

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА ИЗ ПАНЦИРЯ РАКООБРАЗНЫХ

Н.В. Долгопятова, В.Ю. Новиков, Ю.А. Кучина, И.Н. Коновалова

Наталья Владимировна Долгопятова (ORCID 0000-0001-8124-9788)*, Юлия Анатольевна Кучина (ORCID 0000-0003-3419-1442), Ирина Никандровна Коновалова (ORCID 0000-0003-1116-0205)
Кафедра химии, Мурманский государственный технический университет, ул. Спортивная, 13, Мурманск, Российская Федерация, 183010.
E-mail: iranion@yandex.ru *, uak2008@mail.ru, konovalova-mgtu@rambler.ru

Виталий Юрьевич Новиков (ORCID 0000-0003-1733-5838)
Кафедра химии, Мурманский государственный технический университет, ул. Спортивная, 13, Мурманск, Российская Федерация, 183010
Полярный филиал «ВНИРО» («ПИНРО» им. Н.М. Книповича), ул. Академика Книповича, 6, Мурманск, Российская Федерация, 183038
E-mail: nowitaly@yandex.ru

Хитозан, получаемый деацетилизацией хитина, широко применяется в медицине и различных отраслях промышленности. В зависимости от областей использования требуется хитозан с различной степенью деацетилизации (СД) и молекулярной массой (ММ). При щелочном деацетилировании одновременно происходит расщепление гликозидных связей, приводящее к снижению ММ полисахарида. Изучено влияние условий щелочного деацетилизации на СД, ММ и степень кристалличности (СК) креветочного и крабового хитозана. Хитозан получали деацетилизацией хитина в стандартных условиях: концентрация NaOH 50%, температура $t = 95 \pm 3$ °C, время 60 мин. Полученные образцы хитозана далее подвергали двух-, трех- и четырехкратному деацетилированию при тех же условиях. СД определяли методом инфракрасной спектроскопии, молекулярную массу – вискозиметрическим методом. СК оценивали по дифрактограммам, полученным методом рентгенофазового анализа. Изучена кинетика деацетилирования и деструкции хитозана в стандартных условиях и при насыщении реакционной смеси газообразным азотом, воздухом и кислородной смесью. Установлено, что после первого деацетилирования в стандартных условиях ММ практически не изменяется, после второго и третьего – снижается в 1,5-2 раза по сравнению с молекулярной массой исходного хитина. Максимальная степень деацетилирования составила 92,0-92,5%. При насыщении реакционной смеси и без ее насыщения газообразным азотом, воздухом и кислородной смесью степень деацетилирования достигает постоянных значений через 60 мин от начала реакции и составляет 80-83%. В этих условиях степень кристалличности хитозана незначительно изменяется и составляет 46-52%. При деацетилировании в атмосфере азота ММ хитозана практически не изменяется. Растворенный молекулярный кислород приводит к окислительной деструкции полисахарида и снижению ММ. Полученные результаты могут быть использованы для регулирования ММ хитозана независимо от его степени деацетилирования, поскольку СД не зависит от присутствия кислорода в реакционной смеси.

Ключевые слова: хитозан, деацетилирование, деструкция, степень деацетилирования, молекулярная масса, степень кристалличности

Для цитирования:

Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Кучина Ю.А., Коновалова И.Н. Влияние условий деацетилирования на физико-химические свойства хитозана из панциря ракообразных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 77–86

For citation:

Dolgopyatova N.V., Novikov V.Yu., Kuchina Yu.A., Konovalova I.N. Effect of deacetylation conditions on the physico-chemical properties of chitosan from crustacean shells. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 77–86

EFFECT OF DEACETYLATION CONDITIONS ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CHITOSAN FROM CRUSTACEAN SHELLS

N.V. Dolgopyatova, V.Yu. Novikov, Yu.A. Kuchina, I.N. Konovalova

Nataliya V. Dolgopyatova (ORCID 0000-0001-8124-9788)*, Yuliya A. Kuchina (ORCID 0000-0003-3419-1442), Irina N. Konovalova (ORCID 0000-0003-1116-0205)

Department of Chemistry, Murmansk State Technical University, Sportivnaya st., 13, Murmansk, 183010, Russia
E-mail: iranion@yandex.ru *, uak2008@mail.ru, konovalova-mgtu@rambler.ru

Vitaliy Yu. Novikov (ORCID 0000-0003-1733-5838)

Department of Chemistry, Murmansk State Technical University, Sportivnaya st., 13, Murmansk, 183010, Russia
Polar Branch of VNIRO («PINRO» named after N.M. Knipovich), Academician Knipovich st., 6, Murmansk, 183038, Russia

E-mail: nowitaly@yandex.ru

Chitosan, obtained by deacetylation of chitin, is widely used in medicine and various industries. Depending on the areas of use, chitosan is required with varying deacetylation degrees (DD) and molecular weight (MW). With alkaline deacetylation, glycosidic bonds are simultaneously cleaved, leading to a decrease in the polysaccharide MW. The effect of alkaline deacetylation conditions on DD, MW and the crystallinity degree (CD) of shrimp and crab chitosan was studied. Chitosan was obtained by deacetylation of chitin under standard conditions: NaOH concentration 50%, temperature $t = 95 \pm 3$ °C, during 60 min. The obtained chitosan samples were further subjected to two-, three- and four-fold deacetylation under the same conditions. DD was determined by infrared spectroscopy, MW - by viscometric method, CD was assessed by diffraction patterns obtained by X-ray phase analysis. The kinetics of deacetylation and destruction of chitosan has been studied under standard conditions and when the reaction mixture is saturated with gaseous nitrogen, air, and an oxygen mixture. It was found that after the first deacetylation under standard conditions, MW practically does not change, after the second and third, it decreases by 1.5-2 times compared to the molecular weight of the initial chitin. The maximum DD was 92.0-92.5%. With saturation of the reaction mixture and without saturation with gaseous nitrogen, air and oxygen mixture, the DD reaches constant values after 60 min from the beginning of the reaction and is 80-83%. Under these conditions, the crystallinity degree of chitosan changes insignificantly and amounts to 46-52%. Upon deacetylation in a nitrogen atmosphere, the MW of chitosan practically does not change. Dissolved molecular oxygen leads to oxidative degradation of the polysaccharide and a decrease in MW. The results obtained can be used to control the MW of chitosan regardless of its DD, since DD does not depend on the presence of oxygen in the reaction mixture.

