

June 2020

## MODIFICATION OF INULINE BY IODIC ACID

RAKHMANBERDIYEV Gappar

*Tashkent Chemical-Technological Institute, graxmanberdiyev@mail.ru*

IBRAGIMOVA Komila

*Tashkent Chemical-Technological Institute, komilai@list.ru*

AXMEDOV Oliy

*Tashkent Chemical-Technological Institute, ibchem@uzci.net*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

Gappar, RAKHMANBERDIYEV; Komila, IBRAGIMOVA; and Oliy, AXMEDOV (2020) "MODIFICATION OF INULINE BY IODIC ACID," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2020 : No. 2 , Article 12.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2020/iss2/12>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

## MODIFICATION OF INULINE BY IODIC ACID

Gappar RAKHMANBERDIYEV (graxmanberdiyev@mail.ru), Komila IBRAGIMOVA (komilai@list.ru),  
Oliy AXMEDOV (ibchem@uzci.net)  
Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

In order to further modify inulin with drugs, the process of introducing reactive aldehyde groups into the inulin macromolecule was carried out. Aldehyde groups were introduced by oxidizing inulin with iodic acid. The process of oxidation of inulin and cellulose with iodic acid was compared. The quantities of aldehyde groups in the oxidized samples were estimated, their molecular weights were determined, IR spectra were measured, the iodine number of the inulin dialdehyde and their oxidation state were determined.

Keywords: inulin, iodic acid, dialdehyde inulin, cellulose, dialdehyde cellulose

## МОДИФИКАЦИЯ ИНУЛИНА ЙОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Gannar PAXMANBERDIYEV (graxmanberdiyev@mail.ru), Komila IBRAGIMOVA (komilai@list.ru),  
Oliy AXMEDOV (ibchem@uzci.net)  
Tashkentский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

С целью дальнейшей модификации инулина лекарственными препаратами был осуществлен процесс введения в макромолекулу инулина реакционноспособных альдегидных групп. Альдегидные группы были введены путем окисления инулина йодной кислотой. Осуществлено сравнение процесса окисления йодной кислотой инулина и целлюлозы. Определено количество альдегидных групп в окисленных образцах, их молекулярные массы, сняты ИК спектры, определено йодное число диальдегид инулина и степень окисления.

Ключевые слова: инулин, йодная кислота, диальдегид инулина, целлюлоза, диальдегид целлюлозы

## YOD KISLOTASI BILAN INULINNI MODIFIKATSIYA QILISH

Gappar RAXMANBERDIYEV (graxmanberdiyev@mail.ru), Komila IBRAGIMOVA (komilai@list.ru),  
Oliy AXMEDOV (ibchem@uzci.net)  
Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Inulinni dorilar bilan qo'shimcha ravishda o'zgartirish uchun reaktiv aldegid guruhlarini inulin makromolekulasiga kiritish jarayoni amalga oshirildi. Aldegid guruhlarini yod kislotasi bilan inulinni oksidlash orqali kiritildi. Inulin va sellyulozaning yod kislotasi bilan oksidlanish jarayoni taqqoslandi. Oksidlangan namunalardagi aldegid guruhlarining miqdori aniqlandi, ularning molekulyar massalari aniqlandi, hamda ularning IK spektrlari olindi inulin dialdegidning yod soni va ularning oksidlanish holati aniqlandi.

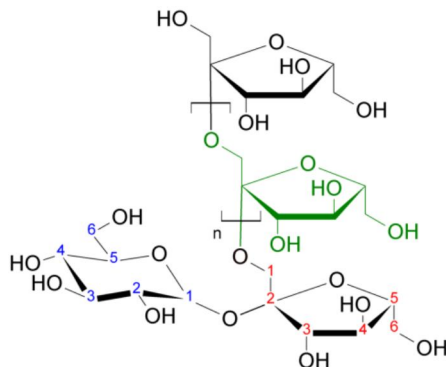
Kalit so'zlar: inulin, yod kislotasi, dialdigid inulin, sellyuloza, dialdegid sellyuloza

### Введение

Инулин – полисахарид, который содержится в клубнях сложноцветных и некоторых других растений. Макромолекулы линейны, состоят из 2-1 связанных остатков β-D- фруктофуранозы и оканчиваются 2-D- глюкопиранозным остатком, как в сахарозе. Молекулярная масса инулина колеблется в пределах 4000-7000, т.е. он занимает промежуточную область между олигомерами и высокополимерами. Его извлекают водной экстракцией при повышенной температуре из природного сырья – топинамбура, якона, цикория и др. объектов [1, 2].

