

УДК 54.05

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ КСИЛАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© В.А. Левданский^{1,2}, А.А. Кондрасенко¹, А.В. Левданский¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2*}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Впервые изучено сульфатирование ксилана, полученного из древесины березы, сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Изучено влияние продолжительности сульфатирования ксилана смесью сульфаминовой кислоты–мочевина в среде ДМФА на выход и степень этерификации сульфатов ксилана. Содержание серы в полученных образцах определено с помощью химического метода. Установлено, что степень замещения в полученных сульфатах ксилана составляет от 1,30 до 1,64 при сульфатировании в течение 1–2 ч. Строение исходного и сульфатированного ксилана изучено методами ИК и ¹³C ЯМР спектроскопии. Введение сульфатных групп в структуру ксилана подтверждено появлением в ИК спектрах новых полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям ν (C–O–S) при 804 см⁻¹, симметричным валентным колебаниям ν_s (SO₂) при 1009 см⁻¹, асимметричным валентным колебаниям ν_{as} (SO₂) при 1244 и 1260 см⁻¹. Изучение ¹³C ЯМР спектров полученных сульфатов ксилана показало, что происходит частичное замещение гидроксильных групп при C2 и C3 углеродных атомах ксилопиранозных звеньев ксилана.

Ключевые слова: ксилан, сульфатирование, сульфаминовая кислота, мочевина, N,N-диметилформамид, сульфат ксилана.

Введение

Ксилан является наиболее распространенным полисахаридом гемицеллюлоз многих видов растительного сырья. Ксиланами называют полисахариды, макромолекулы которых построены главным образом из звеньев ксилозы – остатков β-D-ксилопиранозы [1]. Используется ксилан для получения ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и других продуктов. Он применяется в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора [2]. Ксилан так же представляет интерес, как исходное сырье для получения биологически активных сульфатированных производных [3].

Водорастворимые соли сульфатов ксилана обладают антикоагулянтными свойствами и могут использоваться взамен гепарина, извлекаемого из отходов переработки свиней и крупного рогатого скота [4]. Гепарин, полученный из отходов переработки животноводства, может содержать опасные для человека микро-

организмы. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется разработке способов сульфатирования полисахаридов растительного происхождения и изучению их биологической активности.

Широко применяемые в реакциях сульфатирования гемицеллюлозы и ксилана SO₃, H₂SO₄, ClSO₃H – достаточно агрессивные реагенты, использование которых требует специального оборудования, что вызывает технологические затруднения [5–8]. В отличие от перечисленных выше реа-

Левданский Владимир Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, доцент, e-mail: vlevdanskij@mail.ru

Кондрасенко Александр Александрович – кандидат технических наук, научный сотрудник, e-mail: kondrasenko@icct.ru

Левданский Александр Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: alexander.l@mail.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, заведующий кафедрой, e-mail: bnk@icct.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

гентов, сульфаминовая кислота – стабильное, негигроскопичное кристаллическое вещество. Сульфаминовую кислоту получают в промышленных масштабах при взаимодействии мочевины с олеумом. В качестве сульфатирующего агента сульфаминовая кислота по своим свойствам напоминает комплексы SO_3 -третичный амин [9]. В работе [10] сообщается, что целлюлоза подвергается деградации при нагревании с сульфаминовой кислотой, однако в присутствии мочевины, играющей роль катализатора происходит ее сульфатирование. Наиболее легко протекает сульфатирование целлюлозы, предварительно пропитанной раствором сульфаминовой кислоты и мочевины в N,N-диметилформамиде (ДМФА) [11].

В настоящей работе впервые изучено сульфатирование выделенного из древесины березы ксилана, сульфаминовой кислотой в ДМФА в присутствии мочевины.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину березы (*Betula pendula Roth.*), заготовленную в окрестностях г. Красноярск. Содержание основных компонентов в древесине березы, определенное известным методом [12], составляло (% вес): целлюлоза – 41,3, гемицеллюлозы и уроновые кислоты – 30,3, лигнин – 19,9, экстрактивные вещества – 4,2, зола – 0,3. Древесину березы измельчали и в экспериментах использовали фракцию 3–5 мм.