Key words: chitosan, deacetylation, destruction, deacetylation degree, molecular weight, crystallinity degree

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан – один из природных полисахаридов, представляющих повышенный интерес для многих отраслей промышленности, медицины, сельского хозяйства, косметики. Он обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, широким спектром биологической активности и большой возобновляемой сырьевой базой [1].

Свойства хитозана определяются в основном его степенью деацетилирования (*СД*), молекулярной массой (*ММ*) и надмолекулярной структурой, в частности, степенью кристалличности (*СК*), определяющей упорядоченность молекул хитозана в твердой фазе.

Так, например, увеличение *СД* приводит к росту прочности на разрыв, удлинению, увеличению скорости пропускания водяного пара хитозановых пленок [2]. С увеличением *СД* растет антибактериальная и противогрибковая активность [3, 4].

ММ влияет на растворимость хитозанов, их механическую прочность, эластичность пленок и волокон, что определяет требования к *ММ* в разных областях применения хитозана. Увеличение *ММ* хитозана снижает растворимость хитозана в водных растворах, повышает прочность при растяжении и влагопоглощение пленок [5, 6]. Хитозаны с высокой *ММ* используются в медицине при производстве стоматологических материалов, лечении ожогов и инфекций, в сельском хозяйстве для

борьбы с вредителями и болезнями растений, для производства пищевых продуктов, в биотехнологии для получения пленок и микрокапсулирования [5, 7, 8].

Низкомолекулярные хитозаны с высокой *СД* обладают лучшей растворимостью и на порядок более высокой биологической активностью по сравнению с высокомолекулярными хитозанами [9].

Ранозаживляющее действие хитина и хитозана возрастает с уменьшением *ММ* и увеличением *СД* [10, 11].

Установлено, что степень противовирусной устойчивости, индуцированной хитозаном, также возрастает с уменьшением *ММ* хитозана, при этом мономеры хитина и хитозана D-глюкозамин и N-ацетилглюкозамин противовирусной активностью не обладают [12].

Сведения, приведенные в литературе о влиянии *ММ*, *СД* и *СК* хитозана на его эксплуатационные свойства, являются несистематизированными и разрозненными, что затрудняет выработку требований к показателям хитозана для конкретных областей применения.

Выделение и очистка хитина из сырья осуществляется химическими или биохимическими методами, которые оказывают влияние на *ММ*, *СД* и *СК* получаемого полисахарида.

Наибольшее влияние на изменение свойств молекулы хитина оказывает стадия деацетилирования. При деацетилировании в широких диапазонах значений изменяется прежде всего *СД*. При обычной щелочной обработке, используемой в промышленном получении хитозана, *СД* увеличивается до 75-80%. При этом изменяются и два других показателя: *ММ* уменьшается, *СК* проходит через минимум в области *СД* 50% и затем снова увеличивается, но меняется структура кристаллической области.

Получение хитозана с заданными свойствами требует детального изучения влияния условий обработки хитина на *СД*, *ММ* и *СК*, так как любая химическая или механическая обработка хитина затрагивает в разной степени все три показателя.

Известно, что на свойства хитозана влияют концентрация и природа щелочи, используемой для деацетилирования хитина, температура и продолжительность деацетилирования, размер частиц и влажность исходного хитина, интенсивность перемешивания реакционной смеси [13]. Установлено также значительное влияние на свойства хитозана кратности обработки хитина в концентрированной щелочи и наличия молекулярного кислорода в га-

зовой атмосфере, в которой проводится деацетилирование [18, 19, 30].

Независимое регулирование *СД* и *ММ*, подбор условий проведения реакции гетерогенного деацетилирования хитина с целью получения хитозана с заданными физико-химическими свойствами является актуальным.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения влияния на *СД*, *ММ* и *СК* креветочного и крабового хитозана, полученного путем многократной обработки хитина раствором щелочи и насыщения реакционной смеси газообразным азотом, воздухом и кислородной смесью.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили образцы хитина, полученные из панциря камчатского краба *Paralithodes camtschaticus* и панциря северной креветки *Pandalus borealis* по технологии, включающей депротеинизацию 4 %-ным раствором NaOH, деминерализацию 7,2 %-ным раствором HCl и повторную депротеинизацию 4 %-ным раствором NaOH [13].

ММ хитина определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии по методике, приведенной в [13]. Хроматографирование выполняли на системе ВЭЖХ LC-10A_{VP} («Shimadzu Corp.», Япония).

ММ образцов хитозана определяли вискозиметрическим методом [14].

СД хитина/хитозана определяли методом инфракрасной спектроскопии и рассчитывали по методике, описанной в работе [15]. Спектры поглощения в ИК-области записывали на инфракрасном Фурье спектрофотометре IRTracer-100 («Shimadzu», Япония) в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹ [16, 17].

Хитозан получали деацетилированием креветочного хитина 50 %-ным раствором гидроксида натрия при массовом соотношении хитозан:раствор NaOH = 1:30 при температуре 95±3 °С в течение 60 мин с последующей промывкой водой до нейтральной среды и сушкой на воздухе при комнатной температуре (стандартное деацетилирование). Для полученных таким образом образцов далее проводили дискретное двух- трехкратное деацетилирование. Для устранения влияния кристалличности после трехкратного деацетилирования образец хитозана переосаждали из раствора в уксусной кислоте, промывали дистиллированной водой, сушили в лиофильной сушилке и проводили четвертое деацетилирование.

