

УДК 54.05

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ

© Н.Ю. Васильева^{1,2}, А.В. Левданский¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2*}, Г.П. Скворцова¹, А.С. Казаченко¹,
L. Djakovitch³, C. Pinel³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42,
Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

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

³IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, Lyon (France)

Изучено сульфатирование арабиногалактана (АГ) сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде диоксана. Степень сульфатирования арабиногалактана увеличивается с ростом температуры сульфатирования от 70 до 95 °С. Согласно данным ЯМР ¹³С спектроскопии в сульфатированном АГ сульфатные группы находятся при С2 и С4 углеродных атомах основной галактановой цепи и при С6 углеродных атомах концевых звеньев галактозы основной и боковой цепей арабиногалактана. Сульфатирование АГ-комплексом сульфаминовая кислота – мочевины в среде диоксана позволяет повысить экологическую безопасность и эффективность процесса по сравнению с известными способами сульфатирования.

Ключевые слова: арабиногалактан, сульфатирование, сульфаминовая кислота, диоксан, сульфатированный арабиногалактан, строение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №12-03-93117 и №12-03-31433) в рамках Международного научного объединения «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты» между Россией и Францией.

Введение

Древесина лиственницы сибирской содержит до 15–20% масс. арабиногалактана – водорастворимого биологически активного полисахарида, обладающего широким спектром уникальных и полезных свойств, что обуславливает его практическую значимость для применения в медицине, ветеринарии, пищевой и косметической промышленности [1, 2].

Васильева Наталья Юрьевна – доцент, кандидат химических наук, e-mail: inm@icct.ru
Левданский Александр Владимирович – научный сотрудник, тел.: (391) 249-55-84, e-mail: inm@icct.ru
Кузнецов Борис Николаевич – первый заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и органической химии Сибирского федерального университета, тел.: (391) 249-48-94, e-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru
Скворцова Галина Павловна – научный сотрудник, тел.: (391) 249-48-93, e-mail: inm@icct.ru
Казаченко Анна Семеновна – доцент кафедры физической и неорганической химии, канд. хим. наук
Djakovitch Laurent – Director of Research, PhD, e-mail: Laurent.Djakovitch@ircelyon.univ-lyon1.fr
Pinel Catherine – Assistant Director, e-mail: catherine.pinel@ircelyon.univ-lyon1.fr

Значительный интерес для различных отраслей народного хозяйства, в первую очередь для медицины, представляют продукты модифицирования АГ. Так, например, сульфатированные производные арабиногалактана сохраняют водорастворимость и мембранотропность природного полисахарида, обладают антикоагулянтной и гипополипидемической активностью, т.е. введение сульфатных групп в структуру арабиногалактана делает его потенциальным гепариноидом, а также самостоятельным антимикробным агентом [3–6].

Антикоагулянты, получаемые на основе сульфатированных производных различных полисахаридов растительного происхождения, могут составить альтернативу гепарину. Используемый в клинической

* Автор, с которым следует вести переписку

практике в качестве антикоагулянта гепарин – серосодержащий гликозаминогликан, который получают из сырья животного происхождения, способен вызывать негативное побочное действие на организм человека и быть источником патогенной микрофлоры.

При сульфатировании полисахаридов в качестве сульфатирующих агентов нашли широкое применение комплексы серного ангидрида с различными основными реагентами. Этот метод широко используется с небольшими изменениями для сульфатирования многих углеводов и родственных им соединений [5, 7].

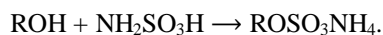
Удобным способом получения комплексов серного ангидрида с основаниями является использование в качестве источника серного ангидрида хлорсульфоновой кислоты. При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с пиридином при температуре 0 °С образуется комплекс SO_3 – пиридин и пиридиновый хлорид [7].



Известные способы получения сульфатированных производных арабиногалактана заключаются в его сульфатировании комплексом SO_3 -пиридин в пиридине или в диметилформамиде [4, 9–11]. Также описано использование в качестве сульфатирующего агента смеси комплекса SO_3 -триэтиламин [12]. При получении препарата «Агсулар®», обладающего гиполипидемической и антикоагулянтной активностью, применяется метод сульфатирования АГ-комплексом SO_3 -диметилформамид в диметилсульфоксиде [5].

Во всех перечисленных способах получения сульфатированных производных арабиногалактана применяются экологически небезопасные сульфатирующие реагенты и растворители. При использовании таких растворителей, как пиридин и диметилсульфоксид, возникают трудности при удалении их от целевого продукта. Вследствие этого сульфатированный арабиногалактан длительное время сохраняет неприятный запах этих веществ.

