

УДК 547.597

Sulfation of Xylan with Chlorosulfonic Acid in 1,4-Dioxane

**Vladimir A. Levdansky, Alexander A. Kondrasenko,
Alexander V. Levdansky and Irina V. Korol'kova***
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 20.02.2017, received in revised form 14.03.2017, accepted 15.04.2017

Sulfation of birch wood xylan by chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane was studied for the first time. It has been found, that sulfation of xylan at a temperature of 20 °C for 5–6 hours makes it possible to obtain xylan sulfates with a degree of sulfur substitution 1.2. The optimum conditions of the reaction were found which allow to carry out the sulfation of xylan in milder conditions, as compared to known methods.

Keyword: xylan, sulfation, chlorosulfonic acid, 1,4-dioxane, xylan sulfate.

DOI: 10.17516/1998-2836-0025.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

Сульфатирование ксилана хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане

**В.А. Левданский, А.А. Кондрасенко,
А.В. Левданский, И.В. Королькова**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Впервые изучено сульфатирование ксилана, выделенного из древесины берёзы, хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане. Установлено, что сульфатирование ксилана при температуре 20 °С в течение 5–6 ч дает возможность получать сульфаты ксилана со степенью замещения серы 1.2. Найдены оптимальные режимы реакции, позволяющие осуществить сульфатирование ксилана в более мягких условиях по сравнению с известными способами.

Ключевые слова: ксилан, сульфатирование, хлорсульфоновая кислота, 1,4-диоксан, сульфат ксилана.

Введение

Ксилан – основной полисахарид гемицеллюлоз многих видов растительного сырья. Он может быть использован для получения ксилозы, ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и других продуктов. Ксилан применяется в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора [1]. В большом количестве он содержится в пленках, оболочках и стеблях хлебных злаков, в меньшем количестве в древесине. Основными функциональными группами ксилана являются гидроксильные группы, которые по своей реакционной способности близки к спиртовым. Ксилан, как и целлюлоза, может быть использован для получения биологически активных сульфатированных производных [2]. Водорастворимые соли сульфатов различных полисахаридов – целлюлозы, ксилана, каррагинана и др. – обладают антикоагулянтными свойствами и могут использоваться в медицинских целях взамен гепарина [3].

В настоящее время для сульфатирования различных полисахаридов широко используются комплексы SO_3 -пиридин и SO_3 -диметилформамид, полученные с использованием серного ангидрида или хлорсульфоновой кислоты. В качестве растворителей применяют пиридин, ДМФА или их смеси. Сульфатирование протекает при температуре от 50 до 90 °С в течение 3–5 ч. В работе [4] изучено сульфатирование ксилана древесины берёзы пиросульфатом натрия в ДМСО при температуре 60 °С в течение 6 ч. Во многих работах отмечено, что с повышением температуры и продолжительности сульфатирования интенсифицируются реакции деполимеризации полисахарида.

В настоящей работе впервые изучено сульфатирование выделенного из древесины берёзы ксилана хлорсульфоновой кислотой в 1,4 диоксане.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину берёзы (*Betula pendula* Roth.), заготовленную в окрестностях г. Красноярска. Содержание основных компонентов в древесине берёзы составляло (% вес): целлюлоза 41.3, гемицеллюлозы и уроновые кислоты 30.3, лигнин 19.9, экстрактивные вещества зола 0.3. Древесину берёзы измельчали и в экспериментах использовали фракцию 3–5 мм.

Выделение ксилана

Вначале осуществляли делигнификацию древесины берёзы в 2-литровой колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу загружали 50 г древесины берёзы, измельченной до частиц размером 3–5 мм, заливали 150 мл ледяной уксусной кислоты, 280 мл воды, 100 мл 30%-го 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 реакцию массу выдерживали еще 1 ч при температуре кипения реакционной массы, далее 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%-й этиловый спирт в объёмном 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 при комнатной температуре на воздухе. Выход ксилана составил 4.9 г (9.8) от массы абсолютно сухой древесины.