Образцы хитозана получали также однократным деацетилизацией хитина при температуре 95 ± 3 °С в течение 1-4 ч и деацетилизацией хитина в течение 4 ч при поддержании концентрации щелочи постоянной (50 % масс) каждый 1 ч в процессе деацетилирования.

Для изучения кинетики деацетилирования при насыщении реакционной смеси молекулярным кислородом, воздухом и азотом деацетилирование крабового хитина проводили в стеклянных колбах на глицериновой бане при температуре $100,0 \pm 0,5$ °С при постоянном перемешивании. Начало реакции фиксировали с момента смешивания нагретых отдельно друг от друга до $100,0 \pm 0,5$ °С порошкообразного хитина и концентрированного раствора NaOH. Реакцию прерывали быстрым переносом реакционной смеси в избыток (1:15 по объему) охлажденного до 6 ± 2 °С 96% этилового спирта. Осадок центрифугировали и промывали 80 %-ным этиловым спиртом до нейтрального значения pH. Хитозан сушили в сушильном шкафу при температуре 60 ± 2 °С. Были выполнены четыре варианта условий деацетилирования: 1 – стандартное, с использованием раствора, первоначально находящегося в равновесии с воздухом, 2 – деацетилирование при постоянном насыщении раствора газообразным азотом (0% O₂), 3 – воздухом (около 20% O₂) и 4 – кислородной смесью (95% O₂).

Рентгенофазовый анализ образцов хитина и хитозана был выполнен в ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН на дифрактометре Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000 в лаборатории физико-химических методов анализа. СК рассчитывали по методикам, приведенным в работах [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что кинетическая кривая изменения *СД* при реакции щелочного деацетилирования хитина/хитозана в условиях однократного деацетилирования имеет два участка, соответствующие быстрому и медленному деацетилированию [18]. *СД*, близкая к 100%, в этих условиях не достигается. Однократная обработка хитина концентрированной щелочью позволяет получить хитозан с максимальной *СД* около 80%.

Для объяснения остановки реакции деацетилирования на втором участке кинетической кривой обсуждаются различные гипотезы. Снижение скорости деацетилирования объясняется уменьшением концентрации щелочи с 50% до 43% в процессе деацетилирования, изменением морфологии

частично деацетилизованного хитина при промывках, существованием обратной реакции ацетилирования [29], влиянием пористости частиц хитина на диффузию гидроксид-ионов и продуктов реакции, влиянием сольватации или гидратации реагирующих частиц на их взаимодействие с хитином [13].

В работе [21] обсуждается сольватация молекул хитина и гидроксида натрия. Авторы этой работы предполагают образование сольватов NaOH, которые являются менее активными в реакции деацетилирования хитина по сравнению с несольватированными молекулами щелочи.

Для увеличения *СД* можно применять многократное деацетилирование, на каждой стадии которого используется только первый участок кинетической кривой. После промывки частично деацетилизованного хитина и его сушки новое деацетилирование повторяет первоначальную кинетику реакции, а именно, существует первый участок быстрого деацетилирования и второй участок медленного деацетилирования. Если использовать только первый участок кинетической кривой, промывая и высушивая промежуточные продукты, то удастся быстро увеличить *СД* [18, 19, 22-24]. В работе [18] методом дискретного деацетилирования хитина в атмосфере азота, был получен хитозан со *СД* = 95-99%.

При щелочном деацетилировании хитина одновременно с отщеплением ацетильных групп происходит расщепление гликозидных связей, приводящее к деструкции полимерной цепи и снижению *ММ* полисахарида.

ММ и *СД* хитозана, полученного дискретным многократным деацетилированием креветочного хитина, приведены в табл. 1.

ММ и *СД* хитозана, полученного однократным деацетилированием креветочного хитина в течение 1, 2, 3 и 4 ч приведены в табл. 2.

СД хитозана возрастает после трехкратного дискретного деацетилирования образцов и после трех часов деацетилирования. Максимальная *СД* образцов, полученных четырехкратным дискретным деацетилированием и однократным деацетилированием хитина в течение 4 ч, составила 92,0-92,5%.

Поддержание концентрации щелочи постоянной каждый час в процессе деацетилирования не привело к увеличению *СД* хитозана. Максимальная *СД* составила 92,5%.

Обработка хитина/хитозана 50 %-ным раствором NaOH при температуре 95 ± 3 °С более 1 ч и после двукратного деацетилирования вызывает де-

струкцию макромолекул полисахарида, что приводит к снижению *ММ*. После первого дискретного деацетилирования *ММ* образцов практически не изменяется по сравнению с *ММ* исходного хитина. После второго и третьего деацетилирования *ММ* хитозана снижается в 1,5-2 раза. После четырехкратного деацетилирования, перед которым хитозан был переосажден в уксусной кислоте, *ММ* полисахарида уменьшается примерно в десять раз по сравнению с *ММ* исходного хитина. Аналогичный результат наблюдается при однократном деацетилировании креветочного хитина в течение 4 ч.

Таблица 1

Молекулярная масса и степень деацетилирования хитозана, полученного дискретным многократным деацетилированием креветочного хитина (*ММ* = 260 кДа, *СД* = 18%) в равновесии с воздухом
Table 1. Molecular weight and degree of deacetylation of chitosan obtained by discrete multiple deacetylation of shrimp chitin (*MW* = 260 kDa, *DD* = 18%) in equilibrium with air

Условия деацетилирования	<i>СД</i> , %	<i>ММ</i> , кДа
Однократное	80,0±3,5	196,0±12,0
Двукратное	86,0±2,7	160,0±12,0
Трехкратное	90,0±3,0	130,0±10,0
Четырехкратное после переосаждения	92,0±4,0	26,5±8,0

Таблица 2

Молекулярная масса и степень деацетилирования хитозана, полученного стандартным деацетилированием креветочного хитина (*ММ* = 260 кДа, *СД* = 18%) в равновесии с воздухом

Table 2. Molecular weight and degree of deacetylation of chitosan obtained by standard deacetylation of shrimp chitin (*MW* = 260 kDa, *DD* = 18%) in equilibrium with air

Продолжительность деацетилирования, ч	<i>СД</i> , %	<i>ММ</i> , кДа
1	80,0±3,5	196,0±12,0
2	80,1±3,2	133,0±10,0
3	89,0±2,5	93,0±10,0
4	92,2±3,7	31,6±8,0

Резкое снижение *ММ* хитозана в наших экспериментах, по сравнению с результатами японских исследователей [18], объясняется проведением деацетилирования в воздушной атмосфере, в которой молекулярный кислород вызывает окислительную деструкцию хитозана.