Сульфатирующим агентом, близко примыкающим к комплексам серного ангидрида с основаниями, является сульфаминовая кислота, которую можно рассматривать как комплекс $\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3$ [7, 13, 14]. Как правило, сульфаминовая кислота при нагревании со спиртами образует сульфаты в виде соответствующих аммониевых солей по реакции



По свойствам в реакциях сульфатирования и сульфирования, сульфаминовая кислота близка к комплексам SO_3 -третичный амин. Однако сульфаминовая кислота менее реакционноспособна и не затрагивает кратные связи. В промышленности используют взаимодействие сульфаминовой кислоты со спиртами в присутствии катализаторов типа морфолина, триэтиламина или мочевины для снижения температуры процессов сульфатирования [14]. В литературе отсутствуют сведения о сульфатировании арабиногалактана сульфаминовой кислотой. Известен способ сульфатирования хлопковой целлюлозы, в котором в качестве сульфатирующего комплекса используют смесь сульфаминовой кислоты и мочевины в диметилформамиде. Реагенты смешивают при температуре около 80 °С и после добавления хлопковой целлюлозы реакционную смесь нагревают при 150 °С [13].

Применение в качестве сульфатирующего реагента сульфаминовой кислоты имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с комплексами серного ангидрида. Приготовление сульфатирующего комплекса – серного ангидрида и пиридина ($\text{SO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) – длительно и трудоемко. Добавление серного ангидрида или хлорсульфоновой кислоты к пиридину сопровождается выделением большого количества тепла, что требует интенсивного охлаждения для поддержания необходимого температурного режима реакции.

Хлорсульфоновая кислота неудобна в использовании, так как она токсична и коррозионно агрессивна. На воздухе эта кислота сильно дымит с образованием во влажном воздухе тумана продуктов разложения – серной и соляной кислот, которые вызывают раздражение верхних дыхательных путей и слизистой оболочки глаз.

В отличие от хлорсульфоновой кислоты сульфаминовая кислота представляет собой кристаллическое стабильное вещество. Причем сульфатирующую смесь: сульфаминовую кислоту-основание готовят простым смешением реагентов при комнатной температуре без охлаждения.

Целью данной работы являлась разработка нового, более простого и экологически безопасного, чем известные, способа сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали арабиногалактан древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) производства ООО «Химия древесины» (Иркутск, Россия) под наименованием препарата «ФиброларС».

Сульфатирование арабиногалактана осуществляли сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии мочевины. Для этого в трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и водяной баней помещали 50 мл диоксана, 4,9–12,1 г (50–125 ммоль) сульфаминовой кислоты и 3,1–7,8 г (50–125 ммоль) мочевины, образовавшуюся смесь нагревали при интенсивном перемешивании до 50 °С и добавляли к ней 5 г воздушно-сухого арабиногалактана. Затем температуру реакционной смеси поднимали до фиксированного значения (в соответствии с условиями сульфатирования, приведенными в таблице 1) и перемешивали при этой температуре в течение 0,5–4 ч. По окончании сульфатирования растворитель декантировали, а образовавшийся вязкий остаток растворяли в 25 мл воды, избыток сульфаминовой кислоты нейтрализовали 25% водным раствором аммиака до нейтральной реакции и выливали в 100 мл этанола. Отделяли выделившийся вязкий продукт, который затем промывали 3 раза порциями этанола по 10 мл до образования твердого осадка. Осадок, представляющий собой сульфатированное производное арабиногалактана в виде аммониевой соли, отфильтровывали, промывали на фильтре 10 мл этанола и высушивали на воздухе.

Очистку аммониевой соли сульфатированного арабиногалактана проводили путем диализа на целлофане против дистиллированной воды. Продукт подвергали диализу в течение 10 ч, меняя воду с интервалом 1–2 ч.

Перевод аммониевой соли сульфатированного арабиногалактана в натриевую соль осуществляли путем постепенного добавления 10% водного раствора гидроксида натрия к раствору 5 г полученной аммониевой соли в 20 мл воды при нагревании на водяной бане при температуре 70–75 °С до исчезновения запаха аммиака. На ротационном испарителе отгоняли воду до остаточного объема 20–25 мл. Остаток выливали в 80 мл этанола, выпавший осадок – натриевую соль сульфатированного арабиногалактана отфильтровывали, промывали на фильтре 20 мл этанола и высушивали на воздухе.

