

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИАЛЬДЕГИДОВ ХИТОЗАНА

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

Олий Равшанович Ахмедов (ORCID 0000-0002-0056-8646)*, Жамолиддин Абдугуломович Абдурахманов (ORCID 0009-0003-9573-7880), Шавкат Абдуганиевич Шомуротов (ORCID 0000-0002-3890-0026), Аббасхан Сабирханович Тураев (ORCID 0000-0003-2915-9237)

Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова Академии наук Республики Узбекистан, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, Узбекистан, 100125

E-mail: akhmedov.oliy@gmail.com*, jamoliddinaa23@gmail.com, shsha@mail.ru, abbaskhan@mail.ru

Приводятся экспериментальные данные о закономерностях синтеза и сравнительных физико-химических характеристиках диальдегидов хитозана. Предварительной целью проведенного исследования было выявление оптимальных условий реакции периодатного окисления хитозана. Для этого модификацию полисахарида проводили при различных значениях концентрации окислителя, времени реакции, температуры и pH среды. В исследованиях установлено, что степень окисления производных хитозана зависит от условий реакции и может варьироваться в широких пределах. Изучением молекулярно-массовых характеристик диальдегидов хитозана доказано, что в процессе окисления протекает деструкция макромолекул хитозана. При этом с увеличением содержания альдегидных групп происходит снижение средней молекулярной массы хитозана от 23,0 до 6,4 кДа. Представлены результаты по содержанию аминного азота и дзета-потенциала окисленных производных хитозана. В этом случае повышались количество альдегидных групп в диальдегидах хитозана приводило к снижению аминного азота и смещению величины дзета потенциала из положительной в отрицательную область. Значительная разница обнаружена в распределениях частиц хитозана и образцов диальдегида хитозана по гидродинамическим размерам. В отличие от исходного хитозана, гидродинамический диаметр частиц диальдегида хитозана оказался намного меньше и характеризовался би- и полимодальным состоянием. Методами ИК-, УФ-спектроскопии обосновано присутствие альдегидных групп в составе окисленного хитозана. В ИК спектре диальдегида хитозана с предельной степенью окисления обнаружено характерное поглощение, относящееся к альдегидным группам. С повышением количественного содержания окисленных элементарных звеньев в составе хитозана наблюдалось возрастание интенсивности поглощения при $\lambda_{\text{макс}}=310\text{--}328$ нм в УФ-области спектров. Анализ рентгенограмм показал, что введение альдегидных групп в макромолекулы хитозана приводит к снижению или исчезновению кристаллических участков, и способствует протеканию аморфизации продуктов реакции.

Ключевые слова: полисахариды, химическая модификация, хитозан, периодатное окисление, диальдегиды хитозана, молекулярная масса, деструкция, гидродинамический диаметр, дзета-потенциал

Для цитирования:

Ахмедов О.Р., Абдурахманов Ж.А., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С. Исследование закономерностей синтеза и сравнительные физико-химические характеристики диальдегидов хитозана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 128–136. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7089.

For citation:

Akhmedov O.R., Abdurakhmanov J.A., Shomurotov S.A., Turaev A.S. Study of the regularities of synthesis and comparative physical-chemical characteristics of dialdehydes chitosan. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 128–136. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7089.

STUDY OF THE REGULARITIES OF SYNTHESIS AND COMPARATIVE PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF DIALDEHYDES CHITOSAN

O.R. Akhmedov, J.A. Abdurakhmanov, S.A. Shomurotov, A.S. Turaev

Oliy R. Akhmedov (ORCID 0000-0002-0056-8646)*, Jamoliddin A. Abdurakhmanov (ORCID 0009-0003-9573-7880), Shavkat A. Shomurotov (ORCID 0000-0002-3890-0026), Abbaskhan S. Turayev (ORCID 0000-0003-2915-9237)

Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Mirzo Ulugbek st., 83, Tashkent, 100125, Uzbekistan

E-mail: akhmedov.oliy@gmail.com*, jamoliddinaa23@gmail.com, shsha@mail.ru, abbaskhan@mail.ru

Experimental data on the principles of synthesis and comparative physical-chemical characteristics of dialdehydes chitosan are presented. The preliminary purpose of the study was to identify optimal reaction conditions for the periodate oxidation of chitosan. For this purpose, modification of the polysaccharide was carried out at different concentrations of the oxidizing agent, time, temperature and pH of the environment. Studies have established that the degree of oxidation of chitosan derivatives depends on the reaction conditions and can vary widely. The study of the molecular weight characteristics of dialdehydes chitosan has proven that the destruction of chitosan macromolecules occurs during the oxidation process. In this case, with an increase in the content of aldehyde groups, the average molecular weight of chitosan decreases from 23.0 to 6.4 kDa. The results on the amine nitrogen content and zeta potential of oxidized chitosan derivatives are presented. In this case, an increase in the number of aldehyde groups in dialdehydes chitosan led to a decrease in amine nitrogen and a shift in the zeta potential from positive to negative. A significant difference was found in the hydrodynamic size distributions of chitosan particles and dialdehyde chitosan samples. In contrast to the original chitosan, the hydrodynamic diameter of dialdehyde chitosan particles turned out to be much smaller and was characterized by a bi- and polymodal state. The presence of aldehyde groups in the composition of oxidized chitosan was substantiated using FTIR and UV spectroscopy methods. In the FTIR spectrum of dialdehyde chitosan with a limiting degree of oxidation, a characteristic absorption related to aldehyde groups was detected. With an increase in the quantitative content of oxidized elementary units in the chitosan composition, an increase in the absorption intensity was observed at $\lambda_{max}=310-328$ nm in the UV region of the spectra. Analysis of X-ray diffraction patterns showed that the introduction of aldehyde groups into chitosan macromolecules leads to a decrease or disappearance of crystalline regions and promotes the amorphization of reaction products.