Из литературных данных известно, что природные и синтетические полимеры содержат как кристаллическую, так и аморфную фазу [24].

Упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные (аморфные) области полимера прочно связаны между собой и образуют единое целое. Для характеристики таких полимеров используют понятие степени кристалличности, характеризующее отношение объемов кристаллической и аморфной фаз. *СК* для большинства полимеров находится в пределах 10-80% [25].

В литературе отсутствуют однозначные сведения о влиянии *СК* на физико-химические свойства хитина и хитозана. Отмечается, что существование прочных межмолекулярных водородных связей и кристаллической структуры должно оказывать влияние на скорость химических реакций функциональных групп макромолекул, участвующих в образовании кристаллической структуры [26]. В ранее опубликованной нами работе показано, что *СК* хитина/хитозана оказывает значительно меньшее влияние на скорость реакции деацетилирования, чем возможность образования гидратной оболочки вокруг макромолекул полисахарида, которая препятствует нуклеофильной атаке гидроксид-ионом и замедляет скорость реакции [19].

Изучение влияния условий щелочного деацетилирования на *СК* хитозана представляет как теоретический, так и практический интерес.

Дифрактограммы креветочного и крабового хитина/хитозана имели вид, характерный для образцов, содержащих кроме кристаллической, аморфную фазу. Дифрактограммы хитина и хитозана содержат пики, имеющие в основании широкую линию (галло) с угловой шириной $2\theta = 10-20^\circ$. На рис. 1 в качестве примера приведены дифрактограммы образцов креветочного хитина и хитозана, полученного после четырехкратного деацетилирования в атмосфере воздуха.

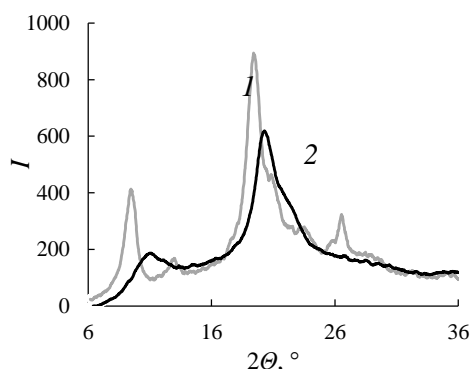


Рис. 1. Дифрактограмма хитина (*СД* = 18%) и хитозана (*СД* = 92%), полученного из панциря северной креветки. *I* – интенсивность сигнала, 2θ – угол дифракции

Fig. 1. Diffractogram of chitin (*DD* = 18%) and chitosan (*DD* = 92%) obtained from the shell of northern shrimp. *I* – signal intensity, 2θ – diffraction angle

На полученных нами дифрактограммах креветочного и крабового хитина в области $2\theta = 20^\circ$ и $2\theta = 10,1^\circ$ присутствуют два рефлекса, соответствующие кристаллической структуре полисахарида. Для образцов хитозана со степенью деацетилирования 80-92% положение рефлексов несколько смещается и находится в области $2\theta = 20,2-20,7^\circ$ и $2\theta = 10,3-11,1^\circ$. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными по изучению дифракции хитина и хитозана [27, 28].

Результаты обработки дифрактограмм показали, что при увеличении *СД* креветочного хитозана дискретным многократным деацетилированием до 81-92% наблюдается рост *СК* образцов хитозана по сравнению со *СК* хитина. Так, *СК* креветочного хитина составила 43,9%, *СК* образцов хитозана, полученных дискретным многократным деацетилированием хитина, составила 62-65%. Из литературных данных известно, что при *СД* выше 90% формируется новая кристаллическая структура хитозана [28].

Хитозан, как и хитин, является аморфно-кристаллическим полимером, для которого наблюдается явление полиморфизма [28]. По всей видимости, в условиях дискретного многократного щелочного деацетилирования креветочного хитина новая структура хитозана начинает формироваться при *СД* выше 80%. Следует отметить, что дискретное многократное деацетилирование приводит к уменьшению *ММ* исследуемых образцов. Вероятно, уменьшение *ММ* способствует формированию кристаллической структуры образцов хитозана. Влияние *ММ* на *СК* хитозана требует дополнительного изучения.

Таким образом, показано, что условия проведения реакции гетерогенного щелочного деацетилирования в значительной степени влияют на физико-химические свойства хитозана из панциря

ракообразных. При дискретном многократном деацетилировании хитина одновременно изменяются *СД*, *ММ* и *СК* хитозана. Такие условия деацетилирования позволяют получить низкомолекулярный хитозан с высокой *СД*.

В снижении *ММ* хитина/хитозана участвуют два процесса – щелочная и окислительная деструкция гликозидных связей [13].

На рис. 2 и 3 и в табл. 3 приведены результаты изучения влияния молекулярного кислорода на *СД*, *ММ* и *СК* хитозана.

В отсутствие окислителей щелочная деструкция гликозидных связей зависит от концентрации щелочи, температуры, продолжительности процесса и описывается уравнением реакции псевдопервого порядка [29]. Из литературных данных известно, что гликозидные связи устойчивы к деструкции в щелочной и нейтральной средах [30, 31].

