

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.9.74.792](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.9.74.792)^{1,2}**Ахмедов Олий Равшанович**¹старший научный сотрудник, PhD,
Института Биоорганической химии АН РУз,²старший преподаватель кафедры
«Аналитическая, физическая и коллоидная химия» ТХТИ, г.Ташкент¹**Тураев Аббасхан Сабирханович**главный научный сотрудник, д.х.н.,
акад. Института Биоорганической химии АН РУз²**Алихонова Зухрихон Саидходжаевна**к.х.н., доц. Кафедры
«Аналитическая, физическая и коллоидная химия» ТХТИ,
г.Ташкент²**Талипова Хабиба Салимовна**к.х.н., доц. Кафедры
«Аналитическая, физическая и коллоидная химия» ТХТИ,
г.Ташкент²**Рахматова Нодира Шавкатовна**старший преподаватель кафедры
«Аналитическая, физическая и коллоидная химия» ТХТИ,
г.Ташкент

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе представлены результаты, касающиеся синтеза азотсодержащих производных ксантановой камеди. Для получения, которых предварительно была проведена реакция периодатного окисления полисахарида и получены производные ксантановой камеди с различной степенью окисления. Физико-химическими методами анализа доказана структура и установлено количественное содержание альдегидных групп в макромолекулярной цепи полисахарида. При наличии реакционно активных альдегидных групп в структуре ксантановой камеди удалось осуществить реакцию конденсации с гуанидином и синтезировать новые макромолекулярные производные. Синтезированные производные исследованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и элементного анализа (по содержанию азота). Установлено, что количество гуанидина и степень замещения в синтезированных соединениях составляет 15.3 -39.0% и 34-85 мол.% соответственно. Используя модифицированную ксантановую камедь с различной степенью окисления можно варьировать количественным содержанием гуанидина и степенью замещения у продуктов реакции.

ABSTRACT

This study presents the results concerning the synthesis of nitrogen-containing derivatives of xanthan gum. The authors obtained xanthan gum derivatives with various oxidation states through the preliminary reaction of periodic oxidation of the polysaccharide. Through the physicochemical methods of analysis, the structure and established quantitative content of aldehyde groups in the macromolecular chain of the polysaccharide were proved. It was possible to carry out a condensation reaction with guanidine and to synthesize new macromolecular derivatives in the presence of reactive aldehyde groups in the structure of xanthan gum. The synthesized derivatives were further investigated through IR spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and elemental analysis for nitrogen content. Furthermore, it is found that the amount of guanidine and the degree of substitution in the synthesized compounds are 15.3-39.0% and 34-85 mol.%. Finally, when using modified xanthan gum with a different degree of oxidation it is possible to vary the quantitative content of guanidine and the degree of substitution in the reaction products.

Ключевые слова: полисахарид, ксантановая камедь, модификация, гуанидин, степень окисления, производные, анализ.

Key words: polysaccharide, xanthan gum, modification, guanidine, degree of oxidation, derivatives, analysis.

Введение. Свойственный полисахаридам уникальный комплекс физико-химических и механических характеристик определяет их широкое практическое применение в различных отраслях промышленности. При этом благодаря вариативной структуре полисахаридов удается проводить и разрабатывать новые методы

химических модификаций биомолекул, тем самым пополнять их класс новыми представителями, обладающими более ценными техническими свойствами.

В последнее время все чаще стали появляться научные исследования, направленные на получение новых производных ксантановой камеди

[1,2]. Известно, что ксантановая камедь является нетоксичным, биосовместимым и весьма доступным биополимером, широко применяемым в различных отраслях промышленности. В частности, ксантановая камедь используется в качестве загустителей, стабилизаторов и эмульгаторов в пищевой, нефтяной и других отраслях промышленности. В промышленных объемах ксантановая камедь получается методом ферментации сахарозы или глюкозы бактериями

Xanthomonas campestris. По химической природе она представляет собой ионогенный полисахарид, главная цепь которого идентична целлюлозе и состоит из остатков β -D-глюкозы соединенных между собой посредством 1,4-гликозидной связи (рис.1). Боковая часть камеди содержит остатки D-глюкуроновой кислоты, связанных с обеих сторон молекулами маннозы. В свою очередь, единицы D-маннозы содержат в структуре ацетильные и пируватные группы.