Keywords: polysaccharides, chemical modification, chitosan, periodate oxidation, dialdehydes chitosan, molecular weight, destruction, hydrodynamic diameter, zeta potential

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время научно-технический прогресс в области полимерных материалов немислимо рассматривать без участия полисахаридов. Это обосновывается тем, что данный класс высокомолекулярных соединений, выделяемый из разнообразных источников, помимо доступности и безвредности для организма обладает уникальными физико-химическими, техническими и фармакологическими свойствами, а также довольно легко подвергается различным видам химических модификаций [1-4]. Дополнительно к этим особенностям в процессе модификации полисахаридов

можно в широких пределах варьировать молекулярную массу, строение, размер макроцепи, состав продуктов реакции, и тем самым получать полимерные соединения, обладающие заданными функциональными свойствами.

С точки зрения практического назначения и химического строения интересными считаются модифицированные полисахариды, содержащие в макромолекулярной цепи реакционно-способные альдегидные группы [5, 6]. В частности, они могут быть использованы для химических превращений, происходящих с участием электрофильных альдегидных групп. Удобным и довольно распространенным случаем применения альдегидсодержащих

производных полисахаридов считается конъюгирование низкомолекулярных биологически активных веществ посредством легко гидролизуемых ковалентных азометиновых связей [7-10]. В свою очередь введение альдегидных групп в элементарные звенья полисахаридов может быть осуществлено несколькими путями, наиболее распространенным из которых считается периодатное окисление [11, 12]. Эта реакция носит селективный характер и завершается образованием двух альдегидных групп в мономерных единицах полисахаридов. Следует также учитывать тот факт, что периодатное окисление приводит не только к трансформации vicинально расположенных гидроксильных групп до альдегидных, но и способствует изменению молекулярно-массовых, а также структурных характеристик исходных полисахаридов.

Анализируя работы в этом аспекте исследований, можно прийти к заключению, что большая часть сведений касается периодатного окисления нейтральных или кислотных полисахаридов. В частности, накоплены обширные данные, посвященные изучению строения и оптимальных условий образования диальдегидных звеньев в целлюлозе, крахмале, декстрани, пектине, альгиновой и гиалуроновой кислотах [13-18]. Гораздо меньше можно сказать о диальдегидах хитозана, возможность получения и дальнейшее применение которых описаны в некоторых литературных источниках [19-21]. Согласно этим данным, окисление хитозана, в отличие от других полисахаридов, происходит за счет образования комплекса периодат ионов с гидроксильными и аминогруппами деацетилированных глюкозаминовых остатков. Реакция периодатного окисления хитозана считается многоступенчатым процессом и начинается через взаимодействие атомов кислорода IO_4^- иона с амин- и гидроксильными группами глюкозаминовых остатков [22]. В результате нуклеофильной атаки атомов кислорода периодат иона по амин- и гидроксильным группам, расположенным у атомов углерода C_2 и C_3 , происходит разрыв $-\text{C}-\text{C}-$ связей, приводящий к образованию ациклического альдегида. На следующей стадии происходит присоединение молекул воды, находящихся в растворе, к аминогруппе углеродного атома C_2 , и выделяется одна молекула аммиака. В конечном счете выделение молекулы аммиака приводит к образованию диальдегидного звена.

Однако в литературе не встречаются сведения, конкретизирующие оптимальные условия периодатного окисления и уровень изменений фи-

зико-химических характеристик хитозана после завершения модификации. Именно по этим причинам нами была поставлена задача по установлению подходящих условий проведения реакции периодатного окисления и сравнительному изучению физико-химических характеристик диальдегидов хитозана (ДАХ) с различным содержанием карбонильных функциональных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования $> 80\%$, со средней молекулярной массой 23,0 кДа, характеристической вязкостью $[\eta]$ 4,8 дл/г, NaIO_4 (ТУ 6-09-02-54-74), CH_3COONa и CH_3COOH квалификации «х.ч.».

Периодатное окисление хитозана проводили следующим образом: в склянку из темного стекла емкостью 500 мл помещали 3 г хитозана (высушенного до постоянного веса), приливали 150 мл ацетатного буфера с pH 3,7-5,5 и оставляли перемешиваться до постоянной массы. Далее добавляли свежеприготовленный 0,1-0,5 М раствор NaIO_4 при молярном соотношении хитозан: $\text{IO}_4^- = 1:1$. Окисление хитозана проводили при $t = 20-40^\circ\text{C}$ в течение 1-12 ч. Реакцию завершали добавлением 25-50 мл этиленгликоля. Затем реакционную смесь диализовали против дистиллированной воды в течение 2 сут., используя диализные мешки с пределом пропускания по белку 3500 Да. Конечные продукты, выделенные сублимационной сушкой, анализировали на содержание альдегидных групп методом йодометрического титрования [23].

