

УДК 54.05

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИРОВАНИЯ КСИЛАНА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

© А.С. Казаченко<sup>1</sup>, В.А. Левданский<sup>1</sup>, А.В. Левданский<sup>1</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru); [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Изучено влияние температуры и продолжительности сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) в присутствии мочевины на выход сульфатированного ксилана и содержание в нем серы. Путем математической оптимизации установлены условия сульфатирования, позволяющие достичь высокого выхода сульфатированного ксилана с высоким содержанием серы. В оптимальных условиях сульфатирования: температура  $100 \pm 3$  °С, продолжительность – 1.5 ч, выход сульфатированного ксилана составляет 63%мас. и содержание в нем серы – 17.2%мас. Наличие сульфатных групп в образцах сульфатированного ксилана, полученных в оптимальных условиях, подтверждено элементным анализом и методами ИК- и <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии.

*Ключевые слова:* ксилан, сульфатирование, сульфаты ксилана, сульфаминовая кислота, мочевина, N,N-диметилформамид, оптимизация процесса.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.*

### Введение

Полисахарид ксилан входит в состав геммицеллюлоз многих видов растительного сырья. Молекулы ксилана построены главным образом из звеньев ксилозы – остатков β-D-ксилопиранозы [1]. Ксилан, наряду с целлюлозой, является строительным материалом клеточных стенок и используется для получения ксилозы, ксилита, органических кислот, кормовых дрожжей и многих других продуктов. Ксилан, а также его простые и сложные эфиры, используются в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности в качестве безвредного загустителя, эмульгатора и стабилизатора [2–4]. Кроме того, он является исходным сырьем для

получения биологически активных сульфатированных производных [5]. Сульфат ксилана производится в США в промышленных масштабах (коммерческое название Elmigon). Он был одобрен управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США для применения в качестве лекарственного средства для лечения циститов [6]. Кроме того, сульфат ксилана обладает противовирусной, противовоспалительной, противоопухолевой и антикоагулянтной активностью [6–12].

---

*Казаченко Александр Сергеевич* – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, e-mail: [leo\\_lion\\_leo@mail.ru](mailto:leo_lion_leo@mail.ru)

*Левданский Владимир Александрович* – доктор химических наук, главный научный сотрудник, e-mail: [alexander.l@mail.ru](mailto:alexander.l@mail.ru)

*Левданский Александр Владимирович* – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: [alexander.l@mail.ru](mailto:alexander.l@mail.ru)

*Кузнецов Борис Николаевич* – доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Применяемые в настоящее время для сульфатирования гемицеллюлоз и ксилана соединения  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ClSO}_3\text{H}$  являются достаточно агрессивными реагентами, использование которых требует специального оборудования [13–15]. В отличие от этих реагентов, сульфаминовая кислота – стабильное, негигроскопичное кристаллическое вещество, которое по своей реакционной способности близка к комплексу  $\text{SO}_3$ –третичный амин [16]. Известно, что целлюлоза разрушается при нагревании с сульфаминовой кислотой, однако в присутствии мочевины происходит ее сульфатирование [17].

Авторами предложен способ сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) в присутствии мочевины [18]. В работе [19] изучено влияние продолжительности сульфатирования ксилана смесью сульфаминовая кислота–мочевина в среде ДМФА на выход и содержание серы в сульфатах ксилана. Строение исходного и сульфатированного ксилана изучено методами ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Введение сульфатных групп в структуру ксилана подтверждено появлением в ИК-спектрах новых полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям  $\nu$  (C–O–S) при  $804\text{ см}^{-1}$ , симметричным валентным колебаниям  $\nu_s$  ( $\text{SO}_2$ ) при  $1009\text{ см}^{-1}$ , асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}$  ( $\text{SO}_2$ ) при  $1244$  и  $1260\text{ см}^{-1}$ . Изучение  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров полученных сульфатов ксилана показало, что происходит частичное замещение гидроксильных групп при C2 и C3 углеродных атомах ксилопиранозных звеньев ксилана.

В настоящей работе проведена математическая оптимизация процесса сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в среде ДМФА в присутствии мочевины с целью определения условий процесса, обеспечивающих максимальный выход сульфатированного ксилана с высоким содержанием серы.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходного сырья использовали древесину березы (*Betula pendula* Roth.), заготовленную в окрестностях Красноярска. Содержание основных компонентов в древесине березы составляло (% вес): целлюлоза – 41.3, гемицеллюлозы и урановые 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 из древесины березы проводили по методике, приведенной в работе [19]. Первая стадия – делигнификация древесины березы пероксидом водорода в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты при температуре  $95\text{--}100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Вторая – извлечение ксилана из холоцеллюлозы 5% водным раствором гидроксида натрия.