Инулин находит применение как структурообразователь, сахара и жирозаменитель в производстве молочных и других пищевых продуктов. При этом преимуществами обладают высокомолекулярные фракции инулина [3, 4].

Формула инулина имеет следующий вид:



Процесс окисления инулина представляет большой научный интерес, так как путём избирательного окисления отдельных спиртовых групп удаётся вводить в макромолекулу инулина новые функциональные группы и получить препараты окисленного инулина, обладающие новыми свойствами.

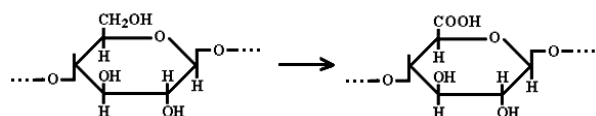
Однако, в мировой литературе окисление инулина не встречается. В основном работы по окислению посвящены полисахаридам, в частности, целлюлозы.

Это объясняется тем, что целлюлоза подвергается действию окислителей во многих производственных процессах, основанных на переработке целлюлозы или целлюлозосодержащих растительных материалов.

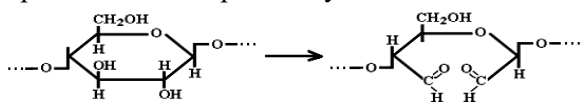
Имеется ряд окислителей, применение которых даёт возможность осуществить окисление OH-групп, расположенные у определенных углеродных атомов элементарного звена, с образованием продуктов окисления, содержащих, в основном, кроме гидроксильных групп один тип функциональных групп (избирательное окисление).

Избирательное окисление целлюлозы может быть осуществлено по двум основным схемам:

а) при действии на целлюлозу двуокиси азота, где происходит преимущественное окисление первичных гидроксильных групп до карбоксильных:



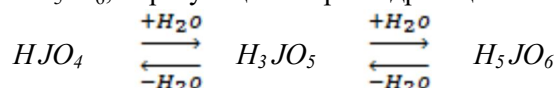
б) при действии на целлюлозу водных растворов йодной кислоты и ее солей происходит одновременное окисление обеих вторичных гидроксильных групп до альдегидных, сопровождающиеся разрывом пиранозного цикла элементарного звена макромолекулы целлюлозы:



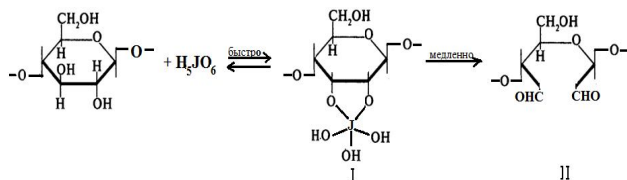
Метод одновременного окисления обеих вторичных спиртовых групп полисахаридов, в частности целлюлозы и моносахаридов до альдегидных групп, был разработан еще в 1935-1938 г.г. Худсоном и Джексоном [5]. Для этой цели была использована реакция окисления полиоксисоединений растворами йодной кислоты или ее натриевой соли.

Окисления вторичных гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы производится водными растворами йодной кислоты или ее солей в органических растворителях (уксусная кислота, хлороформ) [6]. Однако проведение реакции в водных растворах обеспечивает более равномерное протекание реакции.