Характеристическую вязкость препаратов ДАХ с различной степенью окисления определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде ($d = 0,34$) в ацетатном буферном растворе при 25°C [24]. Молекулярную массу всех образцов рассчитывали по следующей формуле: $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0,85}$.

Содержание остаточного аминного азота в хитозане и ДАХ определяли методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе TitroLine 7000 (SI Analytics, Германия) солянокислого раствора образца с 0,1 М раствором NaOH [24].

Дзета-потенциал каждого образца измеряли как минимум трижды на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) в пластиковой кювете с использованием погружной ячейки ZEN1002. Размер частиц хитозана и ДАХ с различной степенью окисления изучали с помощью анализатора «Litesizer 100» (Anton Paar Company, Австрия).

ИК спектры образцов регистрировали на спектрометре Vector-22 в области длин волн 400-4000 см^{-1} в таблетках KBr (3 мг образца/300 мг KBr). Спектрофотометрические исследования хитозана и ДАХ проводили на спектрофотометре «UV 1280» (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 200-500 нм. В качестве растворителя использовали 0,5% раствор уксусной кислоты. Рентгенографический анализ проводили на порошковом дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из главных задач при введении альдегидных групп в макромолекулы хитозана считается сохранение избирательности окисления функциональных групп до $-\text{CHO}$. Известно, что нерационально подобранные условия реакции и присутствие избыточного количества периодат ионов может оказаться причиной переокисления альдегидных групп до карбоксильных. Это является основанием для глубокого изучения особенностей реакции периодатного окисления хитозана, с последующим выбором оптимальных условий модификации. Исходя из этого, нами предварительно была проведена серия экспериментов, в которых учитывалось влияние концентрации окислителя, времени, температуры и pH среды на образование альдегидных групп в хитозановой макроцепи.

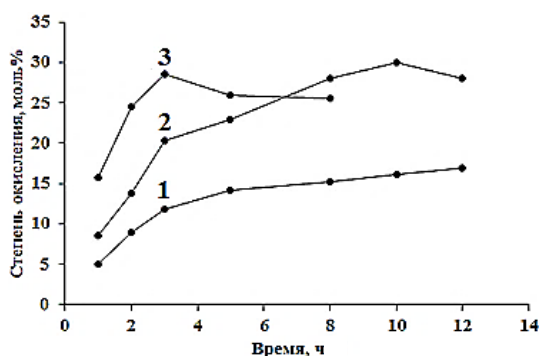


Рис. 1. Влияние концентрации NaIO_4 (1-0,1 М; 2-0,25 М; 3-0,5 М) на степень окисления хитозана ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 4,0$)

Fig. 1. Effect of NaIO_4 concentration (1-0.1 M; 2-0.25 M; 3-0.5 M) on the degree of oxidation of chitosan ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 4.0$)

На рис. 1 показана зависимость степени окисления хитозана от концентрации периодата натрия. Видно, что скорость образования альдегидных групп зависит от концентрации окислителя. С увеличением концентрации NaIO_4 от 0,1 до 0,5 моль/л ускоряется процесс окисления хитозана, но контролировать избирательность реакции становится сложнее. Вследствие высокой концентрации IO_4^- в реакционной среде происходит пе-

реокисление альдегидных групп и, тем самым, снижается степень окисления диальдегидов хитозана. Сохранить избирательность реакции на более длительный период времени и получить образцы ДАХ с относительно высоким содержанием альдегидных групп удается при окислении полисахарида 0,25 М раствором NaIO_4 . При окислении хитозана 0,1 М раствором периодата натрия количество образующихся альдегидных групп было значительно ниже.

Экспериментальные данные, суммированные на рис. 2, показывают, что периодатное окисление хитозана в температурных интервалах 20-40 $^{\circ}\text{C}$ протекает с различной скоростью. Так, например, при температуре реакционной среды 20 и 30 $^{\circ}\text{C}$ степень окисления хитозана через 1 ч составляет 8 и 13 моль% соответственно. Эти показатели начинают расти с продолжением реакции и после 10 ч окисления составляют уже 28 и 33 моль%. Гораздо быстрее в первые промежутки времени альдегидные группы образуются при температуре 40 $^{\circ}\text{C}$. Однако сохранить избирательность реакции длительный период времени при такой температуре не удастся. Продолжение реакции более 3 ч приводит к расходу ионов окислителя на переокисление образовавшихся альдегидных групп.