Окислительная деструкция, расщепляющая гликозидные связи и не затрагивающая ацетамидные связи, может служить одним из способов уменьшения *ММ* хитозана без изменения *СД*.

В присутствии таких окислителей, как азотная кислота, перекись водорода, озон, гипохлорит натрия, скорость расщепления гликозидных связей хитина/хитозана в растворе щелочи в значительной степени увеличивается [32, 33]. Известно, что окислительная деструкция может быть вызвана также молекулярным кислородом, содержащимся в воздухе. Детальное изучение кинетики деацетилирования и деструкции гликозидной цепи в зависимости от содержания молекулярного кислорода до настоящего времени не проводилось. В основном, отмечалось, что для сохранения высокой *ММ* требуется проводить реакцию в вакууме, атмосфере инертного газа или использовать антиоксиданты [34, 35].

Результаты изучения влияния кислорода, азота и воздуха на *СД* хитина/хитозана приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение *СД* хитина (%) при деацетилировании в атмосфере азота, воздуха и кислорода
Table 3. Change in *DD* of chitin (%) during deacetylation in atmospheres of nitrogen, air and oxygen

t, мин	Без насыщения раствора газовой смесью	Деацетилирование при постоянном насыщении раствора			среднее значение <i>СД</i>
		азотом	воздухом	кислородной смесью (95% O ₂)	
0	18,4±1,2	18,4±1,2	18,4±1,2	18,4±1,2	18,4±4,8
30	67,4±2,2	65,2±2,0	70,4±2,1	73,1±2,2	69,0±5,5
60	70,0±2,3	74,9±2,2	78,4±2,2	75,4±1,8	74,7±5,5
120	75,1±2,2	82,1±3,5	85,7±3,0	83,5±3,7	81,6±7,3
240	82,5±2,5	82,7±3,1	89,9±3,2	87,9±2,1	85,7±5,9

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что в пределах экспериментальной ошибки кинетика деацетилования хитина практически не зависит от состояния газообразной атмосферы, находящейся в контакте с реакционным раствором.

Без принудительного барботирования газов и при барботировании кислорода, азота и воздуха через реакционную смесь *СД* достигает практически постоянных значений 80-83% через 60 мин от начала реакции.

В присутствии молекулярного кислорода наблюдается быстрое снижение *ММ* (рис. 2). В процессе окислительной деструкции молекулярный кислород расходуется, его концентрация без пополнения извне снижается, что приводит к замедлению деструкции после 50 мин от начала реакции.

Скорость деструкции при постоянном поступлении кислорода замедляется через 2 ч после начала реакции. По-видимому, гликозидные связи между деацетилованными звеньями полисахарида при высокой *СД* являются более устойчивыми к окислительной деструкции по сравнению с ацетилованными.

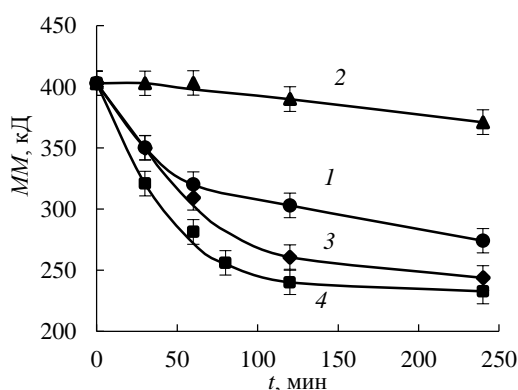


Рис. 2. Кинетические кривые деструкции крабового хитина при деацетиловании: без принудительного барботирования газов (1), при постоянном насыщении раствора азотом (2), воздухом (3) и кислородом (4)

Fig. 2. Kinetic curves of the destruction of crab chitin during deacetylation: without forced bubbling of gases (1), with constant saturation of the solution with nitrogen (2), air (3) and oxygen (4)

В деаэрированной среде в атмосфере азота (рис. 2, кр. 2) скорость деструкции самая низкая и определяется, по-видимому, щелочной деструкцией гликозидных связей.

При насыщении смесью, содержащей кислород, скорость деструкции гликозидных связей увеличивается с повышением концентрации кислорода в газовой смеси (рис. 2, кр. 3 и 4).

Из рис. 3 следует, что наклон кинетических кривых после исчерпания растворенного молекулярного кислорода через 2 ч после начала реакции (кр. 1, 3, 4) практически повторяет наклон кинетической кривой деструкции хитозана в инертной атмосфере азота (кр. 2).

Таким образом, установлено, что растворенный молекулярный кислород приводит к окислительной деструкции хитина при деацетиловании в щелочной среде. При отсутствии постоянного поступления кислорода в реакционную смесь, через 50 мин обработки скорость деструкции снижается из-за расходования кислорода на окисление гликозидных связей. При постоянном насыщении щелочного раствора кислородсодержащей газовой смесью, деструкция хитина продолжается почти до 3 ч и практически останавливается. Объяснение этого факта требует дополнительного изучения. При насыщении воздухом и кислородной смесью *ММ* снизилась соответственно до 60,5 и 57,6% от исходного значения.

Полученные результаты могут быть использованы для регулирования *ММ* хитозана независимо от его *СД*, поскольку последняя не зависит от присутствия кислорода в реакционной смеси.

При насыщении реакционной среды азотом, кислородной смесью и воздухом *СК* исследуемых образцов хитина/хитозана претерпевает незначительные изменения и составляет 46-52%. При увеличении продолжительности деацетилования *СК* уменьшается в соответствии с увеличением *СД*. В присутствии кислорода *СК* снижалась быстрее (рис. 3).