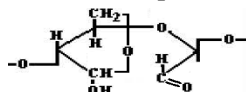
При действии йодной кислоты на полисахариды происходит окисление альдегидных групп, находящиеся у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> углеродных атомов, образующих α-гликолевую группировку, с одновременным разрывом углерод-углеродной связи между ними. При этом окислителем является H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>, образующаяся при гидратации HJO<sub>4</sub>:



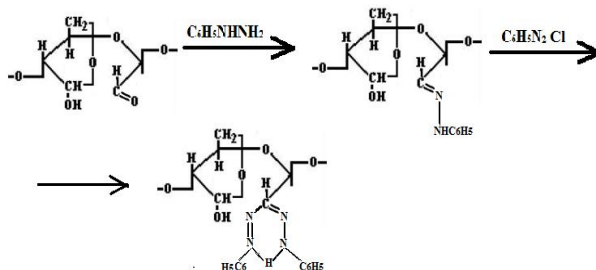
Механизм окисления йодной кислотой целлюлозы заключается в быстром образовании циклического сложного эфира I, медленная внутримолекулярная перегруппировка которого приводит к образованию диальдегидной группировки II.



В работах [8, 9] было показано и доказано, что одна из альдегидных групп диальдегидцеллюлозы образует полуацетальные связи в результате взаимодействия с первичной OH-группой этого же элементарного звена:



Такая структура была подтверждена путём последовательной конденсации диальдегидцеллюлозы с фенолгидразином и хлористым фенолдиазоном, где удалось ввести только одну дифенилформазоновую группу на диальдегидное звено:



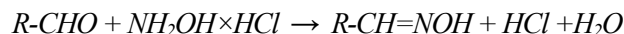
Так как инулин тоже полисахарид то можно ожидать, что такие же закономерности будут и при его окислении йодной кислотой.

### Объекты и методы исследования

#### Получение диальдегид инулина (ДАИ).

В стеклянный стакан емкостью 500 мл помещали по 0,5 г инулина, далее приливали 100 мл уксусного буфера с pH 4,25. После полного растворения инулина добавляли 0,25 н раствора NaIO<sub>4</sub> при молярном соотношении инулин: NaIO<sub>4</sub>=1,0:1,0. Процесс окисления продолжался от 0,25 до 4 часов, при t=20 °С. По окончании реакции периодатного окисления продукты ДАИ осаждали ацетоном и промывали 70% этиловым спиртом, до отрицательной реакции на ионы IO<sub>4</sub><sup>-</sup> и IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (контроль по реакции с раствором азотнокислого серебра). Продукты реакции сушили в темноте под вакуумом над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Определение количества альдегидных групп оксимным методом.** В коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 25 мл свежеприготовленного раствора солянокислого гидроксилamina (pH 5,0), помещали 100 мг высушенных ДАИ, взвешенных с точностью до 0,1 мг. Параллельно готовили холостую контрольную пробу. Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем оттитровали высвободившуюся соляную кислоту 0,1 М раствором NaOH (индикатор бромфеноловый синий). Определение суммарного содержания альдегидных групп в исследуемых образцах, производится по разнице выделяющегося объема хлористого водорода.



Количество альдегидных групп рассчитывается по следующей формуле:

$$R - CHO, \text{ моль\%} = \frac{0,1 \times (V_1 - V_2)}{g \times M} \times 100$$

где: V<sub>1</sub> – объем в мл, 0,1 М гидроксида натрия, израсходованного на пробу; V<sub>2</sub> – объем в мл, 0,1 М гидроксида натрия, израсходованного на контрольный опыт; g – навеска диальдегид

Влияние продолжительности периодатного окисления на содержание альдегидных групп и молекулярную массу ДАИ

Показатели	Продолжительность окисления, час					
	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Йодное число ДАИ	12,6	30,5	41,6	50,7	54,3	48,8
*Степень окисления, моль%	9	21	32	38	40	37
Значение $\gamma$	18	42	64	76	80	74
Содержание азота, %	1,5	3,3	5,2	6,1	6,4	6,0
** Молекулярная масса, кДа	4,3	4,0	3,5	3,2	2,9	2,5

\*Степень окисления-количество окисленных звеньев на каждых 100 звеньев инулина;  $\gamma$ -содержание альдегидных групп

\*\*молекулярная масса исходного инулина 5,0 кДа

полисахарида, г; М – молекулярная масса повторяющегося фрагмента в ДАИ.