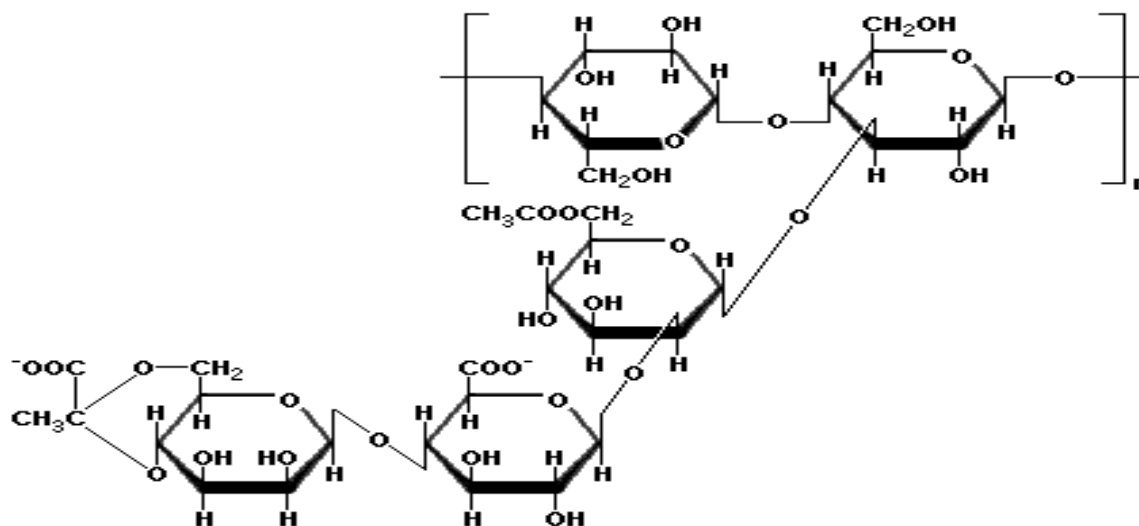


Рис.1. Структурная формула ксантановой камеди

Присутствие в макромолекулах ксантановой камеди вициально расположенных гидроксильных групп у C_2 и C_3 открывает возможности проведения реакции периодатного окисления и введения в структуру реакционноактивных альдегидных групп, легко взаимодействующих с различными нуклеофильными соединениями.

В настоящей работе для получения новых макромолекулярных производных была использована ксантановая камедь очищенная, имеющая следующие характеристики: вязкость ≥ 1400 , цвет - белый с бежевым оттенком, pH 1% раствора 6,0-6,2. В качестве нуклеофильного реагента выбран гуанидина гидрокарбонат - $(H_2N)_2C=NH \times 1/2 H_2CO_3$, марки х.ч. Выбор нуклеофильного реагента обусловлено тем, что гуанидин легко вступает в реакцию конденсации с альдегидными группами и выполняет роль гидрофильного фрагмента в макромолекулярной цепи ксантановой камеди.

Методы и материалы. В стеклянном стакане 1 г полисахарида залили 100 мл дистиллированной воды и оставили набухать на 2 ч, затем добавили 100 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,5 и 0,5 М раствора $NaIO_4$ при молярном соотношении $KK:NaIO_4=1:1$ процесс окисления продолжался 1-6 ч, при температуре 20-25 °С. По окончании реакции периодатного окисления, модифицированный полисахарид осаждали ацетоном. Образовавшиеся осадки промывали 75%-ным этанолом до отрицательной реакции на ионы IO_4^- и IO_3^- (контроль по реакции с раствором азотнокислого

серебра). Полученные диальдегиды ксантановой камеди (ДАКК) сушили в темноте под вакуумом над P_2O_5 . Содержание альдегидных групп определили оксимным методом [3].

Получение гуанидина ксантановой камеди.

К растворам, содержащим 0,025 моль гуанидина гидрокарбоната добавляли 0,01 моль ДАКК, из расчета 1 моль диальдегидных звеньев на 2,5 моль $(H_2N)_2C=NH$ и перемешивали при температуре 20-25 °С в течение 1 часа. Продукты реакции осаждали и промывали ацетоном. Образовавшиеся осадки растворяли в воде, нейтрализовали 5 % раствором HCl (до pH 6,5), очищали от примесей методом диализа в течение 48 ч и высушивали лиофилизацией.