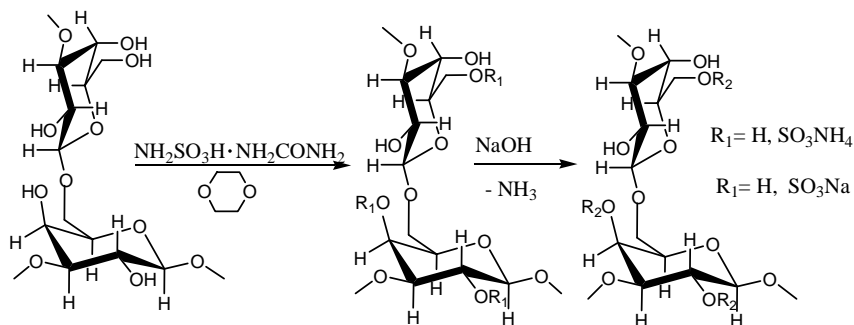
Содержание серы в сульфате арабиногалактана определяли по модифицированной методике [15] сжиганием в токе кислорода с последующим поглощением продуктов сжигания пероксидом водорода и титрованием щелочью в присутствии индикатора метилового красного.

ИК-спектры АГ и продуктов его сульфатирования 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).

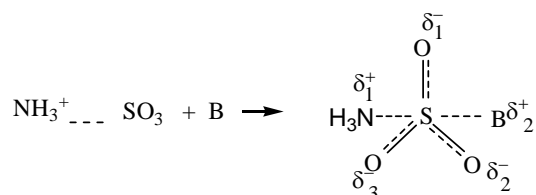
ЯМР ¹³C спектры исходного и сульфатированного арабиногалактана сняты при температуре 25 °С с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц в D₂O с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Результаты и обсуждение

Сульфатирование арабиногалактана. Реакцию сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии основного катализатора мочевины и последующее выделение сульфата арабиногалактана в виде аммониевой и натриевой солей осуществляли по схеме:



Предварительные эксперименты показали, что в отсутствии основного катализатора (мочевины или пиридина) сульфатирование арабиногалактана не происходит. Увеличение реакционной способности сульфаминовой кислоты в присутствии основных катализаторов объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего повышенной реакционной способностью к сульфатированию [14]:



При исследовании сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане варьировали соотношение реагентов, время и температуру процесса. Данные о содержании серы в сульфатированных производных арабиногалактана, полученных при вариации соотношения арабиногалактана (АГ) и сульфатирующего комплекса (СК), температуры и продолжительности процесса приведены в таблице 1.

Как следует из полученных данных, степень сульфатирования АГ возрастает как с ростом температуры процесса от 70 до 90 °С, так и с увеличением его продолжительности от 0,5 до 2,5 ч. Дальнейший рост температуры процесса до 95 °С и его продолжительности до 4 ч существенно не сказывается на степени сульфатирования, однако целевой продукт приобретает тёмный цвет в результате усиления реакции деструкции. Следует отметить, что уменьшение соотношения АГ : сульфатирующий комплекс до 1 : 10 (г : ммоль) приводит к резкому снижению степени сульфатирования, даже при повышенной температуре и продолжительности процесса. Увеличение же этого соотношения выше 1 : 20 не оказывает значительного влияния на содержание серы в продукте, однако приводит к его загрязнению избытком сульфатирующих реагентов.

Таким образом, высокая степень сульфатирования арабиногалактана (11,5–11,8%) достигается при проведении процесса сульфатирования в течение 2,5–3,0 ч при температуре 85–90 °С при соотношении реагентов (АГ : СК) не менее, чем 1 : 14 (г : ммоль).

В процессе исследования отмечено, что при сульфатировании арабиногалактана в присутствии пиридина содержание серы в полученном продукте в 3,6 раза ниже по сравнению с сульфатированием в аналогичных условиях в присутствии мочевины.

Таблица 1. Содержание серы в продуктах сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в среде диоксана

№ опыта	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Соотношение АГ : СК, г : ммоль	Содержание серы, % (масс.)
1	70	3	1:30	2,0
2	80	0,5	1:14	0,60
3	80	2	1:14	6,6
4	80	3	1:14	6,8
5	80	3	1:14	7,9
6	85	3	1:10	3,5
7	85	3	1:30	0,2
8	85	2	1:14	8,8
9	85	2,5	1:14	10,0
10	85	2,5	1:14	10,4
12	85	3	1:20	11,8
13	90	2	1:20	9,6
14	90	2,5	1:14	11,7
15	90	3	1:14	11,5
16	95	2,5	1:14	11,2
17	95	2,5	1:14	11,8
19*	95	3	1:14	3,2
20	95	3	1:30	11,6
21	95	4	1:20	12,0

* В качестве основного катализатора использовался пиридин.