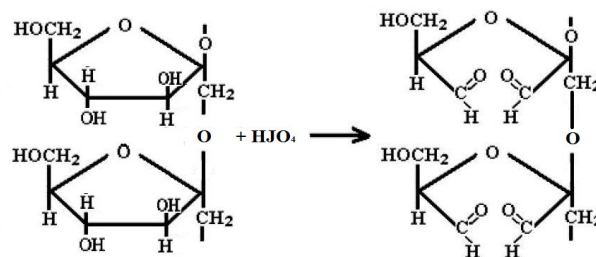
**Определение молекулярной массы окисленного инулина.** Молекулярно-массовые характеристики синтезированных производных, определяли на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity, снабженным рефрактометрическим детектором, с использованием хроматографической колонки PLAquagel OH Mixed длиной 300 мм и внутренним диаметром 7,5 мм (Waters, USA). Концентрация и объем вводимой пробы составляли 2 мг/мл и 100 мкл соответственно. В качестве элюента использовали водный 0,1 н раствор нитрата натрия. Объемная скорость потока элюента составляла 0,8 мл/мин.

Количество азота в образцах определяли на элементном анализаторе марки EuraEA (Italy).

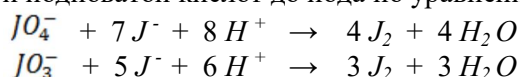
**ИК спектры инулина и образцов ДАИ** снимали на ИК спектрометре Vector-22 в области длин волн 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (3 мг образца/300 мг KBr).

**Результаты и обсуждение**

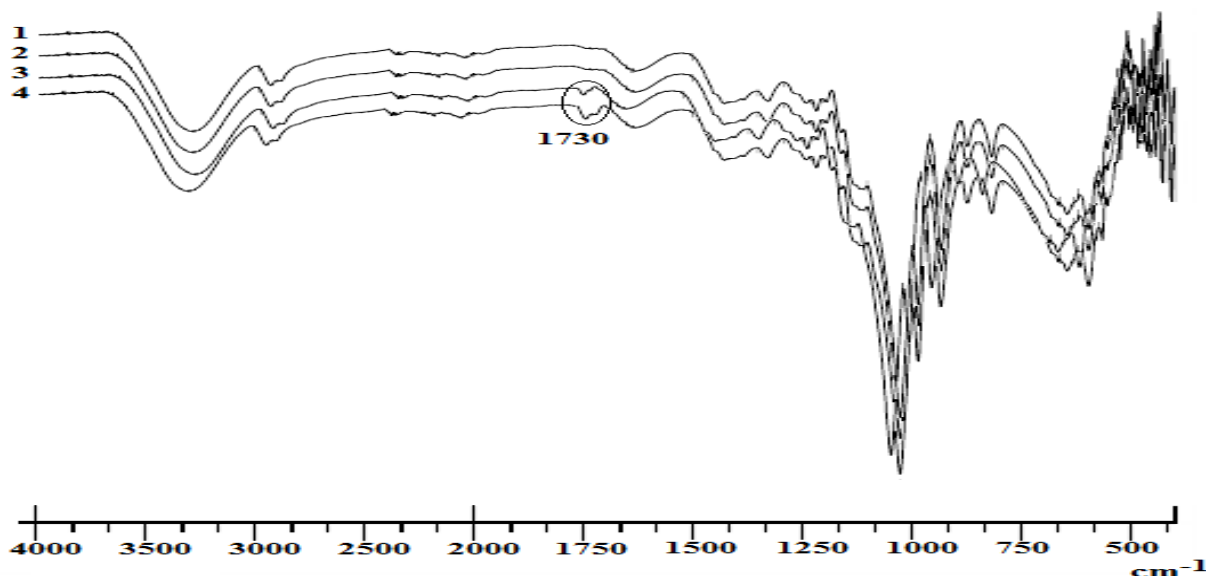
Для введения альдегидных групп в инулин окисляли его йодной кислотой:



Для выделения продуктов реакции после окисления добавляли минимальное количество KJ и HCl, необходимое для восстановления йодной и йодноватой кислот до йода по уравнению:



После введения альдегидных групп в инулин легко присоединить по этим группам тубазид, тетрациклин, сарколизин и другие лекарственные вещества, которые содержат в своих молекулах реакционноспособные аминные группы. В частности, на основе другого полисахарида, окисленной целлюлозы йодной кислотой, были получены физиологически активные полимеры, обладающие противовирусными, интерферониндуцирующими, кровоостанавливающими, противотуберкулезными и другими ценными свойствами [10].