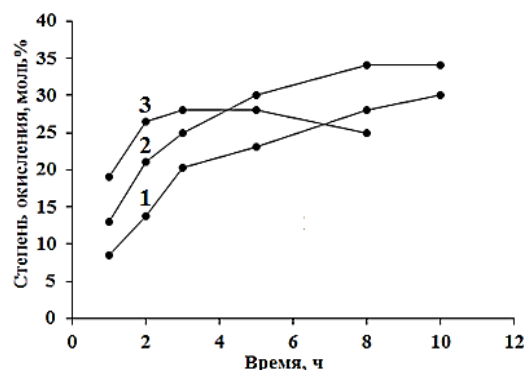


Рис. 2. Зависимость степени окисления хитозана от температуры (концентрация NaIO_4 0,25 моль/л, $\text{pH } 4,0$). 1-20 $^{\circ}\text{C}$; 2-30 $^{\circ}\text{C}$; 3-40 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Dependence of the degree of oxidation of chitosan on temperature (NaIO_4 concentration 0.25 mol/l, $\text{pH } 4.0$). 1-20 $^{\circ}\text{C}$; 2-30 $^{\circ}\text{C}$; 3-40 $^{\circ}\text{C}$

В исследованиях было также установлено, что содержание альдегидных групп в ДАХ зависит от pH среды (рис. 3). Смещение значения pH среды от 3,7 до 5,5 приводит к получению образцов с пониженным значением степени окисления. Эти данные позволяют сделать предположение о том, что при pH 3,7 происходит увеличение доли протонированных аминогрупп, способных к образованию комплексов с отрицательно заряженными IO_4^- ионами.

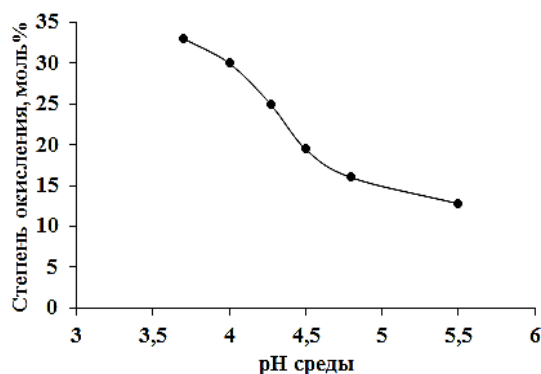


Рис. 3. Влияние pH среды на степень окисления хитозана (концентрация NaIO_4 0,25 моль/л, $t=30^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 5 ч)

Fig. 3. Influence of pH on the degree of oxidation of chitosan (NaIO_4 concentration 0.25 mol/l, $t=30^\circ\text{C}$, reaction duration 5 h)

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение, что периодатное окисление хитозана протекает различно и зависит от условий реакции. Окисление хитозана с 0,25 М раствором NaIO_4 при температуре 30°C и pH 3,7 выглядит наиболее целесообразным, поскольку при таких условиях можно сохранять не только избирательность реакции на более длительный промежуток времени, но и получать ДАХ с наибольшим содержанием альдегидных групп.

Дальнейшей целью нашего исследования было изучение строения и физико-химических характеристик диальдегидов хитозана, полученных окислением полисахарида 0,25 М раствором NaIO_4 при $t = 30^\circ\text{C}$ и pH 3,7.

Таблица

Характеристики образцов ДАХ с различной степенью окисления
Table. Characteristics of DACH samples with different degree of oxidation

Продолжительность окисления хитозана, ч	*Степень окисления ДАХ, моль %	$[\eta]$, дл/г	$M \times 10^{-4}$, кДа	**Содержание аминного азота, %	Дзета-потенциал, мВ
1	15	4,5	21,8	5,94	$26,0 \pm 5,3$
2	23	4,1	20,5	5,30	$15,8 \pm 4,6$
3	28	3,2	16,0	4,92	$9,5 \pm 4,2$
5	33	2,5	11,2	4,56	$6,4 \pm 3,7$
8	38	2,1	8,5	3,80	$-5,3 \pm 4,0$
10	42	1,8	6,4	3,45	$-9,7 \pm 5,2$

Примечания: *Степень окисления - количество окисленных звеньев на каждых 100 звеньев хитозана

**Содержание аминного азота в хитозане составляет 7,25%

Notes: *Oxidation degree - the number of oxidized units per 100 chitosan units

**The content of amino nitrogen in chitosan is 7.25%

Экспериментальные данные, представленные в таблице, показывают, что периодатное окисление хитозана протекает с деструкцией исходной макромолекулярной цепи с последующим снижением молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции. Из представленных данных можно также заметить, что интенсивность снижения молекулярной массы состоит из двух этапов: первый характеризует незначительное снижение средней молекулярной массы хитозана (от 23,0 до 20,5 кДа) в течение первых 2 ч, второй – более резкое падение величины молекулярной массы ДАХ. Это говорит о том, что с увеличением количества альдегидных групп снижается устойчивость ДАХ в кислой среде. Кроме того, с повышением степени окисления хитозана снижается содержание аминного азота и наблюдается смещение величины дзета-потенциала образцов из положительной в отрицательную область. В действительности, при формировании диальдегидного звена разрывается $-C-C-$ связь и выделяется молекула аммиака, что естественным

образом снижает количество аминогрупп, придающих макромолекуле хитозана положительный заряд. Обобщая полученные результаты, полный процесс периодатного окисления хитозана можно представить, как на рис. 4.

Протекание расщепления макромолекул хитозана в процессе окисления можно также подтвердить путем сравнения гидродинамических размеров частиц хитозана и ДАХ. На рис. 5 представлены данные о распределении частиц хитозана и его окисленных производных согласно гидродинамическим размерам.

