

О. Р. Ахмедов, PhD, с.н.с.

Ш. А. Шомуротов, д-р хим. наук, в.н.с.

К. С. Гилевская, доц., канд. хим. наук., в.н.с.
(ГНУ ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск);

А. С. Тураев, акад., г.н.с.,
(ИБОХ АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан)

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОЙ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В условиях возрастающего интереса к безопасным материалам целлюлоза и её многочисленные производные занимают одно из ведущих положений среди возобновляемых природных полимеров. Особое значение в разработке новых функциональных материалов приходится на диальдегидцеллюлозу (ДАЦ), которая рассматривается как перспективная полимерная платформа для целенаправленной химической модификации.

Известно, что ДАЦ получают методом периодатного окисления, при котором происходит селективное расщепление C_2-C_3 гликольной связи в элементарном звене полисахарида с образованием двух альдегидных функциональных групп. Формирование электрофильных реакционно-способных центров существенно повышает химическую активность всей макромолекулы и создаёт предпосылки для проведения разнообразных химических превращений.

Важным достоинством ДАЦ является возможность регулирования её структурных, морфологических и физико-химических характеристик путём варьирования условий периодатного окисления (концентрации окислителя, температуры, продолжительности реакции и pH среды).

Данное обстоятельство открывает широкие перспективы для получения модифицированных целлюлозных материалов с заранее заданными свойствами, предназначенных для применения в медицине, фармацевтике и других областях практической деятельности.

Одной из примечательных особенностей ДАЦ является нерастворимость в воде и других органических растворителях даже при высокой степени окисления. Данный факт можно объяснить образованием полуацетальных связей между альдегидными и гидроксильными группами ДАЦ, расположенными в основной макроцепи.

В свою очередь, образование внутри- и межмолекулярных полуацетальных связей приводит к формированию сшитой структуры, что препятствует растворению ДАЦ в воде. Вместе с тем разрыв легкогидролизуемых полуацетальных связей может быть осуществлён тем-

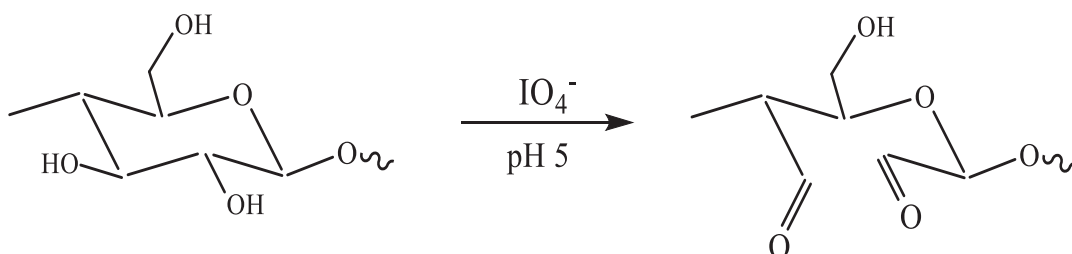
пературным воздействием. В результате этого становится возможным частичное или полное растворение ДАЦ в водной среде.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящего исследования было получение и исследование некоторых свойств водорастворимой диальдегидцеллюлозы (ВРДАЦ). В качестве исходного сырья использовали хлопковую целлюлозу (ХЦ) со средней молекулярной массой (M_{cp}) 230 000 Да.

Условия синтеза ДАЦ. Для получения ДАЦ в склянку из тёмного стекла ёмкостью 500 мл помещали 0,05 моль ХЦ и приливали 200 мл ацетатного буферного раствора с рН 5. После полного набухания целлюлозы добавляли 0,2 н раствор $NaIO_4$ при молярном соотношении ХЦ: $NaIO_4 = 1,0:1,5$.

Процесс окисления ХЦ продолжался 8 суток при $t=20\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании реакции периодатного окисления продукт отфильтровывали на полотняном фильтре и последовательно промывали 0,5-1,0 л воды, затем 200-250 мл ацетона до отрицательной реакции на ионы IO_4^- и IO_3^- (контроль по реакции с раствором азотнокислого серебра). Продукты реакции сушили в темноте под вакуумом над P_2O_5 .

Степень окисления ДАЦ, вычисленная методом йодометрического титрования, составила 90 моль%, что свидетельствует о практически полном расщеплении C_2-C_3 гликольной связи в мономерных единицах. Общая схема периодатного окисления целлюлозы выглядит следующим образом:



Изучение растворимости ДАЦ в водной среде. Для установления влияния температуры и времени на растворимость ДАЦ 0,5 г высушенного образца суспендировали в 50 мл воды и нагревали при $t=80-100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-10 часов. Далее реакцию смесь охлаждали в проточной воде и центрифугировали в течение 15 минут для удаления остаточного твёрдого вещества. Надосадочную жидкость помещали в полупроницаемые мембраны (с пределом пропускания по белку 3000 Да) и диализовали в течение 48 часов. Конечные продукты выделяли сублимационной сушкой. Молекулярную массу ВРДАЦ определяли методом эксклюзионной хроматографии.

Проведённые исследования показали, что выход, состав и моле-

кулярная масса полученных образцов ВРДАЦ зависят от температуры и продолжительности термического воздействия. Как видно из данных, приведённых в таблице, повышение температуры от 80 до 100 °С сопровождается закономерным увеличением выхода ВРДАЦ по отношению к исходной ДАЦ, указывая на интенсификацию растворения и перехода окисленной целлюлозы в растворимое состояние.

Увеличение времени обработки приводит к росту выхода конечных продуктов. При этом одновременно наблюдается снижение степени окисления ВРДАЦ, обусловленное частичным разрушением альдегидных групп при более высокой температуре.

Следует отметить, что средняя молекулярная масса ВРДАЦ уменьшается с увеличением как температуры, так и продолжительности нагревания, свидетельствуя о протекании деструктивных процессов в полимерной цепи.

Наиболее выраженное снижение $M_{ср}$ полученных ВРДАЦ наблюдается при температуре 100 °С и времени 10 ч, указывая на частичный гидролитический разрыв гликозидных связей между мономерными единицами.

Таблица – Условия растворения и характеристики ВРДАЦ

t, °С	τ, час	Выход ВРДАЦ по отношению к исходной ДАЦ, %	Степень окисления, моль%	$M_{ср}$, Да
80	5	10,4	87	48 000
80	8	12,6	83	45 600
80	10	15,0	80	44 200
90	8	18,4	80	43 500
90	10	21,5	78	41 300
100	5	25,4	78	42 600
100	8	31,5	75	41 000
100	10	33,8	75	39 500

Таким образом, проведенные исследования показали, что интенсификация условий растворения ДАЦ приводит к увеличению выхода ВРДАЦ, однако сопровождается деградацией структурных характеристик. В частности, повышение температуры и продолжительности термической обработки обуславливает снижение степени окисления и средней молекулярной массы ВРДАЦ, за счет протекания деструкции ДАЦ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Агентство инновационного развития Республики Узбекистан
(проект №FL-8824063355).*