Выделение ксилана. Вначале осуществляли делигнификацию древесины березы в 2-литровой колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу загружали 50 г древесины березы, измельченной до частиц размером 3–5 мм, заливали 150 мл ледяной уксусной кислоты, 280 мл воды, 100 мл 30% пероксида водорода, 30 мл 10%-го водного раствора серной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 ч при температуре 95–96 °С. Затем водяную баню заменяли воздушной и реакционную массу выдерживали еще 1 ч при температуре кипения реакционной массы, затем реакционную массу охлаждали и отфильтровывали. Целлюлозный продукт тщательно промывали на фильтре дистиллированной водой, до нейтральных промывных вод, отжимали и во влажном состоянии использовали для извлечения ксилана.

Выделение ксилана проводили в стакане объемом 2,0 л, снабженном мешалкой. В него загружали целлюлозный продукт, отжатый на воронке Бюхнера до влажности 60–70% вес., добавляли водный раствор гидроксида натрия из расчета его концентрации в реакционном растворе 5%, и интенсивно перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Затем целлюлозный продукт отфильтровывали от щелочного раствора, промывали на фильтре 50 мл воды. Полученный щелочной фильтрат нейтрализовали уксусной кислотой до выпадения хлопьевидного осадка. Для ускорения формирования осадка и вымывания попутно извлекаемого небольшого количества адсорбированного лигнина в емкость с осадком ксилана добавляли 96% этиловый спирт в объемном соотношении 1 : 1. После отделения фазы осадка ксилана путем отстаивания в течение суток водно-спиртовой экстракт лигнина декантировали, а к осадку ксилана вновь добавляли этанол. Эту операцию повторяли несколько раз до исчезновения желтого окрашивания спиртового экстракта. Полученный ксилан отделяли от этанола центрифугированием и тщательно промывали ацетоном. От ацетона ксилан также отделяли центрифугированием и высушивали в начале при комнатной температуре на воздухе, затем досушивали до постоянного веса в вакуум эксикаторе над безводным хлоридом кальция. Выход ксилана составил 4,9 г (9,8% от массы абсолютно сухой древесины).

Анализ ксилана. Анализ ксилана проводили известным методом [13], он включал гидролиз ксилана и последующий хроматографический анализ.

Гидролиз ксилана. Гидролиз ксилана осуществляли при температуре 130 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Навеску ксилана в количестве 0,100 г помещали в пробирку, заливали 1,0 мл 0,3% раствора серной кислоты и выдерживали в течение 6 ч. По истечении заданного времени реактор охлаждали, реакционный раствор нейтрализовали 2% водным раствором NaHCO_3 .

Анализ полученных гидролизатов. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с применением газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура термостата колонки 50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С 37 мин. Температура детектора 280 °С. Продолжительность

хроматографического разделения моносахаридов составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаридов после 55 мин анализа температуру термостата поднимали до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата подвергали дериватизации по методике [13] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисулфана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта сорбит. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Идентификацию пиков проводили, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времен удерживания таутомерных форм моносахаридов. Рассчитывали отношение суммы площадей характеристических пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ($S_i/S_{ст}$). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата (градуировочные графики для эталонных растворов моносахаридов строили ранее).

В качестве стандартов для анализа использовали следующие моносахара: глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975-88), D-ксилоза 142080.1208 (Panreac), D-манноза 373195.1208 (Panreac), D-галактоза 372173 (Panreac), L-арабиноза 375765.1206, D-сорбит (Panreac).

Сульфатирование ксилана. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, заливали 30 мл ДМФА, загружали 1,32 г ксилана, выделенного из древесины березы, 2,20 г сульфаминовой кислоты и 1,36 г мочевины и перемешивали при 100 °С в течение 0,5–6,0 ч. Реакционную массу охлаждали до температуры 15–20 °С и при перемешивании нейтрализовали 50 мл 4% водного раствора гидроксида натрия до pH 9–10. Полученную реакционную смесь концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе при температуре водяной бани 50 °С до полного удаления растворителя. Затем полученный продукт растворяли в 50 мл дистиллированной воды и фильтровали. Полученный фильтрат очищали диализом. Использовали диализный мешок MF-8030-25 MFPI (США) размером пор 6–8 кДа, шириной 25 мм. Водный раствор сульфата ксилана после диализа концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе при температуре водяной бани 50 °С до полного удаления воды.