ИК-спектры полученных соединений, записаны на Фурье ИК-спектрометре Vector-22 в области длин волн $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr . Состав полученных гуанидинсодержащих производных ксантановой камеди изучали по содержанию азота. Количество азота в образцах определяли методом Кьельдаля [4].

Степень замещения и содержание гуанидина в конечных продуктах вычисляли по содержанию азота. Физическую структуру ксантановой камеди и ее модифицированной формы исследовали на порошковом дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Термоаналитические исследования образцов проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Температурный диапазон

измерений составлял 25-400 °С, скорость нагрева равнялась 5 К/мин.

Результаты и обсуждение

На рис.2 видно, что в ИК-спектре ксантановой камеди присутствуют полосы поглощения в

области 3360 см^{-1} (-OH); 2903 см^{-1} (-CH₂-); 1729 см^{-1} (-COO-); 1060 см^{-1} (-C-O-C-). ИК-спектр ДАКК содержит поглощение в области 1725 см^{-1} характерная для -CHO группы.

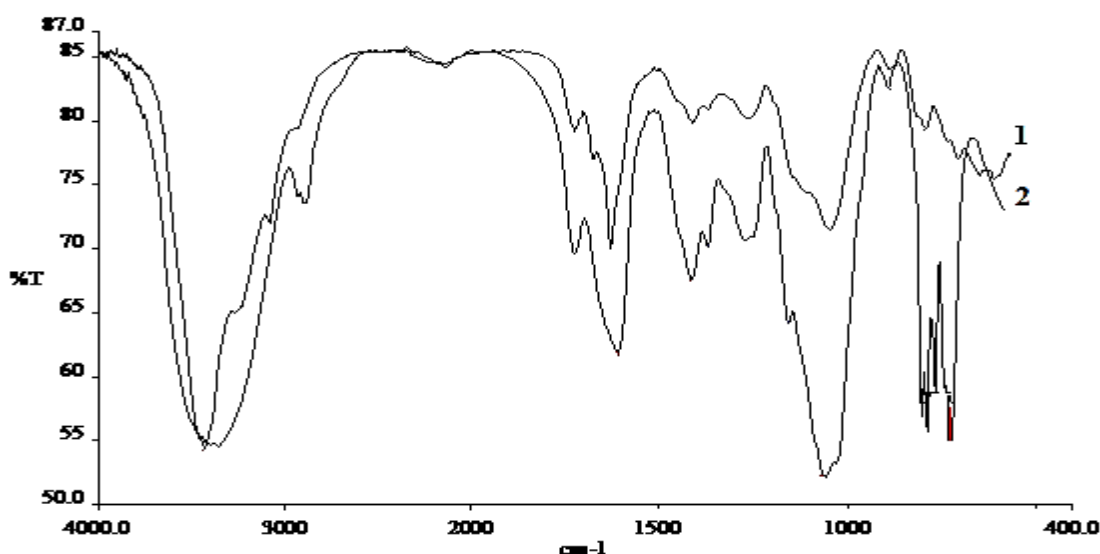


Рис.2. ИК-спектры ДАКК (1) и ксантановой камеди (2)

На рис. 3 представлены данные характеризующие зависимость степени окисления КК от продолжительности времени реакции. Как видно на рисунке, реакция окисления протекает с большой скоростью первые 1-3 часа, при этом степень окисления полисахарида составляет 18-37 мол.%, затем постепенно начинает снижаться и продолжается примерно с постоянной скоростью, что связано с уменьшением концентрации

окислителя (NaIO_4) в реакционной среде. Наибольшая степень окисления КК наблюдается, при продолжительности времени реакции 5 часов и составляет 44 мол.%. При проведении реакции окисления более 5 часов, количество альдегидных групп начинает уменьшаться в результате протекания побочной реакции перекисления -CHO групп до -COOH [3].