Сульфатирование арабиногалактана хлорсульфоновой кислотой в диоксане в соответствии с условиями способа [11] сопровождается значительной деструкцией АГ и не приводит к получению продукта с высокой степенью сульфатирования.

Изучение продуктов сульфатирования арабиногалактана. В ИК-спектрах сульфатированного арабиногалактана, в отличие от исходного АГ, присутствует полоса высокой интенсивности при 1260 см^{-1} , принадлежащая асимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$ (рис. 1).

Наличие полос поглощения при $812\text{--}814$ и $861\text{--}862\text{ см}^{-1}$, отсутствующих в ИК-спектре исходного арабиногалактана, свидетельствует о присутствии первичных и вторичных сульфатов натриевой соли арабиногалактана. В ИК-спектрах сульфатированных образцов, по сравнению с исходным АГ, наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний водородосвязанных ОН-групп в области $3421\text{--}3425\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения плоскостных деформационных колебаний ОН-групп в области $1375\text{--}1378\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об уменьшении числа ОН-групп в сульфатированном продукте вследствие их замещения на SO_3 -группы.

Натриевые соли сульфата арабиногалактана, полученные сульфатированием арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане и комплексом серного ангидрида и пиридина, имеют идентичные ИК-спектры (рис. 2, 3).

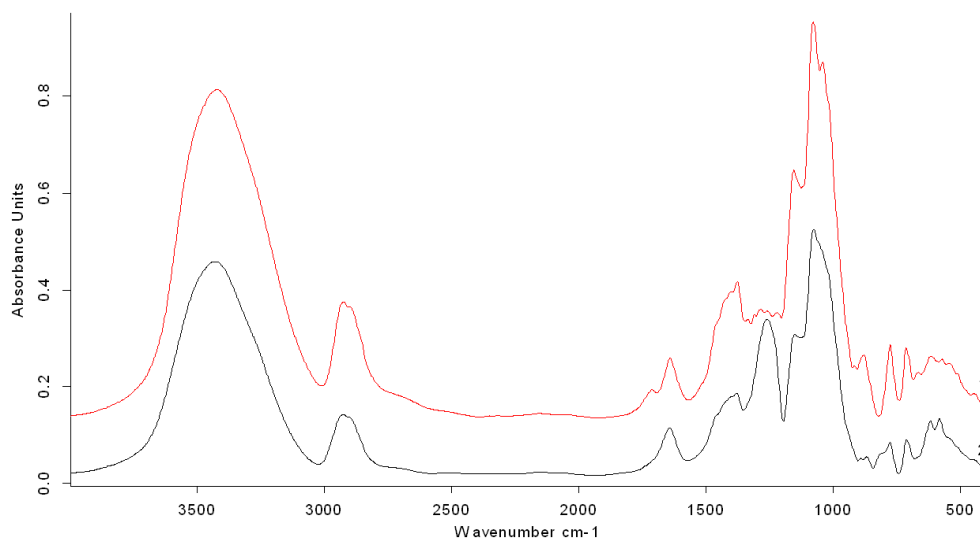


Рис. 1. ИК-спектры арабиногалактана (1) и натриевой соли сульфатированного сульфаминовой кислотой арабиногалактана (2)