Анализ ксилана. Анализ ксилана проводили известным методом [20], он включал гидролиз ксилана и последующий хроматографический анализ. Гидролиз ксилана. Гидролиз ксилана осуществляли при температуре  $130^\circ\text{C}$  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  $\text{NaHCO}_3$ .

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  $250^\circ\text{C}$ ; начальная температура термостата колонки  $50^\circ\text{C}$  (5 мин), подъем температуры до  $180^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , выдержка при  $180^\circ\text{C}$  37 мин. Температура детектора  $280^\circ\text{C}$ . Продолжительность хроматографического разделения моносахаридов составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаридов после 55 мин анализа температуру термостата поднимали до  $250^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин. Пробу гидролизата подвергали дериватизации по методике [20] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана 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 (Si/Sct). 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).

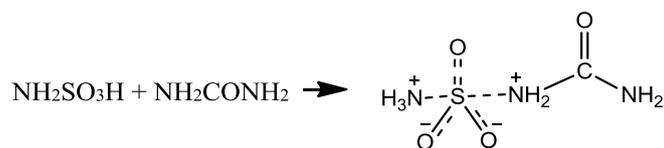
Сульфатирование ксилана. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, заливали 30 мл ДМФА, загружали 1.32 г ксилана, выделенного из древесины березы, 2.20 г сульфаминовой кислоты и 1.36 г мочевины и перемешивали при 100 °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.

Содержание серы в полученных образцах натриевых солей сульфатов ксилана определяли на элементном анализаторе Flash EA<sup>TM</sup>-112 (Thermo Quest, Италия).

Оптимальный режим сульфатирования ксилана был найден с использованием блока DOE (Experimental design) из пакета прикладных программ Statgraphic Centurion [21].

### Результаты и обсуждение

Известно, что сульфатирование спиртов сульфаминовой кислотой с количественным выходом происходит только в присутствии амидов. Наиболее эффективным при сравнении активирующей активности пиридина, мочевины, тиомочевины, ацетамида и пиколина в процессе сульфатирования сульфаминовой кислотой высших алифатических спиртов оказалась мочевина. Сульфатирование полисахаридов также показало активирующую активность мочевины по сравнению с другими добавками. Механизм этерификации сульфаминовой кислоты в присутствии мочевины объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса [22], обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию:



Ксилан, полученный из древесины березы, представляет собой рыхлый порошок белого цвета. Он содержит 95.13% ксилозы, 1.52% маннозы, 1.48% глюкозы, 0.97% галактозы и 0.89% арабинозы. Отсутствие лигнина в ксилане подтверждено известным методом [20]. Известно, что ксилан древесины березы характеризуется линейным строением [11].

Сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой в ДМФА в присутствии мочевины и изучение полученных продуктов осуществляли при варьировании температуры процесса в диапазоне от 90 до 110 °С и продолжительности реакции от 0.5 до 2.0 ч. Сульфат ксилана выделяли в виде натриевой соли (рис. 1).

В процессе сульфатирования при температуре 100–110 °С в течении 1.0–2.0 ч происходит 100% конверсия ксилана в водорастворимые соединения. Однако в процессе диализа происходит удаление низкомолекулярных фракций. Отмечено, что увеличение продолжительности до 2 ч при температуре 100–110 °С происходит значительное увеличение низкомолекулярных фракций, что хорошо наблюдается в первые часы диализа (происходит значительное окрашивание диализного раствора).

На выход сульфатов ксилана и содержание в них серы оказывают влияние такие факторы, как температура и продолжительность сульфатирования. Наиболее эффективно процесс сульфатирования ксилана идет при температуре 100 °С и продолжительности 1–2 ч [19]. В исследование включены в качестве независимых переменных два фактора (в скобках уровни их варьирования):  $X_1$  – температура (90, 100, 110 °С);  $X_2$

– продолжительность процесса сульфатирования ксилана (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ч.). Результат процесса сульфатирования характеризовали двумя выходными параметрами:  $Y_1$  – содержание серы в сульфатированном ксилане % мас.;  $Y_2$  – выход сульфатированного ксилана % мас. Был использован комбинированный разноразмерный план эксперимента (*Users Design*). Доверительные интервалы посчитаны с учетом параллельных опытов по сульфатированию в аналогичных условиях. Каждый опыт проводили в двух параллелях.