ИК спектры инулина (1) и препаратов ДАИ со степенью окисления 9,0 моль % (2), 32,0 моль % (3) и 40,0 моль % (4).

Меняя время воздействия йодной кислоты на инулин, можно регулировать содержание в нем альдегидных групп. Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из результатов таблицы с увеличением времени окисления увеличивается количество альдегидных групп, но после 3 часов окисления остаётся постоянным, следовательно в течении 3 часов элементарные звенья инулина полностью окисляются. Молекулярная масса инулина с увеличением времени уменьшается, что свидетельствует о прохождении процесса деструкции. Были сняты ИК спектры окисленных образцов (рис.)

Как видно из рисунка на спектрах окисленного инулина появляется новая полоса поглощения в области 1730 см<sup>-1</sup> относящиеся к альдегидной группе интенсивность которой тем

выше, чем более глубокому окислению были подвержены образцы инулина.

### Заключение

С целью создания возможности модифицирования инулина некоторыми лекарственными препаратами в структуру инулина были введены альдегидные группы путем окисления йодной кислотой.

Полученные результаты исследования позволяет предположить, что механизм окисления инулина йодной кислотой аналогичен механизму окисления целлюлозы.

Введение в структуру инулина новых функциональных групп (альдегидных) даёт возможность осуществить ряд полимераналогичных реакций с целью получения производных инулина с новыми свойствами.

### REFERENCES

1. Ziaefar L., Labbafi Mazrae Shahi M., Salami M., Askari G.R. Effect of casein and inulin addition on physico-chemical characteristics of low fat camel dairy cream. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 117, no. 12, pp. 858-862. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.135
2. Maneshin V.V., Artemiev V.D., Vasilyeva Yu.P. Sposob polucheniya inulina iz klubney topinambura. [A method of producing inulin from Jerusalem artichoke tubers]. Patent RU, no. 2148588, 2002.
3. Nechaev A.P. Healthy mayonnaise containing inulin. *Oil and fat industry*, 2005, vol. 11, no. 4, pp. 33-35
4. Guedes-Oliveira J.M., Costa-Lima B.R.C., Oliveira D., Neto A., Deliza R., Conte-Junior C.A., Guimaraes C.F.M. Mixture design approach for the development of reduced fat lamb patties with carboxymethyl cellulose and inulin. *Food Science and Nutrition*, 2018, no. 10, pp. 117-226. doi: 10.1002/fsn3.965
5. Hoffman J.B., Petriello M.C., Morris A.J., Mottaleb A., Sui Y., Zhou Ch., Chunyan Wang P.D., Hennig B. Prebiotic inulin consumption reduces dioxin-like PCB 126-mediated hepatotoxicity and gut dysbiosis in hyperlipidemic Ldlr deficient mice. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 261, pp. 1141-1152. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114183
6. Walz M., Hagemann D., Trentzsch M., Weber A., Henle T. Degradation studies of modified inulin as potential encapsulation material for colon targeting and release of mesalamine. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 199, no. 8, pp. 102-108. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.07.015
7. Hauser-Kawaguchi A., Milne M., Li F., Lee T.Y., Luyt L.G., The development of a near infrared inulin optical probe for measuring glomerular filtration rate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 123, pp. 255-260. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.034
8. Nadzhimutdinov Sh, Sarimsakov A.A, Usmanov H.U., Chemical structure and reactions of dialdehyde cellulose. *Cellulose chem. Techn.* 1975, no 9, pp. 617-639
9. Kathleen S. Laurenzo; Juan L. Navia; David S. Neiditch. *Preparation of inulin products*. Patent US, no. 5968365, 1999.
10. Akmalova G.Yu., Kiyayev D.I., [Physiologically active polymers with anti-tuberculosis activity]. *VI-All-Russian Conference "Chemistry and Technology of Plant Substances"*. Sank - Petersburg, 2010, pp.149-151