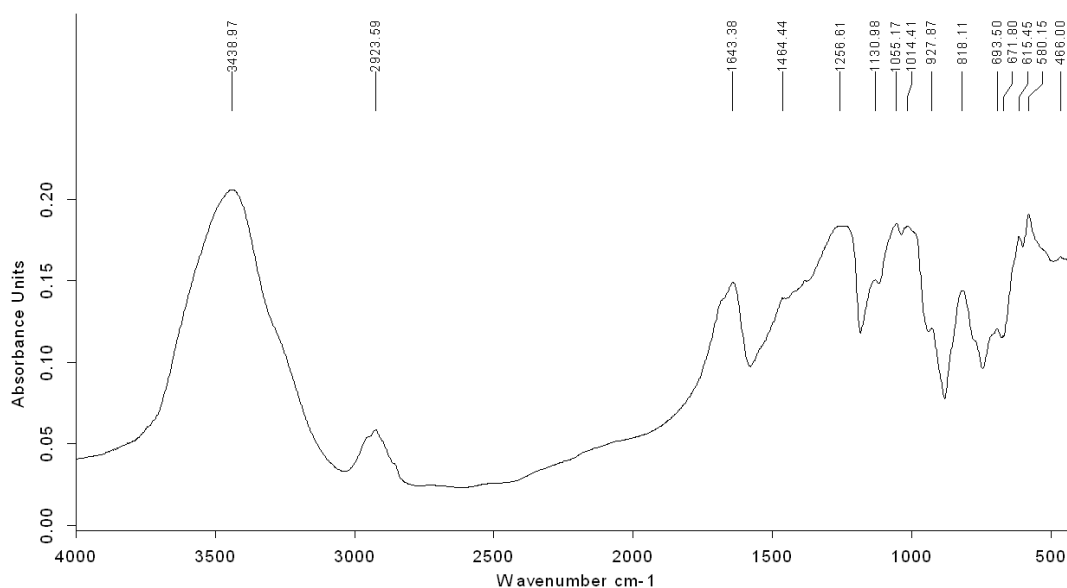


Рис. 2. ИК-спектр натриевой соли сульфатированного сульфаминовой кислотой арабиногалактана

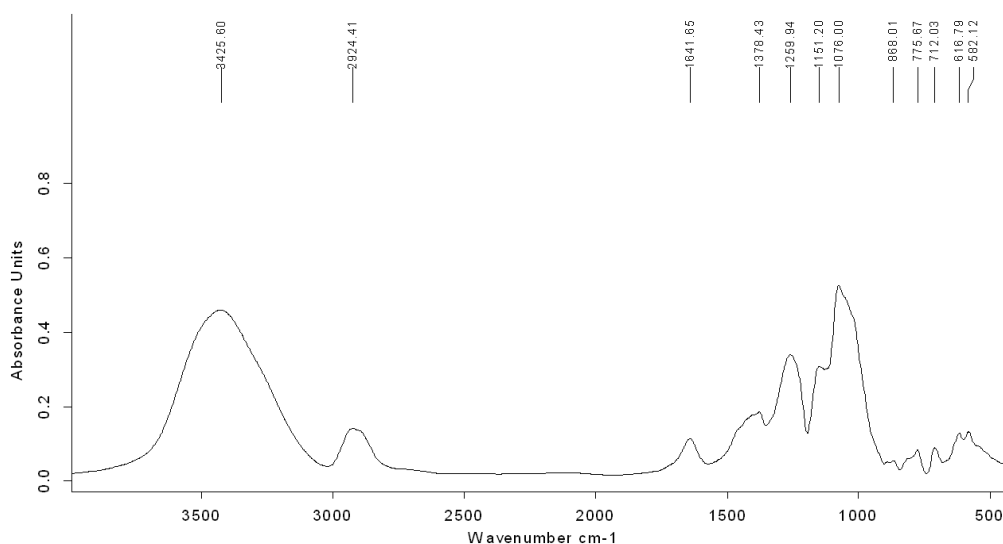


Рис. 3. ИК-спектр натриевой соли сульфатированного комплексом серного ангидрида и пиридина арабиногалактана

ИК-спектр аммониевой соли сульфатированного сульфаминовой кислотой АГ отличается от спектра натриевой соли (рис. 4). В его спектре, в отличие от исходного АГ, присутствует полоса высокой интенсивности при $1221,6 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая асимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Полосы поглощения в области $3434\text{--}2925 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $\text{O}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}\text{--}\text{H}$ связей, уширяются за счет наложения полос поглощения валентных колебаний $\text{N}\text{--}\text{H}$ -связей в катионе аммония. Кроме того, в ИК-спектре аммониевой соли, в отличие от натриевой соли, имеется интенсивная полоса поглощения при 1450 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\text{N}\text{--}\text{H}$ связей катиона аммония.

Как следует из химического строения арабиногалактана древесины лиственницы (рис. 5), реакция сульфатирования может протекать по разным гидроксильным группам в составе основных структурных фрагментов макромолекулы АГ.

В работе [16] установлено, что преимущественно сульфатируются гидроксильные группы АГ, находящиеся при $\text{C}2$ и $\text{C}4$ углеродных атомах основной галактановой цепи и первичная гидроксильная группа, находящаяся при $\text{C}6$ атоме углерода концевых звеньев галактозы основной и боковой цепи. Известно [17], что заместители типа сульфатных групп вызывают закономерные смещения в спектре ЯМР ^{13}C сигналов ближайших атомов углерода (как правило, на 6–10 м.д. в слабое поле для атома, несущего заместитель, и на 2–4 м.д. в сильное поле для двух соседних атомов). Это дает возможность установить место локализации таких заместителей по спектрам ЯМР ^{13}C .