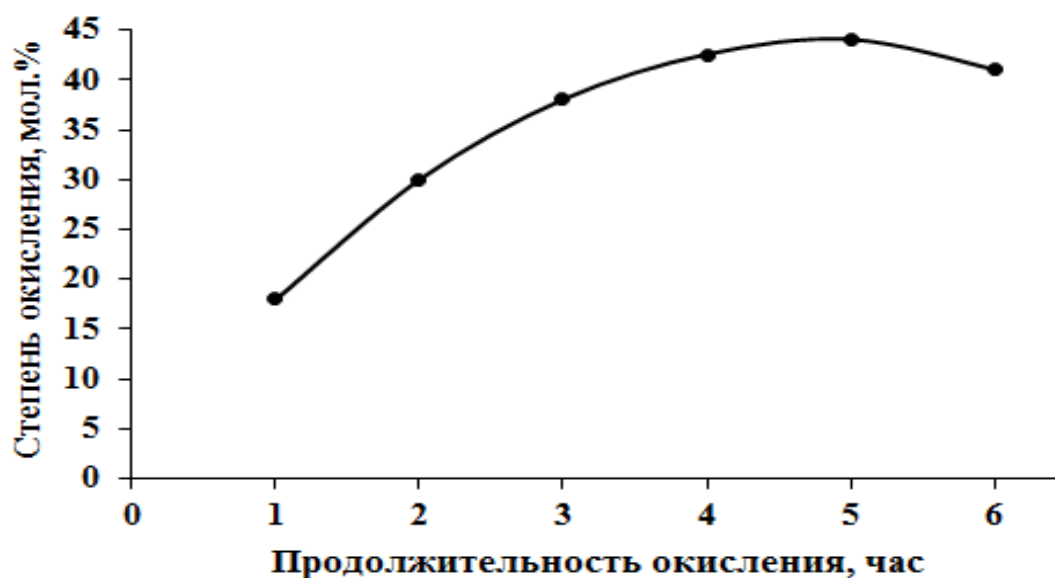


Рис.3. Зависимость степени окисления КК от продолжительности реакции

В целях изучения физической (надмолекулярной) структуры (аморфное или кристаллическое состояние) ксантановой камеди и

ее диальдегид производных, были проведены рентгеноструктурные исследования, результаты которых представлены на рис.4. Из

представленных результатов видно, что КК имеет широкий дифракционный пик в области 23°. Появление дифракционного пика связано с двухспиральной конформацией ксантановой камеди, за счет которой происходит образование внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей, что придает полисахариду

определенную степень кристалличности. В процессе периодатного окисления происходит разрыв связей -C-C- и образуются альдегидные группы, что приводит к уменьшению количества -ОН групп, разрушению упорядоченных упаковок полисахарида и снижению степени кристалличности [5].