ИК-спектры ксилана и сульфатов ксилана сняты с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 400–4000 см⁻¹. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.0). Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr (2 мг образца / 1000 мг KBr).

ЯМР ¹³C спектры исходного и сульфатированного ксилана сняты в (CD₃)₂SO и D₂O при температуре 25 °С с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

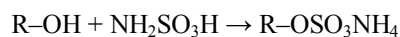
Содержание серы в сульфате ксилана определяли по модифицированной методике [14] сжиганием в токе кислорода с последующим поглощением продуктов сжигания пероксидом водорода и титрованием щелочью в присутствии индикатора метилового красного. Степень замещения на серу в образцах сульфатов ксилана C_{3S} находили по уравнению [15]:

$$C_{3S} = \frac{132 \times \omega_S}{3207 - 102,1 \times \omega_S}$$

где ω_S – содержание серы (масс. %).

Результаты и обсуждение

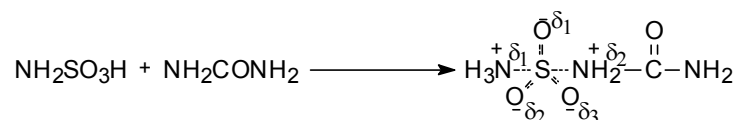
Известно, что сульфаминовая кислота при нагревании со спиртами образует с выходом до 22% соответствующие аммонийные соли [9]:



Однако выход сульфата можно повысить до 70% добавляя в реакционную смесь пиридин. В процессе сульфатирования высших алифатических спиртов сульфаминовой кислотой в присутствии таких основных катализаторов, как пиридин, мочевина, тиомочевина, ацетамид и пиколин наиболее эффективным ка-

тализатором является мочевины. В присутствии мочевины также интенсифицируются реакции сульфатирования крахмала и целлюлозы сульфаминовой кислотой [9]. Это послужило основанием для использования мочевины при сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой.

Механизм этерификации полисахаридов сульфаминовой кислоты в присутствии мочевины объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию [16]:



Полученный из древесины березы ксилан представляет собой рыхлый порошок снежно-белого цвета. Хроматографический анализ полученного из ксилана гидролизата показал, что он содержит 95,13% ксилозы, 1,52% маннозы, 1,48% глюкозы, 0,97% галактозы и 0,89% арабинозы. Отсутствие лигнина в полученном ксилане подтвержден известным методом [12] и ИК спектроскопией. В ИК спектре ксилана отсутствуют полосы поглощения при 1645 и 1662 cm^{-1} валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей, сопряженных с ароматическим кольцом $\nu(\text{C}=\text{C})$, а так же полосы 1330 cm^{-1} обусловленные колебаниями ароматических колец с валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}$ [17].

Известно, что ксилан древесины лиственных пород, включая березу, характеризуется линейным строением [18]. В литературе отсутствуют данные о сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в ДМФА. Реакцию сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины проводили в среде ДМФА при температуре 100 °С. Продолжительность реакции сульфатирования варьировали от 0,5 до 6,0 ч. Сульфат ксилана выделяли в виде натриевой соли (рис. 1).

Данные о влиянии продолжительности сульфатирования на выход сульфатов ксилана, содержание в них серы приведены в таблице 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, высокая степень замещения (1,64) наблюдается при сульфатировании ксилана в течение 1 ч, а выход сульфата ксилана практически не изменяется с увеличением продолжительности сульфатирования более 1 ч.

В ИК-спектре исходного ксилана присутствуют полосы валентных колебаний OH групп при 3439 cm^{-1} и CH групп при 2920 cm^{-1} , контуры полос, положения их максимумов в ИК-спектрах ксилана, приведенных в работах [5, 18] и полученного нами в области 1640–1630 cm^{-1} , 1460–1440 cm^{-1} и 1200–1000 cm^{-1} , совпадает, что свидетельствует о подобии структур ксилана.