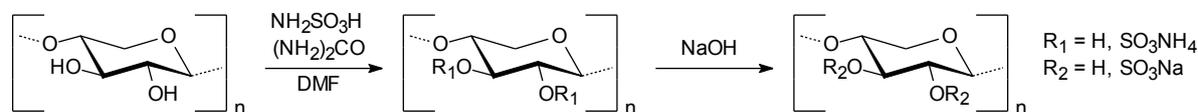


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования элементарного звена ксилана сульфаминовой кислотой

Результат процесса характеризовали двумя выходными параметрами: содержанием серы (% мас.) в сульфатированном ксилане и выходом сульфата ксилана (% мас.). Обозначения переменных приведены в таблице 1.

Для математической обработки и оптимизации процесса сульфатирования ксилана использовали результаты опытов, приведенные в таблице 2.

Зависимости выходных параметров от переменных факторов процесса аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка. Результаты дисперсионного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 1. Обозначения независимых переменных (факторов) и выходных параметров (результатов опытов)

Факторы и параметры	Обозначения в уравнениях
Температура, °С	$X_1$
Продолжительность, ч	$X_2$
Содержание серы, %	$Y_1$
Выход продукта, %	$Y_2$

Таблица 2. Влияние условий сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в ДМФА в присутствии мочевины на характеристики получаемых сульфатов ксилана

№ образца ксилана	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Характеристики		Выход*, г
			Содержание серы, % мас.	Выход продукта, % мас.	
–	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	–
1	90	0.5	9.1±0.2	49.1	1.7±0.1
2	100	0.5	11.3±0.2	55.6	1.8±0.2
3	110	0.5	11.6±0.2	57.1	1.9±0.2
4	90	1.0	14.3±0.2	60.4	2.0±0.2
5	100	1.0	17.9±0.3	64.0	2.2±0.2
6	110	1.0	17.0±0.3	61.3	2.1±0.3
7	90	1.5	14.7±0.3	62.8	2.1±0.2
8	100	1.5	15.3±0.3	61.6	2.1±0.1
9	110	1.5	14.3±0.3	58.0	2.0±0.2
10	90	2.0	16.3±0.3	62.2	2.1±0.2
11	100	2.0	15.7±0.3	64.9	2.2±0.2
12	110	2.0	14.8±0.3	55.5	1.9±0.3

\* во всех экспериментах сульфатировали 1.32 г ксилана.

Таблица 3. Результат дисперсионного анализа

Источники дисперсии	Выходные параметры			
	содержание серы, $Y_1$		Выход, $Y_2$	
	Статистические характеристики			
	Дисперсионные отношения	уровни значимости	Дисперсионные отношения	уровни значимости
	$F$	$P$	$F$	$P$
$X_1$	2.0300	0.1999	3.6500	0.1046
$X_2$	13.1200	0.0111	24.4800	0.0026
$X_1^2$	1.4700	0.2806	6.0200	0.0495
$X_1X_2$	3.5500	0.1084	13.4600	0.0105
$X_2^2$	7.7700	0.0316	10.1600	0.0189
$R^2_{adj}$	92.7		94.1	

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента наибольший вклад в суммарную дисперсию выходного параметра вносит фактор – продолжительность процесса сульфатирования ксилана. На это указывают высокие значения дисперсионных отношений  $F$  для главных эффектов, называемые также эффективностями влияния. Аналогично интерпретируется информация, содержащаяся в столбцах  $P$  таблицы 3. Влияние источника дисперсии на выходной параметр считается статистически значимым, если уровень значимости меньше заданного критического значения.

Зависимость содержания серы в сульфатах ксилана ( $Y_1$ ) от переменных факторов процесса аппроксимирована уравнением регрессии

$$Y_1 = -121.17 + 2.28X_1 + 28.99X_2 - 0.11X_1^2 - 0.15X_1X_2 - 4.90X_2^2 \quad (1)$$

Прогностические свойства уравнения (1) наглядно демонстрируются рисунком 2, на котором сравниваются значения выходного параметра  $Y_1$ , полученного в эксперименте, со значениями, рассчитанными по уравнению (1). Прямая линия соответствует расчетным значениям  $Y_1$ , точки – результатам наблюдений. Близость «экспериментальных точек» к прямой подтверждает хорошие прогностические свойства уравнения (1).