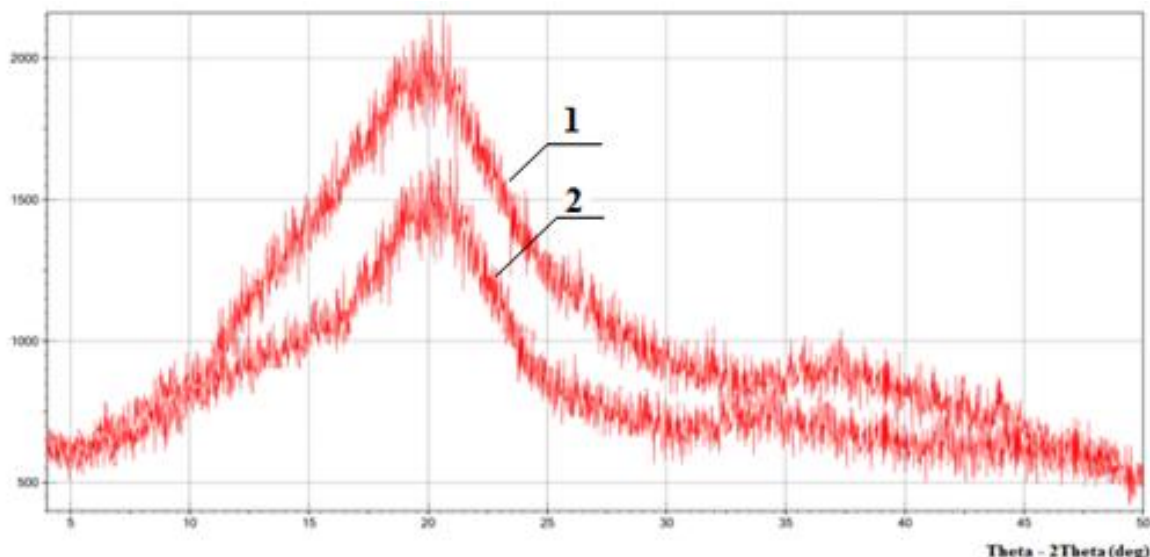
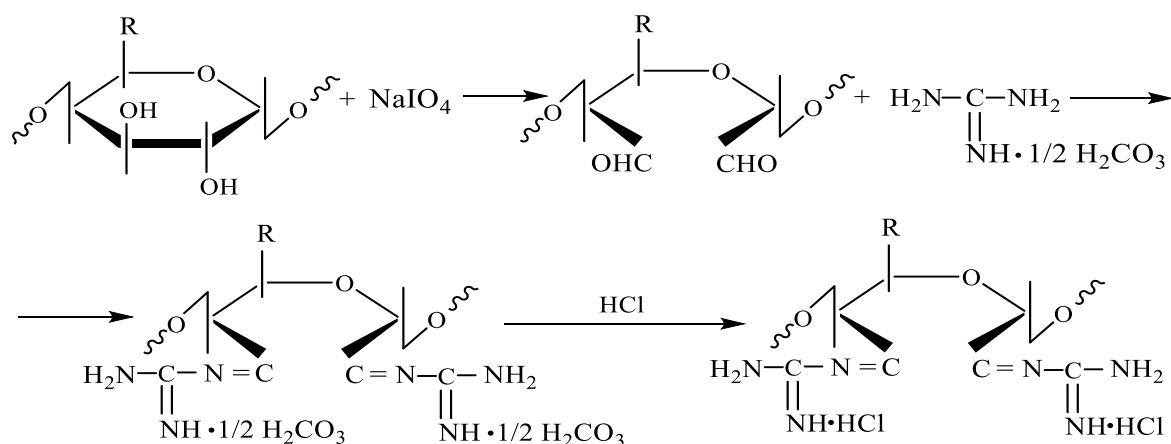


Рис. 4. Рентгенограммы ксантановой камеди (1) и ДАКК со степенью окисления 18 мол. %.

Из литературных данных известно [6-8], что благодаря электрофильным группам (-CHO) расположенных в макромолекулах окисленных полисахаридов, они легко вступают в реакцию конденсации с нуклеофильными реагентами, имеющими в структуре первичную аминогруппу (R-NH₂). Это позволяет ввести в макромолекулы биополимеров не только новые функциональные

группы, но и лекарственные препараты. Пользуясь этим, по ниже приведенной схеме, нами были получены гуанидинсодержащие производные ксантановой камеди.

Окисление ксантановой камеди и взаимодействие полученных продуктов с гуанидином проведено по следующей схеме:



При исследовании гуанидина ксантановой камеди методом ИК-спектроскопии обнаружены полосы поглощения в области 3391 см⁻¹ (-OH), 2823 см⁻¹ (-CH₂-) и 1667 см⁻¹ характерная азометиновой связи (-C=N-).

Как видно из табл.1, с увеличением степени окисления ксантановой камеди повышаются: степень замещения, количество гуанидина и растворимость конечных продуктов. Полученные данные показывают, что при мольном соотношении -CHO:(H₂N)₂C=NH=1,0:2,5 происходит

практически полное взаимодействие альдегидных групп полисахарида с гуанидином. В свою очередь продукты, полученные на основе диальдегид производных ксантановой камеди, в зависимости от степени замещения являются растворимыми в

воде. Растворимость этих продуктов обусловлена наличием в структуре гуанидиновых групп, способствующих появлению полиэлектролитных свойств.

Таблица 1.

Состав продуктов взаимодействия окисленной ксантановой камеди с гуанидином при $t=20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношении $-\text{CHO}:(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}=1,0:2,5$.