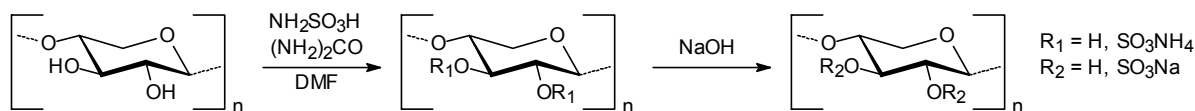


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования элементарного звена ксилана сульфаминовой кислотой

Таблица 1. Влияние продолжительности сульфатирования ксилана смесью сульфаминовая кислота–мочевина в среде ДМФА на выход и содержание серы в сульфатах ксилана

№ примера	Продолжительность, ч	Выход*, г	Содержание S, %	Степень замещения
1	0,5	1,87	11,3	0,74
2	1,0	2,15	17,5	1,64
3	2,0	2,18	15,7	1,30
4	3,0	2,17	15,2	1,22
5	4,0	2,18	15,0	1,19
6	5,0	2,19	14,6	1,13
7	6,0	2,20	14,3	1,08

* Во всех экспериментах сульфатировали 1,32 г ксилана. Выход сульфата ксилана рассчитывали по отношению к исходному ксилану.

В отличие от исходного ксилана (рис. 2), в ИК-спектрах натриевых солей сульфатов ксилана (рис. 3), появляются новые сильные полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями SO_3 -групп.

Сложная полоса с двумя максимумами при 1244 и 1260 см^{-1} обусловлена антисимметричными валентными колебаниями $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, а широкая полоса с максимумом при 1009 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Полоса с максимумом при 804 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$. Низкочастотная полоса с максимумом при 583 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями $\delta(\text{SO}_2)$ [15, 18]. Это подтверждает введение сульфатных групп в структуру ксилана.

В работе [7] методом ^{13}C ЯМР показано, что химические сдвиги атомов углерода C1–C5 в элементарном звене β -1,4-ксилана наблюдаются, соответственно, при 102,4, 72,8, 73,7, 76,4, 63,0 м.д. Близкие значения химических сдвигов атомов углерода C1–C5 для звена ксилана были получены и в работе [15].

Положение сигналов атомов углерода C1–C5 (102,3, 73,1, 74,5, 75,9, 63,7 м.д.) в ^{13}C ЯМР спектре ксилана, выделенного из древесины берёзы, соответствует литературным данным (рис. 4).

Реакция сульфатирования может протекать по двум вторичным гидроксильным группам элементарного звена β -1,4-ксилана, находящимся при атомах углерода C2 и C3 [8].

Авторами работ [7, 15] было изучено сульфатирование комплексом SO_3 -пиридин образцов ксилана, полученных из сырья различной природы. Установлено, что сульфатные группы вызывают в ^{13}C ЯМР спектре смещение в слабое поле сигналов атомов углерода несущих заместитель, и смещение в сильное поле сигналов соседних атомов углерода. Это дает возможность установить наличие и положение сульфатных групп по спектрам ^{13}C ЯМР.

^{13}C ЯМР спектр сульфата ксилана, полученного сульфатированием сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА приведен на рисунке 5. Отнесение сигналов к соответствующим атомам углерода в звеньях сульфата ксилана дано в таблице 2.

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, в ^{13}C ЯМР спектре сульфата ксилана присутствуют сигналы всех пяти атомов углерода β -D-ксилозы, а так же появляются дополнительные сигналы углеродных атомов, свидетельствующие о произошедших в макромолекуле изменениях в процессе сульфатирования.

Так, сигналы высокой интенсивности при 72,8 и 74,6 м.д. принадлежат, соответственно, к C2 и C3 атомам β -D-ксилопиранозных звеньев, связанным с сульфатными группами. Подтверждением этого служит уменьшение интенсивности сигналов C2 атомов при 71,5 м.д. и C3 атомов при 72,5 м.д., связанных со свободными вторичными гидроксильными группами.

Кроме того, наличие сульфатных групп при C2 и C3 атомах у целого ряда β -D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана подтверждается появлением дополнительных сильных сигналов соседних углеродных атомов C1 при 99,7 м.д. и C4 при 72,3 м.д. Химические сдвиги C1 и C4 атомов β -D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана, не содержащих сульфатных групп, составляют 102,3 и 74,0 м.д., соответственно. Аналогичное изменение химического сдвига, связанного с влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3, наблюдаются и для C5 атомов (сдвиг в сильное поле с 62,1 до 58,9 м.д.).