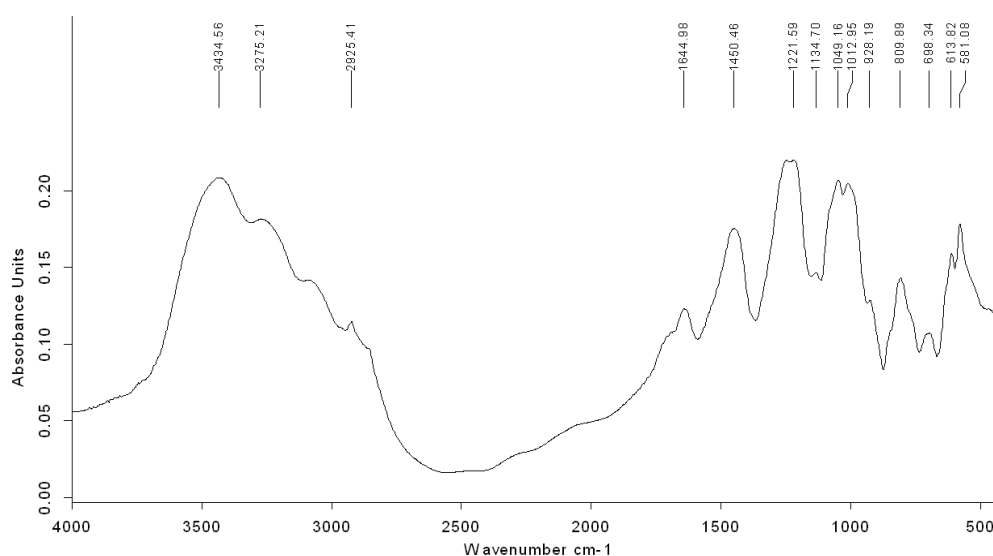


Рис. 4. ИК-спектр аммониевой соли сульфатированного сульфаминовой кислотой арабиногалактана

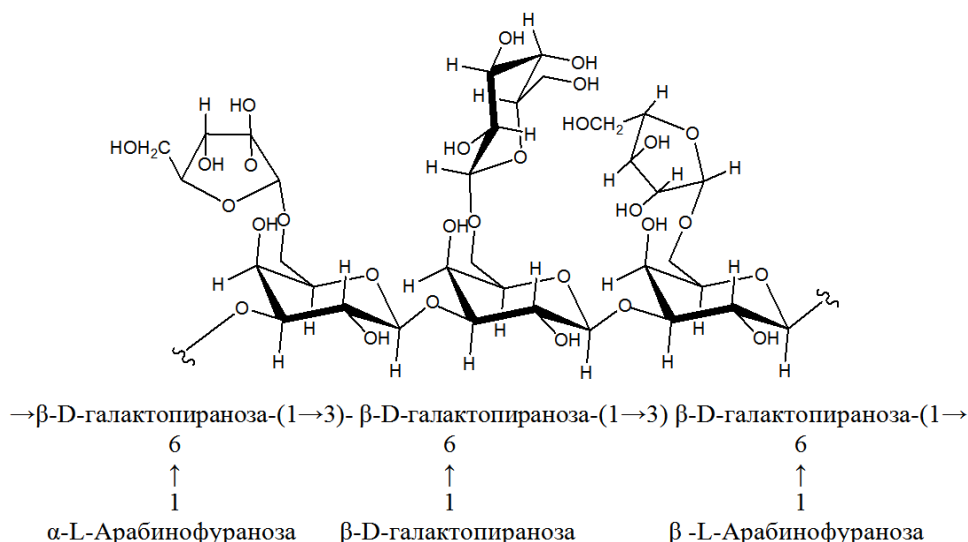


Рис. 5. Фрагмент цепи разветвленной макромолекулы арабиногалактана древесины лиственницы

Наличие и положение сульфатных групп в полученных нами образцах аммониевой соли сульфатированного сульфаминовой кислотой арабиногалактана подтверждается сравнительным анализом ^{13}C ЯМР спектров исходного АГ и сульфатированного арабиногалактана (САГ) (табл. 2).

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, в ЯМР ^{13}C спектре сульфата АГ, помимо хорошо идентифицируемых сигналов атомов углерода $\beta\text{-D-галактопиранозных}$ фрагментов исходной макромолекулы АГ, появляются дополнительные сигналы углеродных атомов, что свидетельствует о произошедших в макромолекуле полисахарида изменениях в процессе сульфатирования. Наличие сульфатных групп при C_2 атоме у целого ряда $\beta\text{-D-галактопиранозных}$ фрагментов сульфата АГ подтверждается появлением дополнительного сильного сигнала углеродного атома C_1 при 101,1 м.д., отсутствующего в спектре исходного АГ. Химический сдвиг C_1 атома $\beta\text{-D-галактопиранозных}$ фрагментов исходной макромолекулы АГ составляет 103,5 м.д. В ^{13}C ЯМР спектре сульфатированного арабиногалактана наблюдается закономерный сдвиг на 6–8 м.д. в слабое поле исходных сигналов C_2 и C_4 атомов основной галактановой цепи и C_6 атома боковых и концевых фрагментов, несущих сульфатные группы. Сигналы атома C_1 , C_3 и C_5 геминальные к атомам углерода, имеющим сульфатный заместитель, испытывают сильнополюсный сдвиг на 2–4 м.д.

