

О.Р. Ахмедов, Ш.А. Шомуротов, А.С. Тураев

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДИАЛЬДЕГИД ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Изучены особенности периодатного окисления целлюлозы, крахмала и пектина. Показано что скорость периодатного окисления увеличивается в ряду целлюлоза > крахмал > пектин. Также установлено, что предварительная обработка целлюлозы ацетоном приводит к повышению скорости и глубины периодатного окисления целлюлозы.

Современным направлением в химии полисахаридов для получения продуктов с новыми заранее заданными свойствами является их модификация, позволяющая устранять недостатки, присущие природным полисахаридам.

Среди производных полисахаридов особое место занимает диальдегид производные, электрофильные группы которых могут вступать во взаимодействие с широким классом нуклеофильных соединений, что дает возможность получить на их основе производные, обладающие такими ценными свойствами, как биологическая активность, гидрофильность, термоустойчивость, ионообменность и т. д [1,2].

Целью исследования являлось изучение особенностей периодатного окисления полисахаридов. В качестве объектов исследования выбраны хлопковая целлюлоза (Степень полимеризации - 2500, степень кристалличности 70%), кукурузный крахмал (молекулярная масса 180000, влажность 2,6%, плотность 1,58 г/см³) и цитрусовый пектин (молекулярная масса 160000, содержание –ОСН₃ групп, 7,6%). Как известно целлюлоза является жесткоцепным полимером, и она практически не растворяется в воде, крахмал и пектин в зависимости от температуры частично растворяются и образуют гели. Реакционная способность целлюлозы отличается от крахмала и пектина, что связана с ее конформационными и структурными особенностями.

Имеются многочисленные исследования по изучению периодатного окисления целлюлозы и ее производных [3,4], данный процесс идет длительное время, от нескольких дней до недель.

Реакционную активность целлюлозы можно увеличить предварительной ее активацией органическими растворителями. Как известно [5], обработка целлюлозы метиламином повышает скорость и степень ее этерификации в результате изменения физической структуры. В связи с этим с целью изменения скорости и глубины окисления проводили предварительную обработку целлюлозы органическими растворителями: метиламином и пиридином, так как они часто используются для активации целлюлозы, и ацетоном, который является инклюдирующим реагентом.

Обработку проводили с выдержкой целлюлозы в органических растворителях в течении определенного времени, после чего проводили периодатное окисление. Глубину реакции определяли по расходу окислителя (спектрофотометрическим методом) и по изменению состава функциональных групп (йодометрическим методом). Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние активации целлюлозы на окисление.

Образец	Продолжительность окисления, суток									
	3		6		9		12		15	
	С*	Й*	С*	Й*	С*	Й*	С*	Й*	С*	Й*
Целлюлоза	44	40	68	63	86	81	99	92	115	99
Целлюлоза, обработанная метиламином	46	42	71	66	92	86	105	89	120	85
Целлюлоза, обработанная пиридином	47	43	74	66	94	85	107	90	121	84
Целлюлоза, обработанная ацетоном	60	52	83	77	104	95	112	90	125	85

Степень окисления определена: С*- Спектрофотометрическим методом
Й*- Йодометрическим методом

Как видно из таблицы 1, увеличение продолжительности реакции более 12 суток приводит к некоторому уменьшению степени окисления (содержания альдегидных групп), что связана с протеканием побочной реакции – окисления образующихся альдегидных групп до карбоксильных.

Также видно, что у целлюлозы, обработанной органическими растворителями: метиламином, пиридином и ацетоном, по сравнению с необработанной, наблюдается повышение скорости и глубины окисления. Самая высокая скорость и глубина окисления фиксируется у целлюлозы, обработанной ацетоном.

По нашему мнению, причиной повышения реакционной способности целлюлозы, обработанной ацетоном, является невозможность по стерическим причинам, удаление ацетона, продиффундировавшегося внутрь набухшего волокна, при его высушивании. Вследствие присутствия молекул органического вещества внутри волокна расстояние между макромолекулами увеличивается и образование более прочных (водородных) связей между макромолекулами при высушивании набухших препаратов затрудняется, а иногда становится вообще невозможным. Благодаря большему расстоянию между макромолекулами, возможность диффузии окислителя внутрь волокна увеличивается, что и приводит к повышению скорости процесса окисления.

Периодатное окисление крахмала и пектина проводили без обработки органическими растворителями (предварительной активации). При этом сначала их выдерживали до набухания в буферном растворе и далее проводили периодатное окисление. Результаты исследования показаны на рис. 1, 2.

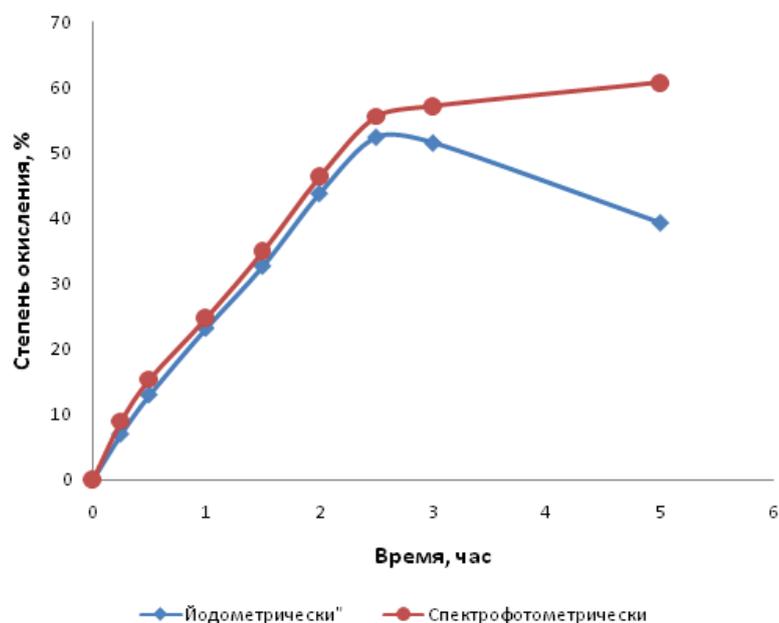


Рис. 1. Зависимость периодатного окисления пектина от продолжительности реакции.