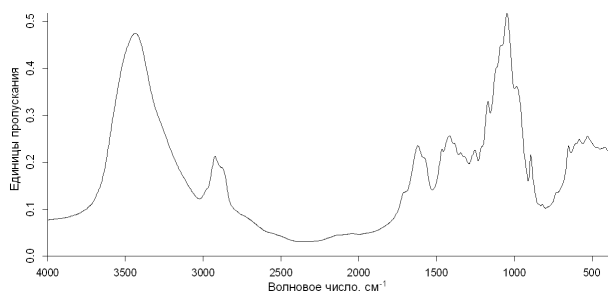


Рис. 2. ИК-спектр исходного ксилана

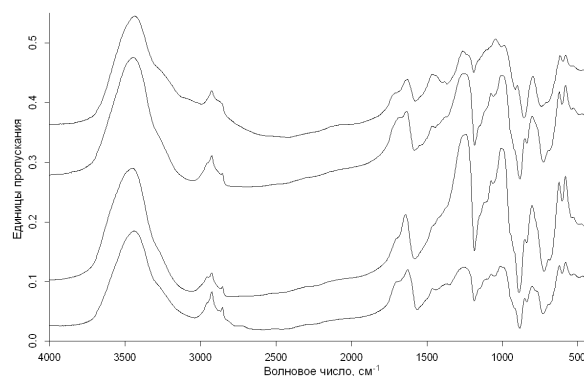


Рис. 3. ИК-спектры натриевых солей сульфатов ксилана, полученных при сульфатировании в течение: 1 – 0,5 ч; 2 – 1,0 ч; 3 – 2,0 ч и 4 – 3,0 ч

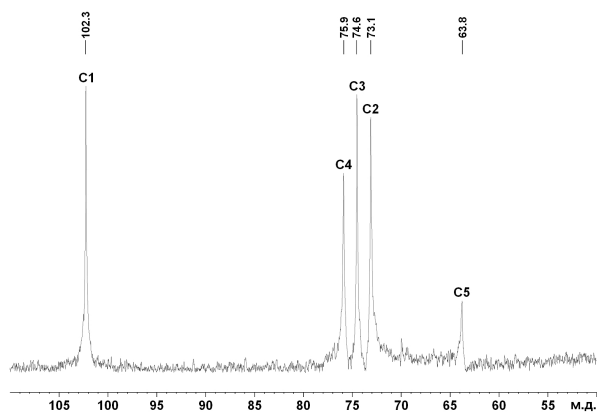


Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектр ксилана, выделенного из древесины березы, СЗ 1,64

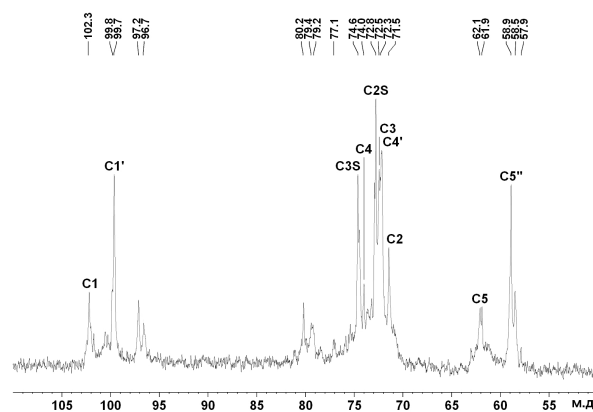


Рис. 5. ^{13}C ЯМР спектр сульфата ксилана (CS – сульфатированный в соответствующее положение, ' – находящийся под влиянием сульфатирования в соседнее положение, '' – находящийся под влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3)

Таблица 2. Отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР спектре сульфата ксилана, полученного с использованием смеси сульфаминовой кислоты и мочевины, к соответствующим атомам углерода

№ атома углерода	C1	C2	C3	C4	C5	C1'	C2S	C3S	C4'	C5''
Химический сдвиг, м.д.	102,3	71,5	72,5	74,0	62,1	99,7	72,8	74,6	72,3	58,9