Таким образом, в сульфатированном сульфаминовой кислотой арабиногалактане сульфатные группы находятся при C_2 и C_4 углеродных атомах основной галактановой цепи и при C_6 углеродном атоме концевых звеньев галактозы основной и боковой цепей АГ.

Таблица 2. Отнесение сигналов в ЯМР ^{13}C спектрах АГ и сульфата АГ к соответствующим углеродным атомам

№	Полисахарид	^{13}C ЯМР (м.д.)					
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
1	АГ	103,5	70,90	72,79 81,46 (1→3 связь)	68, 80	75,27	61,18 68,80 (1→6 связь) 60,99
2	САГ	103,20 101,10	70,30–70,53 77,29–77,78 (C–O–SO ₃ NH ₄)	71,42–72,39 79,74 (1→3 связь)	66,49–66,71 74,62–75,22 (C–O–SO ₃ NH ₄)	73,22	68,21–68,49 (1→6 связь) 66,49–66,71 (C–O–SO ₃ NH ₄)

Выводы

Впервые установлена возможность сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии эквимольных количеств мочевины. Разработанный способ получения сульфатов АГ является более простым и экологически безопасным по сравнению с известными способами сульфатирования.

Для получения сульфатов АГ с высоким содержанием серы (11,5–11,8%) целесообразно проводить процесс сульфатирования при температуре 85–90 °С в течение 2,5–3,0 ч при соотношении реагентов (АГ : СК) не менее чем 1 : 14 (г : ммоль).

Строение сульфатированного сульфаминовой кислотой арабиногалактана и идентичность его сульфатированному арабиногалактану, полученному известным способом – сульфатированием комплексом серного ангидрида и пиридина [13], подтверждена методами ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Сульфатированный арабиногалактан представляет собой функционализированный полимер, в котором сульфатные группы находятся при C_2 и C_4 углеродных атомах основной галактановой цепи и при C_6 углеродных атомах концевых звеньев галактозы основной и боковой цепей АГ.

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

Список литературы

1. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–27.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Иванова С.З. Продукты глубокой химической переработки биомассы лиственницы. Технология получения и перспективы использования // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 62–69.
3. Костыро Я.А., Александрова Г.П., Медведева С.А. Изучение гепариноподобного действия сульфированных производных арабиногалактана // Интеграция фундаментальной науки и высшей школы в устойчивом развитии Сибири. 2001. №1. С. 84–86.
4. Костыро Я.А., Медведева С.А. Антикоагулянтная активность сульфатированных производных арабиногалактана // Актуальные проблемы биологии, медицины и экологии. 2004. №1. С. 279–280.
5. Патент 2319707 (РФ). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гипополипидимической активностью / Я.А. Костыро, Т.В. Ганенко, С.А. Медведева, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов. 2008.
6. Дрозд Н.Н., Кузнецова С.А., Мифтахова Н.Т., Макаров В.А., Васильева Н.Ю. Антикоагулянтная активность экстрактов коры кедр, цианинов коры ели, березы и целлюлозы, выделенной из древесины осины, пихты и соломы пшеницы // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2010. Т. 73, №6. С. 5–9.
7. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
8. Kamitakahara H., Mikawa Y., Hori M., Tsujihata S., Minato K., Nakatsubo F. Syntheses, characterization, and biological activities of sulfated polysaccharides // 10th Int. Symp. on Wood Pulp Chem. Yokohama, Japan. 1999. Vol. 2, pp. 238–241.
9. Розкин М.Я., Левина М.Н., Ефимов В.С., Усов А.И. Антикоагулянтная и стимулирующая липолиз активность полисахаридов из бурых морских водорослей // Фармакология и токсикология. 1991. Т. 54, №5. С. 40–42.
10. Bengtsson G., Olivecrona T., Höök M., Riesenfeld J., Lindahl U. Interaction of lipoprotein lipase with native and modified heparin-like polysaccharides // Biochem. J. 1980. Vol. 189, N3. Pp. 625–633.
11. Патент 2466143 (РФ). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана / Н.Ю. Васильева, Б.Н. Кузнецов, Г.П. Скворцова, С.А. Кузнецова. 2012.
12. Patent 4874 (FR). Nouvelles compositions medicamenteuses a activite anti-coagulante et clarifiante / J.-R. Bossard. 1967.
13. Huang X., Zhang W.D. Preparation of cellulose sulphate and evaluation of its properties // Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. 2010. Vol. 3, N1. Pp. 32–39.
14. Волков В.А., Сучков В.В. Сульфатированные неионогенные поверхностно-активные вещества. М., 1976. 65 с.
15. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973. 576 с.
16. Костыро Я.А., Медведева С.А., Сухов Б.Г. Синтез сульфатированных производных арабиногалактана // Техника машиностроения. 2004. №3. С. 10–12.
17. Усов А.И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. №2. С. 7–20.