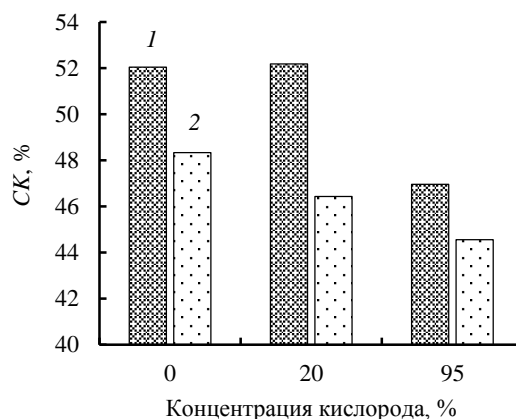


Рис. 3. Изменение *СК* хитозана во время деацетилования хитина при насыщении раствора: газообразным азотом (0% O_2), воздухом (около 20% O_2) и кислородной смесью (95% O_2) в течение 60 мин (1) и 240 мин (2)

Fig. 3. Changes in the *CD* of chitosan during chitin deacetylation upon saturation of the solution with gaseous nitrogen (0% O_2), air (about 20% O_2), and oxygen mixture (95% O_2). within 60 min (1) and 240 min (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что условия проведения реакции гетерогенного щелочного деацетилирования в значительной степени влияют на физико-химические свойства хитозана из панциря ракообразных. При дискретном многократном деацетилировании хитина одновременно изменяются *СД*, *ММ* и *СК*. Такие условия деацетилирования позволяют получить низкомолекулярный хитозан с высокой *СД*.

При барботировании кислородной смеси, азота и воздуха через реакционную смесь кинетика деацетилирования хитина не зависит от состояния газообразной атмосферы, находящейся в контакте с реакционным раствором, что позволяет регулировать *ММ* полисахарида независимо от *СД*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность ведущему инженеру ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Chitin and Chitosan. V. 3. Ed. by S. Gopi, S. Thomas & A. Pius. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier Inc. 2020. 858 p.
2. **Potivas T., Laokuldilok T.** Deacetylation of chitin and the properties of chitosan films with various deacetylation degrees. *Chiang Mai Univ. J. Nat. Sci. [CMUJ NS] Spec. Iss. on Food and Appl. Biosci.* 2014. V. 13. N 1. P. 559-567. DOI: 10.12982/cmujns.2014.0058.
3. **Куликов С.Н., Тюрин Ю.А., Ильина А.В., Левов А.Н., Лопатин С.А., Варламов В.П.** Антибактериальная активность хитозана и его производных. *Тр. БГУ.* 2009. Т. 4. Ч. 1. С. 95-100.
4. **Younes I., Sellimi S., Rinaudo M., Jellouli K., Nasri M.** Combined effect of chitosan and water activity on growth and fumonisin production by *Fusarium verticillioides* and *Fusarium proliferatum* on maize-based media. *Int. J. Food Microbiol.* 2014. V. 185. P. 57-63. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
5. **Liu Y., Yuan Y., Duan S., Li C., Hu B., Liu A., Wu D., Cui H., Lin L., He J., Wu W.** Preparation and characterization of chitosan films with three kinds of molecular weight for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 155. P. 249-259. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.217.
6. **Zhong Y., Zhuang C., Gu W., Zhao Y.** Effect of molecular weight on the properties of chitosan films prepared using electrostatic spraying technique. *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 212. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.048.
7. **Rezaei F. S., Sharifianjazi F., Esmailkhanian A., Salehi E.** Chitosan films and scaffolds for regenerative medicine applications: A review. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 273. P. 118631. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118631.
8. **Лебедева О.А., Седелкин В.М., Потехина Л.Н.** Технология получения и характеристики хитозановых наночистратационных мембран. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 58-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6340.

РАН Кузнецову Виктору Яковлевичу за выполнение рентгеноструктурного анализа.

The authors of the article express their gratitude to Viktor Yakovlevich Kuznetsov, Leading Engineer of ICTREMS FRC KSC RAS, for performing X-ray diffraction analysis.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-03-2021-088/4 от 29.09.2021).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Order No. 075-03-2021-088/4 dated September 29, 2021).

REFERENCES

1. Handbook of Chitin and Chitosan. V. 3. Ed. by S. Gopi, S. Thomas & A. Pius. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier Inc. 2020. 858 p.
2. **Potivas T., Laokuldilok T.** Deacetylation of chitin and the properties of chitosan films with various deacetylation degrees. *Chiang Mai Univ. J. Nat. Sci. [CMUJ NS] Spec. Iss. on Food and Appl. Biosci.* 2014. V. 13. N 1. P. 559-567. DOI: 10.12982/cmujns.2014.0058.
3. **Kulikov S.N., Tyurin Yu.A., Iina A.V., Levov A.N., Lopatin S.A., Varlamov V.P.** Antibacterial activity of chitosan and its derivatives. *Tr. BGU.* 2009. V. 4. Pt. 1. P. 95-100 (in Russian).
4. **Younes I., Sellimi S., Rinaudo M., Jellouli K., Nasri M.** Combined effect of chitosan and water activity on growth and fumonisin production by *Fusarium verticillioides* and *Fusarium proliferatum* on maize-based media. *Int. J. Food Microbiol.* 2014. V. 185. P. 57-63. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
5. **Liu Y., Yuan Y., Duan S., Li C., Hu B., Liu A., Wu D., Cui H., Lin L., He J., Wu W.** Preparation and characterization of chitosan films with three kinds of molecular weight for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 155. P. 249-259. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.217.
6. **Zhong Y., Zhuang C., Gu W., Zhao Y.** Effect of molecular weight on the properties of chitosan films prepared using electrostatic spraying technique. *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 212. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.048.
7. **Rezaei F. S., Sharifianjazi F., Esmailkhanian A., Salehi E.** Chitosan films and scaffolds for regenerative medicine applications: A review. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 273. P. 118631. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118631.
8. **Lebedeva O. A., Sedelkin V. M., Potekhin L. N.** Production technology and characteristics of chitosan nanofiltration membranes. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 1. P. 58-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6340.