Из сравнительных данных, приведенных на рис. 5, видно, что гидродинамический диаметр хитозана находится в пределах 1100-6000 нм и отличается унимодальным состоянием численного распределения частиц. Это можно пояснить как следствие агрегации частиц за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей. В отличие от хитозана гидродинамический диаметр ча-

стиц ДАХ оказывается намного меньше и распределен в более широком интервале. Показано, что с увеличением степени окисления ДАХ распределению частиц свойственен би- и полимодальный характер. Несомненно, такой разброс размеров частиц является следствием не только снижения количества гидроксильных и аминогрупп, участвующих в образовании водородных связей, но и протекания деструкции макромолекул хитозана в процессе окисления.

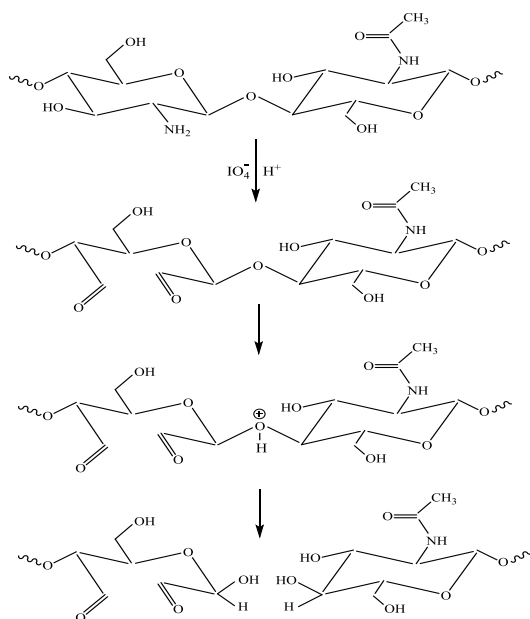


Рис. 4. Процесс периодатного окисления хитозана
Fig. 4. The process of periodate oxidation of chitosan

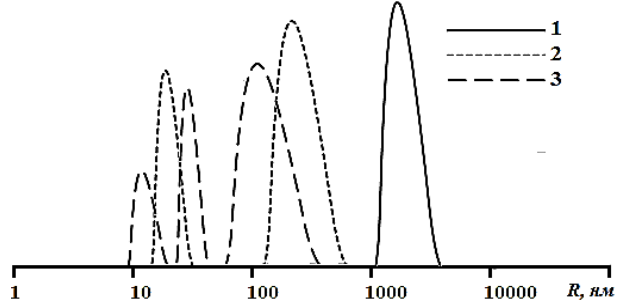


Рис. 5. Распределение частиц хитозана (1) и ДАХ со степенью окисления 23 (2) и 42 (3) моль%
Fig. 5. Distribution of particles of chitosan (1) and DACH with an degree of oxidation 23 (2) and 42 (3) mol%

На рис. 6 представлены ИК спектры исходного хитозана и образцов ДАХ с различным содержанием альдегидных групп.

Так, ИК спектр хитозана характеризуется типичными полосами поглощения в области 3381, 2933 и 2885 cm^{-1} , которые отвечают за колебания групп $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ и $-\text{CH}$ связей. Поглощение в области 1643 cm^{-1} принадлежит аминокетону (Амид I) и

1556 cm^{-1} (Амид II). Деформационное колебание $-\text{CH}_3$ группы наблюдается при 1376 cm^{-1} . В ИК спектре образца ДАХ с наименьшей степенью окисления (15 моль%) полоса поглощения, отвечающая за альдегидную группу, отсутствует. Видимо, это связано с образованием полуацеталей за счет меж- и внутримолекулярных взаимодействий альдегидных групп с первичными гидроксильными группами. В то же время, анализ ИК спектра ДАХ с наибольшей степенью окисления выявил поглощение в области 1750 cm^{-1} , характерное для альдегидной группы.

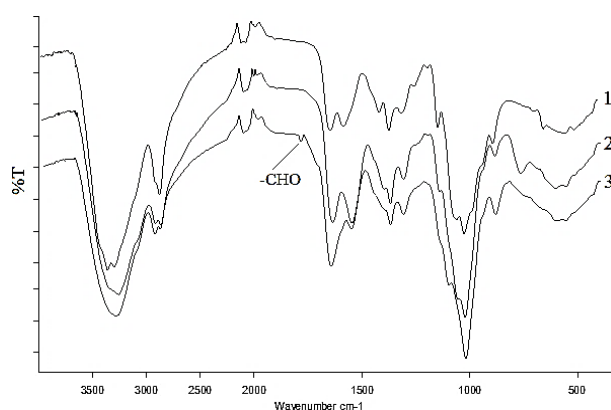


Рис. 6. ИК спектры хитозана (1), ДАХ со степенью окисления 15 (2) и 42 (3) моль%
Fig. 6. IR spectra of chitosan (1), DACH with degree of oxidation 15 (2) and 42 (3) mol%