Поступило в редакцию 11 июня 2013 г.

Vasilyeva N.Y.^{1,2}, Levdansky A.V.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2*}, Skvortsova G.P.¹, Kazachenko A.S.¹, Djakovitch L.³, Pinel C.³
SULFATION OF ARABINOGALACTAN BY SULFAMIC ACID IN DIOXANE MEDIUM

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

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

³IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, Lyon (France)

Sulfation of arabinogalactan (AG) by sulfamic acid in the presence of urea at temperatures 70–95 °C in dioxane medium was studied. The growth of sulfation temperature from 70 to 95 °C increases a degree of AG sulfation. According to NMR ¹³C spectroscopy data sulfate groups are fixed at C2 and C4 positions of galactose unit of basic chain and at C6 position of terminal galactose units of basic and side chains of arabinogalactan. The sulfation of AG by complex sulfamic acid – urea in dioxane medium makes possible to increase the environmental safety and efficiency of the process as compared to the known sulfation methods.

Keywords: arabinogalactan, sulfation, sulfamic acid, dioxane, sulfated arabinogalactan, structure.

References

1. Medvedeva E.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 1, pp. 27–27. (in Russ.).
2. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Ivanova S.Z. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 62–69. (in Russ.).
3. Kostyrov Ia.A., Aleksandrova G.P., Medvedeva S.A. *Integratsiia fundamental'noi nauki i vysshei shkoly v ustoichivom razvitiu Sibiri*, 2001, no. 1, pp. 84–86. (in Russ.).
4. Kostyrov Ia.A., Medvedeva S.A. *Aktual'nye problemy biologii, meditsiny i ekologii*, 2004, no. 1, pp. 279–280. (in Russ.).
5. Patent 2319707 (RU). 2008. (in Russ.).
6. Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Miftakhova N.T., Makarov V.A., Vasil'eva N.Iu. *Ekspierimental'naiia i klinicheskaia farmakologiya*, 2010, vol. 73, no. 6, pp. 5–9. (in Russ.).
7. Dzhibert E.E. *Sul'firovanie organicheskikh soedinenii*. [Sulfonation of organic compounds]. Moscow, 1969, 416 p. (in Russ.).
8. Kamitakahara H., Mikawa Y., Hori M., Tsujihata S., Minato K., Nakatsubo F. *10th Int. Symp. on Wood Pulp Chem.*, Yokohama, Japan, 1999, vol. 2, pp. 238–241.
9. Rozkin M.Ia., Levina M.N., Efimov B.C., Usov A.I. *Farmakologiya i toksikologiya*, 1991, vol. 54, no. 5, pp. 40–42. (in Russ.).
10. Bengtsson G., Olivecrona T., Höök M., Riesenfeld J., Lindahl U. *Biochem. J.*, 1980, vol. 189, no. 3, pp. 625–633.
11. Patent 2466143 (RU). 2012.
12. Patent 4874 (FR). 1967.
13. Huang X., Zhang W.D. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 2010, vol. 3, no. 1, pp. 32–39.
14. Volkov V.A., Suchkov V.V. *Sul'fatirovannye neionogennye poverkhnostno-aktivnye veshchestva*. [Sulfated nonionic surfactants.]. Moscow, 1976, 65 p. (in Russ.).
15. Cheronis N.D., Ma T.S. *Mikro- i polumikrometody organicheskogo funktsional'nogo analiza*. [Micro- and polumikrometody organic functional analysis]. Moscow, 1973, 576 p. (in Russ.).
16. Kostyrov Ia.A., Medvedeva S.A., Sukhov B.G. *Tekhnika mashinostroeniia*, 2004, no. 3, pp. 10–12. (in Russ.).
17. Usov A.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2001, no. 2, pp. 7–20. (in Russ.).

Received April 30, 2013

Revised September 17, 2013

* Corresponding author.