Качество аппроксимации характеризуется также коэффициентом детерминации  $R^2_{adj}$  и критерием Фишера ( $F_{набл}$ ). В рассматриваемой задаче значение  $R^2_{adj} = 92.7\%$ , а  $F_{набл} = 1.56$  ( $F_{набл} < F_{табл.}$ ), что указывает на хорошее качество аппроксимации. Это свидетельствует об адекватности уравнения (1) результатам наблюдений и позволяет использовать его в качестве математической модели изучаемого процесса.

Математическая модель использована для графического отображения зависимости выходного параметра  $Y_1$  от переменных факторов  $X_1$  и  $X_2$  в виде поверхности отклика (рис. 3).

Максимальное прогнозируемое значение содержания серы составляет 17.2% мас. в изученной области факторного пространства достигается, согласно вычислениям по математической модели (1), в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: температура процесса 103 °С, продолжительность процесса 1.53 ч.

Согласно результатам дисперсионного анализа в границах принятых условий эксперимента (табл. 2), в суммарную дисперсию выходного параметра  $Y_2$  – выхода сульфатированного ксилана (% мас.) – вносит весомый вклад продолжительность процесса сульфатирования. На это указывает высокое значение соответствующего этому фактору дисперсионного отношения  $F$  и малая величина  $P$ -критерия.

Зависимость  $Y_2$  от переменных факторов процесса аппроксимирована уравнением регрессии

$$Y_2 = -355.70 + 7.06X_1 + 73.81X_2 - 0.03X_1^2 - 0.52X_1X_2 - 7.93X_2^2 \quad (2)$$

Коэффициент детерминации имеет высокое значение  $R^2_{adj} = 94.1\%$ ,  $F_{набл} = 1.28$  ( $F_{набл} < F_{табл.}$ ), что указывает на хорошее качество аппроксимации. Также это подтверждается хорошим соответствием вычисленных по уравнению (2) и измеренных значений выходных параметров, что позволяет говорить об адекватности уравнения (2) результатам эксперимента и использовать его в качестве математической модели изучаемого процесса (рис. 4).

Графическое отображение зависимости выхода сульфатированного ксилана от переменных факторов  $X_1$  и  $X_2$  изображена на рисунке 5.

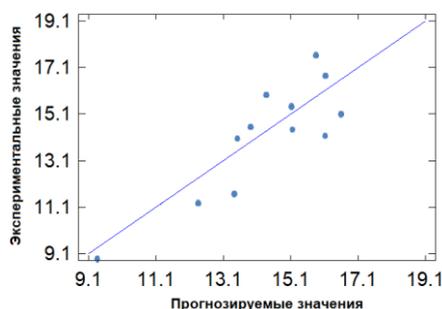


Рис. 2. Результаты наблюдений (точки) против значений выходного параметра  $Y_1$ , прогнозируемых математической моделью (1)

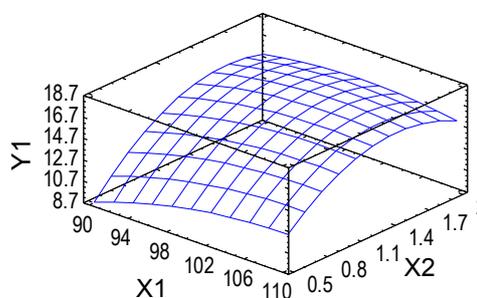


Рис. 3. Поверхность отклика зависимости содержания серы (% мас.) в сульфатированном ксилане от продолжительности и температуры процесса сульфатирования

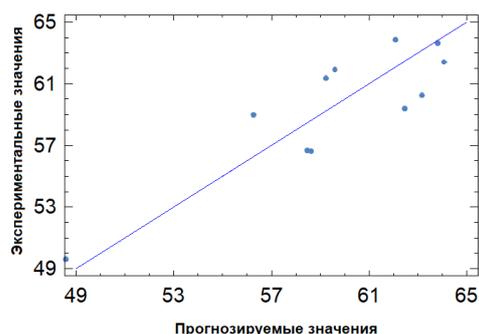


Рис. 4. Сравнение значения выходного параметра  $Y_2$ , наблюдавшиеся в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по уравнению (1)

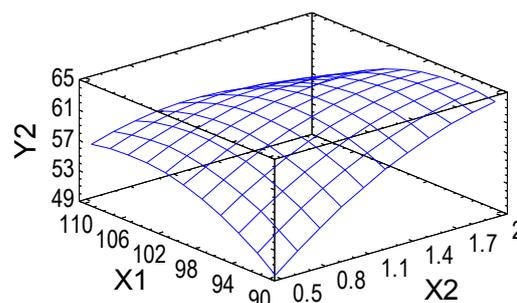


Рис. 5. Поверхность отклика зависимости выхода сульфатированного ксилана от переменных факторов – температуры и продолжительности процесса

Согласно вышеописанной модели, оптимальными условиями сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в *N,N*-диметилформамиде, обеспечивающие максимальный выход сульфатированного ксилана (63.2% мас.), являются температура процесса 97 °С и продолжительность процесса 1.57 ч.