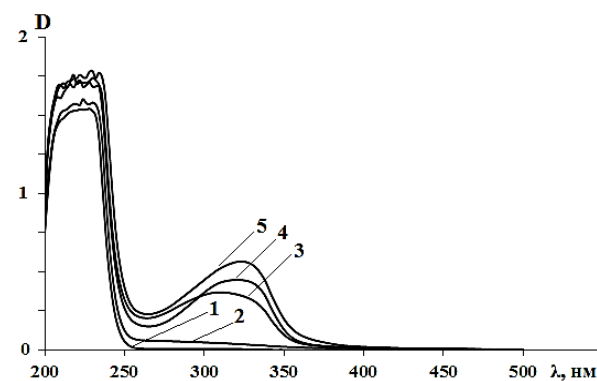


Рис. 7. УФ-спектры кислотных растворов исследуемых соединений: 1-0,5% раствор уксусной кислоты; 2-хитозан ($c=100 \text{ мкг/мл}$); 3,4,5-ДАХ со степенью окисления 15, 33 и 42 моль% ($c=100 \text{ мкг/мл}$)

Fig. 7. UV-spectra of acidic solutions of the compounds under study: 1-0.5% acetic acid solution; 2-chitosan ($c=100 \text{ }\mu\text{g/ml}$); 3,4,5-DACH with degree of oxidation 15, 33 and 42 mol% ($c=100 \text{ }\mu\text{g/ml}$)

Присутствие альдегидных групп в составе ДАХ удалось обосновать методом УФ-спектрометрии. Так, из рис. 7 можно увидеть, что производные ДАХ, в отличие от хитозана, имеют максимумы поглощения в области $\lambda_{\text{макс}} = 310\text{--}328 \text{ нм}$, характерные

для хромофорных альдегидных групп. С увеличением степени окисления ДАХ при одинаковой концентрации всех образцов возрастает интенсивность поглощения.

Анализируя рентгенограммы, можно отметить, что в процессе периодатного окисления хитозана происходит разрушения кристаллических участков полисахарида. Как видно из рис. 8, с повышением степени окисления хитозана наблюдается закономерное снижение или исчезновение кристаллических участков при $2\theta = 10^\circ$ и 20° , характерных для хитозана. Слабые рефлексы на рентгенограммах образцов ДАХ со степенью окисления 23 и 42 моль% свидетельствуют о том, что в результате окисления хитозана образуются аморфные продукты.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе проведенного исследования получены данные о влиянии различных факторов на протекание реакции периодатного окисления хитозана. Проведено сравнительное изучение молекулярно-массовых и структурных характеристик производных хитозана с различным содержанием альдегидных групп. Получены сведения о происходящих изменениях в молекулярной массе, структуре, гидродинамическом размере и морфологическом строении ДАХ. В заключение можно отметить, что результаты проведенного исследования, касающиеся синтеза и физико-химических характеристик диальдегидов хитозана, могут открыть

широкие перспективы для дальнейшего их применения при создании новых полимерных материалов широкого спектра практического применения.

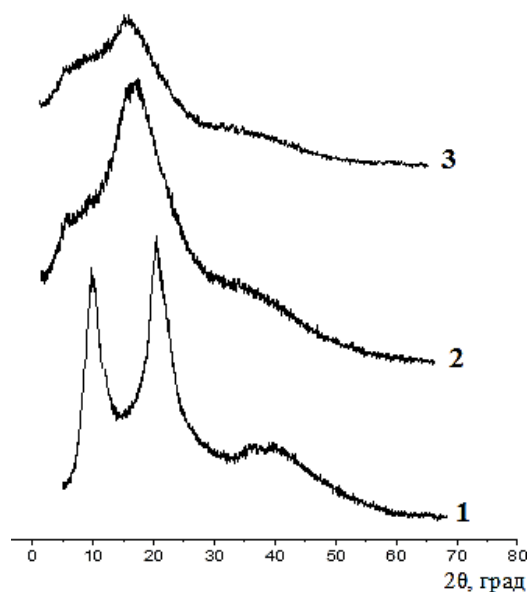


Рис. 8. Рентгенограммы хитозана (1), ДАХ со степенью окисления 23 (2) и 42 моль%

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of chitosan (1), DACH with degree of oxidation 23 (2) and 42 (3) mol%

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Ligu J., Willför S., Xu Ch. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre*. 2015. V. 5. N 1. P. 31-61. DOI: 10.1016/j.bcdf.2014.12.001.
2. Yan L., Zhang. L.M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 76. P. 349-361. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.12.015.
3. Филатова А.В., Джурабаев Д.Т., Азимова Л.Б., Тураев А.С. Технология выделения полисахаридов из оболочек плодов каштана конского (*Aesculus hippocastanum* L.) и изучение его химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6605.
4. Азимова Л.Б., Филатова А.В., Тураев А.С., Джурабаев Д.Т. Изучение полисахаридного комплекса, выделенного из *Aesculus hippocastanum* L. *Хим. раст. сырья*. 2021. N 3. С. 115-122. DOI: 10.14258/jcprm.2021039173.
5. Ailincăi D., Rosca I., Ursu L., Dascalu A. Chitosan oligomers - synthesis, characterization and properties. *Cellul. Chem. Technol.* 2022. V. 56. P. 767-776. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.68.