№	Степень окисления КК, мол. %	Содержание азота, %	Степень замещения мол. %	Количество гуанидина, %	Растворимость в воде
1	18	8,2	34	15,3	Не раст.
2	29	13,0	57	23,8	Растворим
3	37	15,8	72	32,5	Растворим
4	41	18,0	80	38,2	Растворим
5	44	18,5	85	39,0	Растворим

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляют собой методы, позволяющие оценить термическую стабильность химических соединений. С этой целью, нами был проведен термоаналитический анализ исследуемых соединений (рис.5 и 6).

Анализ кривых ТГА и ДСК (рис.5) ксантановой камеди показывает, что разложение

полисахарида начинается в диапазоне $70-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с выделением связанной и адсорбированной воды. Максимальная деструкция камеди начинается при температуре $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, что вероятно связано разрушением карбоксильных, гидроксильных, ацетильных и пируватных групп биополимера. На кривой ДСК ксантановой камеди имеются эндотермический и экзотермический эффекты при температуре 104 и $290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

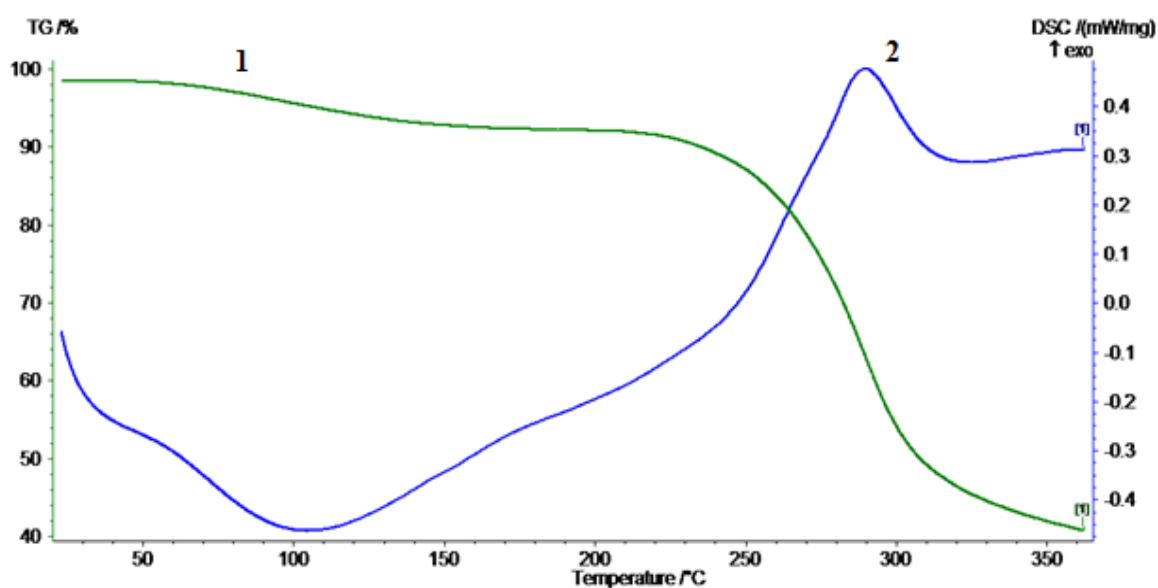


Рис. 5. ТГ (1) и ДСК (2) ксантановой камеди

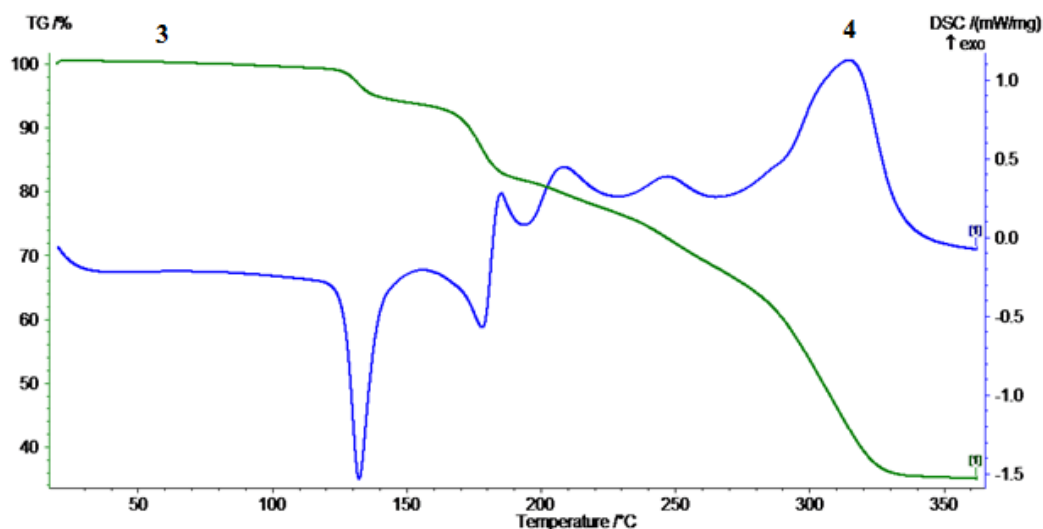


Рис.6. ТГ (3) и ДСК (4) гуанидина ксантановой камеди

Термическое разложение гуанидина ксантановой камеди проходит в три этапа. Начальный этап наблюдается при температуре более 60 °С, что связано с выделением воды. Вторая стадия (термическое разложение) наблюдается при температуре 130-190 °С. В этом температурном диапазоне происходит обрыв гуанидиновых фрагментов от макромолекулы полисахарида. Третий этап включает максимальную скорость разложения гуанидина ксантановой камеди, которое протекает в диапазоне 190-330 °С. На кривой ДСК гуанидина ксантановой камеди имеются два эндотермических пика (132 и 178 °С) и экзотермический эффект при температуре 315 °С.