Следует отметить, что в ^{13}C ЯМР спектре так же имеются сигналы слабой интенсивности в областях 57–63, 71–81, 96–103 м.д., относящиеся к атомам углерода концевых ангидроксилозных звеньев. Сигналы в области 71–81 м.д. могут быть отнесены к C2, C3 и C4 атомам, связанным как с сульфатными, так и со свободными гидроксильными группами. В области 96–103 м.д. располагаются сигналы C1 атомов, несущих сульфатные и гидроксильные группы. А сигналы C5 атомов концевых ангидроксилозных звеньев идентифицируется в спектре в области 57–63 м.д. Появление этих сигналов возможно обусловлено увеличением содержания концевых звеньев ксилана вследствие частичной деградации макромолекулы полимера в ходе реакции сульфатирования.

Таким образом, в сульфатированном сульфаминовой кислотой ксилане сульфатные группы находятся при C2 и C3 углеродных атомах β -D-ксилопиранозных звеньев.

Заключение

Впервые предложено осуществлять сульфатирование ксилана малотоксичной сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА. Установлено, что наиболее высокая степень замещения на серу в полученных сульфатах ксилана составляет 1,64. Сульфатные группы в сульфатированном ксилане находятся при C2 и C3 углеродных атомах.

В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Ebringerova A., Heinze T. Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. N9. Pp. 542–556.
2. Verbeek C.J.R. Products and Applications of Biopolymers. Croatia, Rijeka: InTech, 2012. 232 p.
3. Petzold-Welcke K., Schwikal K., Daus S., Heinze T. Xylan derivatives and their application potential – Mini-review of own results // *Carbohydr Polym.* 2014. Vol. 100. N16. Pp. 80–88.
4. Mestechkina N.M., Shcherbukhin V.D. Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2010. Vol. 46. N3. Pp. 267–273.

5. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., Su Y.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses // *Carbohydr. Polym.* 2004. Vol. 56. N2. Pp. 195–204.
6. Patent 9120877 (US). Sulfated polysaccharide compound and the preparation and the use thereof / V. Stajic, N. Cheetham, A. Bell / 01.09.2015.
7. Daus S., Petzold-Welcke K., Kotteritzsch M., Baumgaertel A., Schubert U.S., Heinze T. Homogeneous sulfation of xylan from different sources // *Macromol. Mater. Eng.* 2011. Vol. 296. N6. Pp. 551–561.
8. Yamagaki T., Tsuji Y., Maeda M., Nakanishi H. NMR spectroscopic analysis of sulfated β -1,3-xylan and sulfation stereochemistry // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1997. Vol. 61. N8. Pp. 1281–1285.
9. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969. 416 с.
10. Al-Horani R.A., Desai U.R. Chemical sulfation of small molecules – advances and challenges // *Tetrahedron.* 2010. Vol. 66. N16. Pp. 2907–2918.
11. Huang X., Zhang W.-D. Preparation of cellulose sulphate and evaluation of its properties // *J. Fiber Bioeng. Informat.* 2010. Vol. 3. N1. Pp. 32–39.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
13. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // *J. Chromatogr. B.* 2011. Vol. 879. N17–18. Pp. 1226–1240.
14. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973. 576 с.
15. Cheng H.-L., Liu H., Feng Q.-H., Xie Y.-M., Zhan H.-Y. Preparation, characterization and *in vitro* anticoagulant activity of corn stover xylan sulfates // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2017. Vol. 28. N3. Pp. 271–283.
16. Волков В.А., Сучков В.В. Сульфатированные неионогенные поверхностно-активные вещества. М., 1976. 65 с.
17. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002. 160 с.
18. Капуцкий Ф.Н., Соловьева Л.В., Торгашов В.И., Зубец О.В., Ивашкевич О.А. Химическая модификация ксиланов для их применения в фармации // *Свиридовские чтения.* Минск, 2014. Вып. 10. С. 277–287.

Поступило в редакцию 14 июня 2017 г.

После переработки 28 ноября 2017 г.