REFERENCES

1. Ligu J., Willför S., Xu Ch. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre*. 2015. V. 5. N 1. P. 31-61. DOI: 10.1016/j.bcdf.2014.12.001.
2. Yan L., Zhang. L.M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 76. P. 349-361. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.12.015.
3. Filatova A.V., Dzhurabaev J.T., Azimova L.B., Turaev A.S. Technology of separation of polysaccharides from the shells of the fruits of chestnut horse (*Aesculus hippocastanum* L.) and the study of its chemical composition. *Chem-ChemTech [Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 88-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6605.
4. Azimova L.B., Filatova A.V., Turaev A.S., Djurabaev D.T. Isolation and study of the polysaccharide complex isolated from *Aesculus hippocastanum* L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2021. N 3. P. 115-122 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2021039173.
5. Ailincăi D., Rosca I., Ursu L., Dascalu A. Chitosan oligomers - synthesis, characterization and properties. *Cellul.*

6. Luo H., Xiong G., Hu D., Ren K., Yao F., Zhu Y., Gao C., Wan Y. Characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications. *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 143. N 1. P. 373-379. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.012.
7. Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С., Сидоренко А.В. Зависимость антимикробных эффектов гуанидинсодержащих производных пектина от некоторых структурных характеристик. *Раз. и регистр. лек. средств.* 2022. Т. 11. Вып. 2. С. 38-45. DOI: 10.33380/2305-2066-2022-11-2-38-45.
8. Akhmedov O.R., Shomurotov Sh.A., Turaev A.S. Features of Synthesis and Antimicrobial Properties of Guanidine-Containing Carboxymethylcellulose Derivatives. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2022. V. 48. N 7. P. 1379-1386. DOI: 10.1134/S1068162022070020.
9. Zhang L., Wang R., Liu R., Du X., Meng R., Liu L., Yao J. Rapid capture and visual detection of copper ions in aqueous solutions and biofluids using a novel cellulose-Schiff base. *Cellulose.* 2018. V.25. P. 6947-6961. DOI:10.1007/s10570-018-2083-x.
10. Peng X., Liu P., Pang B., Yao Y., Wang J., Zhang K. Facile fabrication of pH-responsive nanoparticles from cellulose derivatives via Schiff base formation for controlled release. *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 216. P. 113-118. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.029.
11. Чурсин В.И., Борисов А.А. Структурирование белков наноразмерными диальдегидпроизводными мальтодекстрина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 88-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6477.
12. Kristiansen K.A., Potthast A., Christensen B.E. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. N 10. P. 1264-1271. DOI: 10.1016/j.carres.2010.02.011.
13. Zhang H., Liu P., Musa S.M., Mai C., Zhang K. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 12. P. 10452-10459. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00801.
14. Zuo Y., Liu W., Xiao J., Zhao X., Zhu Y., Wu Y. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 103. P. 1257-1264. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.188.
15. Dyatlov V.A., Kruppa I.S., Mamaeva S.A., Kutergina I.Yu., Gumnikova V.I., Grebeneva T.A., Kireev V.V. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *Chem. Nat. Compd.* 2014. V. 50. P. 973-977. DOI: 10.1007/s10600-014-1139-x.
16. Gupta B., Tummalapalli M., Deopura B.L., Alam M.S. Functionalization of pectin by periodate oxidation. *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 98. N 1. P. 1160-1165. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.069.
17. Balakrishnan B., Lesieur S., Labarre D., Jayakrishnan A. Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol-water mixture: a comparative study. *Carbohydr. Res.* 2005. V. 340. N 7. P. 1425-1429. DOI: 10.1016/j.carres.2005.02.028.
18. Chen J., Yang J., Wang L., Zhang X., Heng B.C., Wang D.A., Ge Z. Modified hyaluronic acid hydrogels with chemical groups that facilitate adhesion to host tissues enhance cartilage regeneration. *Bioact. Mater.* 2020. V. 6. N 6. P. 1689-1698. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2020.11.020.
19. Wegrzynowska-Drzymalska K., Grebicka P., Mlynarczyk D.T., Chelminiak-Dudkiewicz D., Kaczmarek H., Goslinski T., Ziegler-Borowska M. Crosslinking of Chi-
Chem. Technol. 2022. V. 56. P. 767-776. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.68.
6. Luo H., Xiong G., Hu D., Ren K., Yao F., Zhu Y., Gao C., Wan Y. Characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications. *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 143. N 1. P. 373-379. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.012.
7. Akhmedov O.R., Shomurotov S.A., Turaev A.S., Sidarenka A.V. Dependence of Antimicrobial Effects of Guanidine-containing Pectin Derivatives from Some Structural Characteristics. *Raz. Registr. Lek. Sredstv.* 2022. V. 11. N 2. P. 38-45 (in Russian). DOI: 10.33380/2305-2066-2022-11-2-38-45.
8. Akhmedov O.R., Shomurotov Sh.A., Turaev A.S. Features of Synthesis and Antimicrobial Properties of Guanidine-Containing Carboxymethylcellulose Derivatives. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2022. V. 48. N 7. P. 1379-1386. DOI: 10.1134/S1068162022070020.
9. Zhang L., Wang R., Liu R., Du X., Meng R., Liu L., Yao J. Rapid capture and visual detection of copper ions in aqueous solutions and biofluids using a novel cellulose-Schiff base. *Cellulose.* 2018. V.25. P. 6947-6961. DOI:10.1007/s10570-018-2083-x.
10. Peng X., Liu P., Pang B., Yao Y., Wang J., Zhang K. Facile fabrication of pH-responsive nanoparticles from cellulose derivatives via Schiff base formation for controlled release. *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 216. P. 113-118. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.029.
11. Chursin V.I., Borisov A.A. Protein structuring by nanosized dialdehyde derivatives of maltodextrin. *ChemChemTech [Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 2. P. 88-95 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6477.
12. Kristiansen K.A., Potthast A., Christensen B.E. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. N 10. P. 1264-1271. DOI: 10.1016/j.carres.2010.02.011.
13. Zhang H., Liu P., Musa S.M., Mai C., Zhang K. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 12. P. 10452-10459. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00801.
14. Zuo Y., Liu W., Xiao J., Zhao X., Zhu Y., Wu Y. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 103. P. 1257-1264. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.188.
15. Dyatlov V.A., Kruppa I.S., Mamaeva S.A., Kutergina I.Yu., Gumnikova V.I., Grebeneva T.A., Kireev V.V. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *Chem. Nat. Compd.* 2014. V. 50. P. 973-977. DOI: 10.1007/s10600-014-1139-x.
16. Gupta B., Tummalapalli M., Deopura B.L., Alam M.S. Functionalization of pectin by periodate oxidation. *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 98. N 1. P. 1160-1165. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.069.
17. Balakrishnan B., Lesieur S., Labarre D., Jayakrishnan A. Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol-water mixture: a comparative study. *Carbohydr. Res.* 2005. V. 340. N 7. P. 1425-1429. DOI: 10.1016/j.carres.2005.02.028.
18. Chen J., Yang J., Wang L., Zhang X., Heng B.C., Wang D.A., Ge Z. Modified hyaluronic acid hydrogels with chemical groups that facilitate adhesion to host tissues enhance cartilage regeneration. *Bioact. Mater.* 2020. V. 6. N 6. P. 1689-1698. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2020.11.020.
19. Wegrzynowska-Drzymalska K., Grebicka P., Mlynarczyk D.T., Chelminiak-Dudkiewicz D., Kaczmarek H.,

- tosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Bio-medical Applications. *Mater.* 2020. V. 13. N 15. P. 3413. DOI:10.3390/ma13153413.
20. **Chen S., Aladejana J.T., Li X., Bai M., Shi S.Q., Kang H., Cao J., Li J.** A strong, antimildew, and fully bio-based adhesive fabricated by soybean meal and dialdehyde chitosan. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 194. P. 116277. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116277.
21. **Wu M., Lv W., Wang F., Long Z., Chen J., Dong C.** Preparation of dialdehyde chitosan/crosslinked amino starch and its effect on paper strength. *Cellulose Chem. Technol.* 2018. V. 52. N 1-2. P. 43-49.
22. **Keshk S.M.A.S., Ramadan A.M., Al-Sehemi A.G., Irfan A., Bondock S.** An unexpected reactivity during periodate oxidation of chitosan and the affinity of its 2, 3-di-aldehyde toward sulfa drugs. *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 175. P. 565-574. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.027.
23. **Туник Т.В., Немченко У.М., Ганенко Т.В., Юринова Г.В., Джиоев Ю.П., Сухов Б.Г., Злобин В.И., Трофимов Б.А.** Синтез и спектральная охарактеризация новых биоразлагаемых производных арабиногалактана для диагностики и терапии. *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 3. С. 408-414. DOI: 10.1134/S0367676519030268.
24. **Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A.** Investigation of properties of chitosan obtained by solid-phase and suspension methods. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. N 5. P. 927-933. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981031)70:5<927::AID-APP13>3.0.CO;2-Q.
- Goslinski T., Ziegler-Borowska M.** Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Bio-medical Applications. *Mater.* 2020. V. 13. N 15. P. 3413. DOI:10.3390/ma13153413.
20. **Chen S., Aladejana J.T., Li X., Bai M., Shi S.Q., Kang H., Cao J., Li J.** A strong, antimildew, and fully bio-based adhesive fabricated by soybean meal and dialdehyde chitosan. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 194. P. 116277. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116277.
21. **Wu M., Lv W., Wang F., Long Z., Chen J., Dong C.** Preparation of dialdehyde chitosan/crosslinked amino starch and its effect on paper strength. *Cellulose Chem. Technol.* 2018. V. 52. N 1-2. P. 43-49.
22. **Keshk S.M.A.S., Ramadan A.M., Al-Sehemi A.G., Irfan A., Bondock S.** An unexpected reactivity during periodate oxidation of chitosan and the affinity of its 2, 3-di-aldehyde toward sulfa drugs. *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 175. P. 565-574. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.027.
23. **Tunik T.V., Nemchenko U.M., Ganenko T.V., Yurina G.V., Dzhioev Yu. P., Sukhov B.G., Zlobin V.I., Trofimov B.A.** Synthesis and Spectral Characterization of New Biodegradable Arabinogalactan Derivatives for Diagnosis and Therapy. *Izv. RAN. Ser. Fizich.* 2019. V. 83. P. 343-349 (in Russian). DOI: 10.3103/S1062873819030262.
24. **Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A.** Investigation of properties of chitosan obtained by solid-phase and suspension methods. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. N 5. P. 927-933. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981031)70:5<927::AID-APP13>3.0.CO;2-Q.

Поступила в редакцию 20.03.2024

Принята к опубликованию 09.12.2024

Received 20.03.2024

Accepted 09.12.2024