В оптимальных условиях: температура  $100 \pm 3$  °С, продолжительность 1.5 ч проведено 3 эксперимента по сульфатированию ксилана. Полученные сульфаты ксилана содержат 17.0, 17.1, 17.4% мас. серы, при выходе 62.9, 63.2, 63.5% мас. Строение полученных образцов сульфатированного ксилана подтверждено ИК и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопией, а содержание серы – элементным анализом. ИК и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры сульфатов ксилана, полученных в оптимальных условиях, идентичны приведенным в работе [13].

### Вывод

Путем математической оптимизации процесса сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в среде ДМФА в присутствии мочевины (в пределах исследуемого диапазона условий процесса – температура: 90–110 °С, продолжительность – 0.5–2.0 ч) установлено, что максимальный выход сульфата ксилана 63% мас. с массовой долей введенной серы 17.2% достигается при температуре  $100 \pm 3$  °С и продолжительности 1.5 ч.

### 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. Marinkovic S., Estrine B. Direct conversion of wheat bran hemicelluloses into n-decyl-pentosides // *Green Chemistry.* 2010. Vol. 12. Pp. 1929–1932.
3. Mendis M., Sinsek S. Arabinoxylans and human health // *Food Hydrocolloids.* 2014. Vol. 42. Pp. 239–243.
4. 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.
5. 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.
6. Sedlmeyer F.B. Xylan as by-product of biorefineries: characteristics and potential use fir food applications // *Food Hydrocolloids.* 2011. Vol. 25. Pp. 1891–1898.
7. Liu Z., Xu D., Kong F., Wang S., Yang G., Fatehi P. Preparation and application of sulfated xylan as a flocculant for dye solution // *Biotechnol Prog.* 2018. Vol. 34(2). Pp. 529–536.
8. Cai W., Chen Q., Xie L., Yang L., Zhang R. Extraction, sulfonation and anticoagulant activity of xylan from corncob // *Eur. Food Res. Technol.* 2015. Vol. 240. Pp. 969–975.
9. Šimkovic I., Tracz A., Kelnar I., Uhliariková I., Mendichi R. Quaternized and sulfated xylan derivative films // *Carbohydrate Polym.* 2014. Vol. 99. Pp. 356–364.
10. Stone A.L., Melton D.J., Lewis M.S. Structure function relations of heparin mimetic sulfated xylan oligosaccharides: Inhibition of Human Immunodeficiency Virus 1 infectivity in vitro // *Glycoconjugate J.* 1998. Vol. 15. Pp. 697–712.
11. 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. 3. Pp. 271–283.
12. Strnad S., Velkova N., Saake B., Doliška A., Bračič M., Zemljič L.F. Influence of sulfated arabino and glucuronoxylans charging behavior regarding antithrombotic properties // *React Funct Polym.* 2013. Vol. 73. Pp. 1639–1645.

13. Mandal P., Pujol C.A., Damonte E.B., Ghosh T., Ray B. Xylans from scinania hatei: structural features, sulfation and anti-HSV activity // International Journal of Biological Macromolecules. 2010. Vol. 46. Pp. 173–178.
14. Patent 9120877 (US). Sulfated polysaccharide compound and the preparation and the use thereof / V. Stajic, N. Cheetham, A. Bell. – 01.09.2015.
15. 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.
16. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969. 416 с.
17. Al-Horani R.A., Desai U.R. Chemical sulfation of small molecules – advances and challenges // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. N16. Pp. 2907–2918.
18. Патент №2620597 (РФ). Способ сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. – 2017.
19. Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 29–36.
20. 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.
21. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск: СибГТУ, 2014. 293 с.
22. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Kuznetsova S.A., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Levdansky A.V. Integration of peroxide delignification and sulfamic acid sulfation methods for obtaining cellulose sulfates from aspen wood // European Journal of Wood and Wood Products. 2018. Vol. 76(3). Pp. 999–1007.