Выводы. Осуществлена химическая модификация природного полимера (ксантановой камеди) периодатом натрия. Варьируя продолжительности времени реакции периодатного окисления получены образцы со степенью окисления 16-44 мол.%. Установлено, что химическая трансформация гидроксильных групп в -СНО приводит к снижению степени кристалличности полисахарида. На основе реакции конденсации окисленных производных ксантановой камеди и гуанидина синтезированы азотсодержащие соединения. Найдено, что с увеличением содержания альдегидных групп в ксантановой камеди возрастает: содержание азота, степень замещения и количество гуанидина в конечных продуктах. Методами ТГА и ДСК выявлены термические свойства синтезированных продуктов.

Список литература

1. Hamcerencu M., Desbrieres J., Popa M., Khoukh A., Riess G. New unsaturated derivatives of Xanthan

gum: Synthesis and characterization // *Polymer*. 2007. 48(7). P.1921-1929.

2. Wang B., Han Y., Lin, Q., Liu H., Shen C., Nan K., Chen H. *In vitro* and *in vivo* evaluation of xanthan gum-succinic anhydride hydrogels for the ionic strength-sensitive release of antibacterial agents // *Journal of Materials Chemistry B*. 2016. 4(10). P.1853-1861.

3. Гумникова В.И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения / Дисс. на хим. науки. Москва. 2014. С.137.

4. Liu K., Xu Y., Lin X., Chen L., Huang L., Cao S., Li J. Synergistic effects of guanidine-grafted CMC on enhancing antimicrobial activity and dry strength of paper // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol.110. 382-387.

5. Guo J., Ge L., Li X., Mu Ch., Li D. Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films // *Food Hydrocolloids*. 2014. Vol.39. P. 243-250.

6. Tevyashova A. N., Olsufyeva E. N., Preobrazhenskaya M. N., Klyosov A. A., Zomer E., D. Platt. New Conjugates of Antitumor Antibiotic Doxorubicin with Water-Soluble Galactomannan: Synthesis and Biological Activity // *Russian journal of bioorganic chemistry*. 2007. Vol.33 (1). P.139-145.

7. Хомяков К.П., Вирник А.Д., Ушаков С.Н., Роговин З.А. Синтез полимерных лекарственных соединений на основе производных декстрана // *Высокомолекулярные соединения*. 1965. Т.7. №6. С. 1035-1040.

8. Thiangtham S., Runt J., Manuspiya H. Sulfonation of dialdehyde cellulose extracted from sugarcane bagasse for synergistically enhanced water solubility // *Carbohydrate Polymers*. Vol.208. 314-322.