9. **Chang S.-H., Wu C.-H., Tsai G.-J.** Effects of chitosan molecular weight on its antioxidant and antimutagenic properties. *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 1026-1032. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.047.
10. **Minagawa T., Okamura Y., Shigemasa Y., Minami S., Okamoto Y.** Effects of molecular weight and deacetylation degree of chitin/chitosan on wound healing. *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. N 4. P. 640-644. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.07.007.
11. **Moeini A., Pedram P., Makvandi P., Malinconico M., d'Ayala G.G.** Wound healing and antimicrobial effect of active secondary metabolites in chitosan-based wound dressings: A review. *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 233. P. 115839. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115839.
12. **Kulikov S.N., Il'ina A.V., Lopatin S.A., Varlamov V.P., Chirkov S.N.** Effect of the molecular weight of chitosan on its antiviral activity in plants. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. V. 42. N 2. P. 200-203. DOI: 10.1134/S0003683806020165.
13. **Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Долгопятова Н.В.** Химические основы технологии получения хитина и его производных из панциря ракообразных. СПб: ГИОРД. 2012. 208 с.
14. **Kasaai M.R.** Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 68. N 3. P. 477-488. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.11.006.
15. **Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H., Saimoto H.** Evaluation of different absorbency ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int. J. Biol. Macromol.* 1996. V. 18. N 3. P. 237-242. DOI: 10.1016/0141-8130(95)01079-3.
16. **Kasaai M.R.** A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 71. N 4. P. 497-508. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.07.009.
17. **Dimzon I.K., Knepper T.P.** Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 939-945. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050.
18. **Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S.** Highly deacetylated chitosan and its properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. N 6. P. 1909-1917. DOI: 10.1002/app.1983.070280607.
19. **Чеботок Е.Н., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н.** Влияние кристалличности хитина и хитозана на кинетику щелочного деацетилирования. *ЖИХ.* 2007. Т. 80. № 10. С. 1724-1729. DOI: 10.1134/S1070427207100321.
20. **Osorio-Madrado A., David L., Trombotto S., Lucas J.-M., Peniche-Covas C., Domard A.** Highly crystalline chitosan produced by multi-steps acid hydrolysis in the solid-state. *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. N 4. P. 1730-1739. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.10.035.
21. **Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Черкун Ю.А.** Влияние гидратации ионов щелочи и молекул хитина/хитозана на кинетику гетерогенного деацетилирования. *Изв. Уфим. науч. центра РАН.* 2018. № 3(3). С. 80-84. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-3-3-80-84.
22. **Yaghobi N., Hormozi F.** Multistage deacetylation of chitin: Kinetics study. *Carbohydr. Polym.* 2010. V. 81. N 4. P. 892-896. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.063.
23. **Yaghobi N.** Controlling chitosan's molecular weight via multistage deacetylation. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2012. V. 17. N 4. P. 812-817. DOI: 10.1007/s12257-011-0649-7.
9. **Chang S.-H., Wu C.-H., Tsai G.-J.** Effects of chitosan molecular weight on its antioxidant and antimutagenic properties. *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 1026-1032. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.047.
10. **Minagawa T., Okamura Y., Shigemasa Y., Minami S., Okamoto Y.** Effects of molecular weight and deacetylation degree of chitin/chitosan on wound healing. *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. N 4. P. 640-644. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.07.007.
11. **Moeini A., Pedram P., Makvandi P., Malinconico M., d'Ayala G.G.** Wound healing and antimicrobial effect of active secondary metabolites in chitosan-based wound dressings: A review. *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 233. P. 115839. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115839.
12. **Kulikov S.N., Il'ina A.V., Lopatin S.A., Varlamov V.P., Chirkov S.N.** Effect of the molecular weight of chitosan on its antiviral activity in plants. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. V. 42. N 2. P. 200-203. DOI: 10.1134/S0003683806020165.
13. **Novikov V.Yu., Konovalova I.N., Dolgopyatova N.V.** Chemical bases of technology for obtaining chitin and its derivatives from the shell of crustaceans. SPb: GIORД. 2012. 208 p. (in Russian).
14. **Kasaai M.R.** Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 68. N 3. P. 477-488. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.11.006.
15. **Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H., Saimoto H.** Evaluation of different absorbency ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int. J. Biol. Macromol.* 1996. V. 18. N 3. P. 237-242. DOI: 10.1016/0141-8130(95)01079-3.
16. **Kasaai M.R.** A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 71. N 4. P. 497-508. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.07.009.
17. **Dimzon I.K., Knepper T.P.** Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 939-945. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050.
18. **Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S.** Highly deacetylated chitosan and its properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. N 6. P. 1909-1917. DOI: 10.1002/app.1983.070280607.
19. **Chebotok E.N., Novikov V.Yu., Konovalova I.N.** Kinetics of base deacetylation of chitin and chitosan as influenced by their crystallinity. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 10. P. 1753-1758. DOI: 10.1134/S1070427207100321.
20. **Osorio-Madrado A., David L., Trombotto S., Lucas J.-M., Peniche-Covas C., Domard A.** Highly crystalline chitosan produced by multi-steps acid hydrolysis in the solid-state. *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. N 4. P. 1730-1739. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.10.035.
21. **Novikov V.Yu., Konovalova I.N., Kuchina Yu.A., Dolgopyatova N.V., Cherkun Yu.A.** The effect of alkali ions and chitin/chitosan molecules hydration on heterogeneous deacetylation kinetics. *Izv. Ufim. Nauch. Tsentra RAN.* 2018. N 3(3). P. 80-84 (in Russian). DOI: 10.31040/2222-8349-2018-3-3-80-84.
22. **Yaghobi N., Hormozi F.** Multistage deacetylation of chitin: Kinetics study. *Carbohydr. Polym.* 2010. V. 81. N 4. P. 892-896. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.063.
23. **Yaghobi N.** Controlling chitosan's molecular weight via multistage deacetylation. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2012. V. 17. N 4. P. 812-817. DOI: 10.1007/s12257-011-0649-7.