*Поступила в редакцию 20 марта 2020 г.*

*После переработки 25 мая 2020 г.*

*Принята к публикации 1 февраля 2021 г.*

**Для цитирования:** Казаченко А.С., Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Математическая оптимизация процесса сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в среде N,N-диметилформамида // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 87–94. DOI: 10.14258/jcrpm.2021027558.

Kazachenko A.S.<sup>1</sup>, Levдansky V.A.<sup>1</sup>, Levдansky A.V.<sup>1</sup>, Kuznetsov B.N.<sup>1,2\*</sup> MATHEMATICAL OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF BIRCH WOOD XYLAN SULFATION BY SULFAMIC ACID IN N, N-DIMETHYLFORMAMIDE MEDIUM

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50-24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: bnk@icct.ru; inm@icct.ru

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

The effect of temperature and duration of sulfation of birch wood xylan by sulfamic acid in N, N-dimethylformamide (DMF) medium in the presence of urea on the yield of sulfated xylan and on the sulphur content was studied. By mathematical optimization, the sulfation conditions have been established allowing to achieve a high yield of the obtained xylan sulfates with a high sulphur content. Under optimal sulfation conditions: temperature 100±3 °C, duration 1.5 hours, the yield of sulfated xylan reaches to 63% mas. and the content of sulfur – 17.6% mas. The presence of sulfate groups in sulfated xylan samples obtained under optimal conditions was confirmed by elemental analysis and FTIR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

**Keywords:** xylan, sulfation, xylan sulfates, sulfamic acid, urea, N,N-dimethylformamide, process optimization.

## References

1. Ebringerova A., Heinze T. *Macromol. Rapid Commun*, 2000, vol. 21, no. 9, pp. 542–556.
2. Marinkovic S., Estrine B. *Green Chemistry*, 2010, vol. 12, pp. 1929–1932.
3. Mendis M., Sinsek S. *Food Hydrocolloids*, 2014, vol. 42, pp. 239–243.
4. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., Su Y.Q. *Carbohydr. Polym.*, 2004, vol. 56, no. 2, pp. 195–204.
5. Petzold-Welcke K., Schwikal K., Daus S., Heinze T. *Carbohydr Polym.*, 2014, vol. 100, no. 16, pp. 80–88.
6. Sedlmeyer F.B. *Food Hydrocolloids*, 2011, vol. 25, pp. 1891–1898.
7. Liu Z., Xu D., Kong F., Wang S., Yang G., Fatehi P. *Biotechnol Prog.*, 2018, vol. 34(2), pp. 529–536.
8. Cai W., Chen Q., Xie L., Yang L., Zhang R. *Eur. Food Res. Technol.*, 2015, vol. 240, pp. 969–975.
9. Šimkovic I., Tracz A., Kelnar I., Uhliariková I., Mendichi R. *Carbohydrate Polym.*, 2014, vol. 99, pp. 356–364.
10. Stone A.L., Melton D.J., Lewis M.S. *Glycoconjugate J.*, 1998, vol. 15, pp. 697–712.
11. Cheng H.L., Liu H., Feng Q.H., Xie Y.M., Zhan H.Y. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 2017, vol. 3, pp. 271–283.
12. Strnad S., Velkova N., Saake B., Doliška A., Bračić M., Zemljič L.F. *React Funct Polym.*, 2013, vol. 73, pp. 1639–1645.
13. Mandal P., Pujol C.A., Damonte E.B., Ghosh T., Ray B. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, vol. 46, pp. 173–178.
14. Patent 9120877 (US). 01.09.2015.
15. 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.
16. Dzhil'bert E.Ye. *Sul'firovaniye organicheskikh soyedineniy*. [Sulfonation of organic compounds]. Moscow, 1969, 416 p. (in Russ.).
17. Al-Horani R.A., Desai U.R. *Tetrahedron*, 2010, vol. 66, no. 16, pp. 2907–2918.
18. Patent 2620597 (RU). 2017. (in Russ.).
19. Levдanskiy V.A., Kondrasenko A.A., Levдanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 29–36. (in Russ.).
20. 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.
21. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgraphics Centurion*. [Planning an experiment in Statgraphics Centurion]. Krasnoyarsk, 2014, 293 p. (in Russ.).
22. Kuznetsov B.N., Levдansky V.A., Kuznetsova S.A., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Levдansky A.V. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2018, vol. 76(3), pp. 999–1007.

Received March 20, 2020

Revised May 25, 2020

Accepted February 1, 2021

**For citing:** Kazachenko A.S., Levдansky V.A., Levдansky A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 87–94. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021027558.

\* Corresponding author.