Levdansky V.A.¹, Kondrasenko A.A.¹, Levdansky A.V.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2*} SYLFATION OF XYLAN WITH SULFAMIC ACID IN N,N-DIMETHYLFORMAMIDE

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Akademgorodok, 50-24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: inm@icct.ru

² Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

Sulfation of birch wood xylan by sulfamic acid in N,N-dimethylformamide (DMF) in the presence of urea was studied for the first time. The effect of the duration of sulfation of xylan with a mixture of sulfamic acid–urea in DMF on the yield and substitution degree of xylan sulfates was studied. The sulfur content in the obtained samples was determined using chemical method. It was found, that the degree of substitution in the obtained xylan sulfates was in the range from 1.30 to 1.64 at sulfation for 1–2 hours. The structure of initial and sulfated xylan was investigated with the use of FTIR and ¹³C NMR spectroscopy methods. The introduction of sulfate groups into the structure of xylan was confirmed by appearance in FTIR spectra new absorption bands characteristic for the stretching vibrations ν (C–O–S) at 804 cm⁻¹, symmetric stretching vibrations ν_s (SO₂) at 1009 cm⁻¹, asymmetric stretching vibrations ν_{as} (SO₂) at 1244 and 1260 cm⁻¹. Studying of ¹³C NMR spectrum of the obtained xylan sulfates showed that there was partial substitution of hydroxyl groups at C2 and C3 positions of anhydroxylose units of xylan.

Keywords: xylan, sulfation, sulfamic acid, urea, N,N-dimethylformamide, xylan sulfate.

References

1. Ebringerova A., Heinze T. *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, vol. 21, no. 9, pp. 542–556.
2. Verbeek C.J.R. *Products and Applications of Biopolymers*, Croatia, Rijeka: InTech, 2012, 232 p.
3. Petzold-Welcke K., Schwikal K., Daus S., Heinze T. *Carbohydr Polym.*, 2014, vol. 100, no. 16, pp. 80–88.
4. Mestechkina N.M., Shcherbukhin V.D. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2010, vol. 46, no. 3, pp. 267–273.
5. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., Su Y.Q. *Carbohydr. Polym.*, 2004, vol. 56, no. 2, pp. 195–204.
6. Patent 9120877 (US). 01.09.2015.
7. Daus S., Petzold-Welcke K., Kotteritzsch M., Baumgaertel A., Schubert U.S., Heinze T. *Macromol. Mater. Eng.*, 2011, vol. 296, no. 6, pp. 551–561.
8. Yamagaki T., Tsuji Y., Maeda M., Nakanishi H. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1997, vol. 61, no. 8, pp. 1281–1285.
9. Dzhib'bert E.E. *Sulfirovanie organicheskikh soedinenii*. [Sulfonation of organic compounds]. Moscow, 1969, 416 p. (in Russ.).
10. Al-Horani R.A., Desai U.R. *Tetrahedron*, 2010, vol. 66, no. 16, pp. 2907–2918.
11. Huang X., Zhang W.-D. *J. Fiber Bioeng. Informat.*, 2010, vol. 3, no. 1, pp. 32–39.
12. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy: uchebnoe posobie dlia vuzov*. [Laboratory work on wood chemistry and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
13. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. *J. Chromatogr. B*, 2011, vol. 879, no. 17–18, pp. 1226–1240.
14. Cheronis N.D., Ma T.S. *Mikro- i polumikrometody organicheskogo funktsional'nogo analiza*. [Micro- and semimicro-methods of organic functional analysis]. Moscow, 1973, 576 p. (in Russ.).
15. Cheng H.-L., Liu H., Feng Q.-H., Xie Y.-M., Zhan H.-Y. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 2017, vol. 28, no. 3, pp. 271–283.
16. Volkov V.A., Suchkov V.V. *Sulfatirovannye neionogennye poverkhnostno-aktivnye veshchestva*. [Sulfated non-ionic surfactants]. Moscow, 1976, 65 p. (in Russ.).
17. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Iu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniia drevesiny i ee proizvodnykh*. [Methods for studying wood and its derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
18. Kaputskii F.N., Solov'eva L.V., Torgashov V.I., Zubets O.V., Ivashkevich O.A. *Sviridovskie chteniia*. [Sviridov Readings]. Minsk, 2014, vol. 10, pp. 277–287. (in Russ.).

Received June 14, 2017

Revised November 28, 2017

* Corresponding author.