24. **Lamberti G., Peters G.W.M., Titomanlio G.** Crystallinity and linear rheological properties of polymers. *Int. Polym. Process.* 2007. V. 22. N 3. P. 303-310. DOI: 10.3139/217.2006.
25. **Crawford C.B., Quinn B.** Microplastic Pollutants. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier Inc. 2017. 320 p.
26. **Binias D., Wyszomirski M., Binias W., Boryniec S.** Supermolecular structure of chitin and its derivatives in FTIR spectroscopy studies. Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives. Vol. XII. Ed. by M.M. Jaworska. Lodz, Poland: Polish Chitin Society. 2007. P. 95-108.
27. **Qun G., Ajun W., Yong Z.** Effect of reacylation and degradation on the chemical and crystal structures of chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. N 4. P. 2720-2728. DOI: 10.1002/app.25711.
28. **Baklagina Y.G., Klechkovskaya V.V., Kononova S.V., Petrova V.A., Poshina D.N., Orekhov A.S., Skorik Y.A.** Polymorphic modifications of chitosan. *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. N 3. P. 303-313. DOI: 10.1134/S1063774518030033.
29. **Tsaih M.L., Chen R.H.** The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. N 13. P. 2917-2923. DOI: 10.1002/app.11986.
30. **Чеботок Е.Н., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н.** Деполимеризация хитина и хитозана при щелочном деацетилировании. *ЖИХ.* 2006. Т. 79. № 7. С. 1172-1176. DOI: 10.1134/S1070427206070238.
31. **Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.** Органическая химия. Под ред. М.Д. Стадничук. М.: Изд. Альянс. 2012. 624 с.
32. **de Farias B. S., Grundmann D. D. R., Rizzi F. Z., Martins N. S. S., Junior T. R. S. A. C., Pinto L. A. de A.** Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties. *Food Res. Int.* 2019. V. 123. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.04.051.
33. **Murinov K.Yu., Romanko T.V., Kuramshina A.R., Kabal'nova N.N., Murinov Yu.I.** Oxidative degradation of chitosan under the action of hydrogen peroxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 1. P. 159-161. DOI: 10.1134/s1070427207010326.
34. **Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G.** Chapter 2. Fundamentals and applications of chitosan. In: «Chitin and Chitosan: History, Fundamentals and Innovations». Ed. by G. Crini, E. Lichtfouse. Cham: Springer Nature Switzerland AG. 2019. P. 49-123. DOI: 10.1007/978-3-030-16538-3_2.
35. **Zhao X., Kong A., Hou Y., Shan C., Ding H., Shan Y.** An innovative method for oxidative degradation of chitosan with molecular oxygen catalyzed by metal phthalocyanine in neutral ionic liquid. *Carbohydr. Res.* 2009. V. 344. N 15. P. 2010-2013. DOI: 10.1016/j.carres.2009.06.019.6.
24. **Lamberti G., Peters G.W.M., Titomanlio G.** Crystallinity and linear rheological properties of polymers. *Int. Polym. Process.* 2007. V. 22. N 3. P. 303-310. DOI: 10.3139/217.2006.
25. **Crawford C.B., Quinn B.** Microplastic Pollutants. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier Inc. 2017. 320 p.
26. **Binias D., Wyszomirski M., Binias W., Boryniec S.** Supermolecular structure of chitin and its derivatives in FTIR spectroscopy studies. Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives. Vol. XII. Ed. by M.M. Jaworska. Lodz, Poland: Polish Chitin Society. 2007. P. 95-108.
27. **Qun G., Ajun W., Yong Z.** Effect of reacylation and degradation on the chemical and crystal structures of chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. N 4. P. 2720-2728. DOI: 10.1002/app.25711.
28. **Baklagina Y.G., Klechkovskaya V.V., Kononova S.V., Petrova V.A., Poshina D.N., Orekhov A.S., Skorik Y.A.** Polymorphic modifications of chitosan. *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. N 3. P. 303-313. DOI: 10.1134/S1063774518030033.
29. **Tsaih M.L., Chen R.H.** The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. N 13. P. 2917-2923. DOI: 10.1002/app.11986.
30. **Chebotok E.N., Novikov V.Yu., Konovalova I.N.** Depolymerization of chitin and chitosan in the course of base deacetylation. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 7. P. 1162-1166. DOI: 10.1134/S1070427206070238.
31. **Petrov A.A., Balyan H.V., Troschenko A.T.** Organic Chemistry. M.: Izd. Alyans. 2012. 624 p. (in Russian).
32. **de Farias B. S., Grundmann D. D. R., Rizzi F. Z., Martins N. S. S., Junior T. R. S. A. C., Pinto L. A. de A.** Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties. *Food Res. Int.* 2019. V. 123. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.04.051.
33. **Murinov K.Yu., Romanko T.V., Kuramshina A.R., Kabal'nova N.N., Murinov Yu.I.** Oxidative degradation of chitosan under the action of hydrogen peroxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 1. P. 159-161. DOI: 10.1134/s1070427207010326.
34. **Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G.** Chapter 2. Fundamentals and applications of chitosan. In: «Chitin and Chitosan: History, Fundamentals and Innovations». Ed. by G. Crini, E. Lichtfouse. Cham: Springer Nature Switzerland AG. 2019. P. 49-123. DOI: 10.1007/978-3-030-16538-3_2.
35. **Zhao X., Kong A., Hou Y., Shan C., Ding H., Shan Y.** An innovative method for oxidative degradation of chitosan with molecular oxygen catalyzed by metal phthalocyanine in neutral ionic liquid. *Carbohydr. Res.* 2009. V. 344. N 15. P. 2010-2013. DOI: 10.1016/j.carres.2009.06.019.6.

Поступила в редакцию 16.12.2021
Принята к опубликованию 21.03.2022

Received 16.12.2021
Accepted 21.03.2022