения скандия из зольных техногенных отходов с применением ионообменного сорбента	133