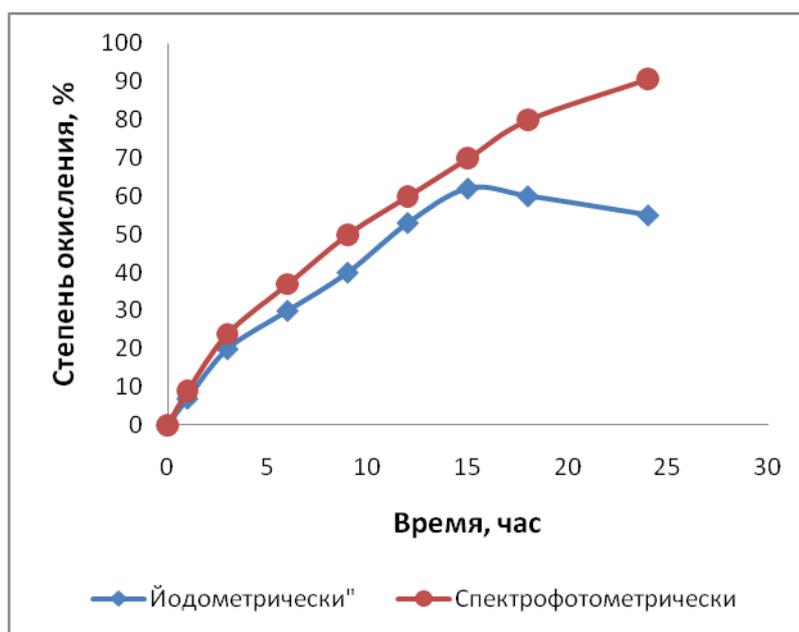


Рис. 2. Зависимость периодатного окисления крахмала от продолжительности реакции.

Как видно из рис. 1 и 2, с увеличением времени реакции увеличивается степень окисления пектина и крахмала, а скорость этого процесса у них намного выше, чем у целлюлозы. А также в обоих случаях наблюдается со временем уменьшение количества альдегидных групп за счет побочной

реакции – окисления образующихся альдегидных групп до карбоксильных. Данный процесс наблюдается при окислении пектина после 3 часов, а в случае крахмала после 15 часов.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что скорость периодатного окисления увеличивается в ряду целлюлоза > крахмал > пектин. Также установлено, что предварительная обработка целлюлозы ацетоном приводит к повышению скорости и глубины периодатного окисления целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ - спектры снимали на спектрофотометре СФ-26.

Активация целлюлозы. Активацию целлюлозы проводили с выдержкой целлюлозы в среде метиламина, пиридина и ацетона. После чего ее высушивали на воздухе.

Синтез диальдегид производных полисахаридов. Периодатное окисление целлюлозы проводили в буферной системе при рН 4,0-4,5. В качестве окислителя использовался 0,2 N раствор NaJO_4 . Продукты реакции промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы JO_4^- и JO_3^- и высушивали под вакуумом.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н.И.Кленкова, О.М.Кулакова, Н.А.Матвеева, Л.А.Волков, А.Д.Цилара, Ж. Прикл. химии, 38, 1077, 1965.
2. Дженкс У.Р. Механизм и катализ простых реакций карбонильной группы// Современные проблемы физической органической химии. Пер. с англ.; Под ред. М.Е.Вольпина. М., 1967. С. 342-392.
3. Ш. Нурмухамедов, Ш. Наджимутдинов, Х. У. Усманов, ДАН, т. 219, 6, 1371 (1974).
4. Ш. Нурмухамедов, А. Сарымсаков, Х.У. Усманов, Cellulose Chem. Technol. 9, 618-639 (1975).
5. В.Н.Сюткин, А.Г.Николаев, С.А.Сажин, В.М.Попов, А.А.Заморянский Диальдегидцеллюлоза высокой степени окисления Ж: химия растительного сырья. 1999. №2. С. 91–102

Институт биоорганической химии
им. А.С.Садыкова АН РУз

О.Р. Ахмедов, Ш.А. Шомуротов, А.С. Тураев.

ПОЛИСАХАРИДЛАРНИНГ ПЕРИОДАТ ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ ЎЗИГА
ХОС ХУСУСИЯТЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Целлюлоза, крахмал ва пектиннинг периодат оксидланиш реакцияси ўрганилди ва оксидланиш тезлиги целлюлоза > крахмал > пектин қаторида ортиб бориши аниқланди. Шунингдек, целлюлозани ацетон ёрдамида активлаш унинг оксидланиш тезлигини оширишини кўрсатди.

Akhmedov O.R., Shomurotov Sh.A., Turaev A.S.

CHARACTERISTICS OF SYNTHESIS OF DIALDEHYDE
DERIVATIVE POLYSACCHARIDES

Cellulose, starch and pectin's periodate oxidation characteristics were studied. It is shown that the rate of periodate oxidation increases in the following sequence cellulose > starch > pectin. Also it was found that pretreatment of cellulose with acetone increases speed and conversion degree of cellulose oxidation.