Сульфатирование ксилана

В трёхгорлой колбе объемом 100 мл, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, готовят сульфатирующий комплекс серный ангидрид – 1,4-диоксан. Для этого в 35 мл 1,4-диоксана при охлаждении и перемешивании по каплям вносят 2 мл хлорсульфоновой кислоты и перемешивают при температуре 10–15 °С в течение 20 мин. Затем в полученный раствор вносят 1 г ксилана и перемешивают при температуре 20 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь переносят в стакан и нейтрализуют 3%-м водным раствором гидроксида натрия до pH 7–8. Полученную смесь концентрируют под вакуумом. Образовавшийся осадок растворяют в

50–60 мл воды и фильтруют. Полученный прозрачный раствор очищают диализом. Водный раствор сульфата ксилана после диализа концентрируют под вакуумом до полного удаления воды. Выход натриевой соли сульфата ксилана составил 1.08 г.

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 °C с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Содержание серы в сульфате ксилана определяли по модифицированной методике [5] 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:

$$C_{3s} = \frac{132 \times \omega_s}{3207 - 102.1 \times \omega_s},$$

где ω_s – содержание серы (масс. %) [6].

Результаты и обсуждение

Впервые сульфатирование ксилана, полученного из древесины берёзы, осуществляли хлорсульфоновой кислотой в диоксане [7]. При взаимодействии ClSO₃H с 1,4-диоксаном при охлаждении образуется комплекс SO₃-диоксан и выделяется HCl [8]. Комплекс SO₃-диоксан может быть также получен серного ангидрида с 1,4-диоксаном.

Известно [8], что комплекс SO₃-диоксан более реакционноспособен, чем широко применяемый для сульфатирования полисахаридов комплекс SO₃-пиридин. Он широко применяется в лабораторной практике, главным образом для сульфатирования спиртов. В работе [9] показано, что сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане протекает в более мягких условиях по сравнению с сульфатированием комплексом SO₃-пиридин. Известно [8], что комплекс SO₃-диоксан неустойчив и при температуре выше 30 °C начинает разлагаться. Ввиду низкой стабильности комплекса SO₃-диоксан сульфатирование ксилана проводили при температуре 20–40 °C.

Сульфатирование ксилана, полученного из древесины берёзы, комплексом SO₃-диоксан в 1,4-диоксане и выделение сульфата ксилана в виде натриевой соли протекают по схеме (рис. 1).

Данные о влиянии продолжительности сульфатирования на выход сульфатов ксилана, содержания в них серы приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, максимальный выход сульфата ксилана (1.25–1.28 г) и высокая степень замещения достигаются при продолжительности сульфатирования 4–5 ч и температуре 20–30 °C.

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 SO₃-групп.

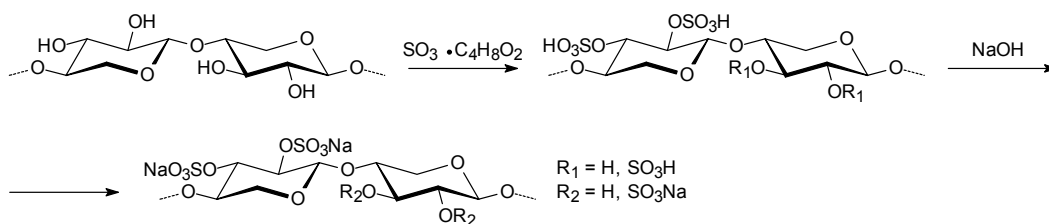


Рис. 1. Схема сульфатирования ксилана хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности реакции сульфатирования ксилана на выход и содержание серы в сульфатированном продукте

№ опыта	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход, г	Содержание S, % масс.	C3 _s
1	20	4	1.08	14.2	1.07
2	20	5	1.25	15.2	1.22
3	20	6	1.23	15.0	1.19
4	30	4	1.28	14.3	1.08
5	30	5	1.20	13.8	1.02
6	30	6	1.17	14.0	1.04
7	40	3	0.88	13.8	1.08
8	40	4	0.67	13.1	0.93
9	40	5	0.52	13.0	0.92

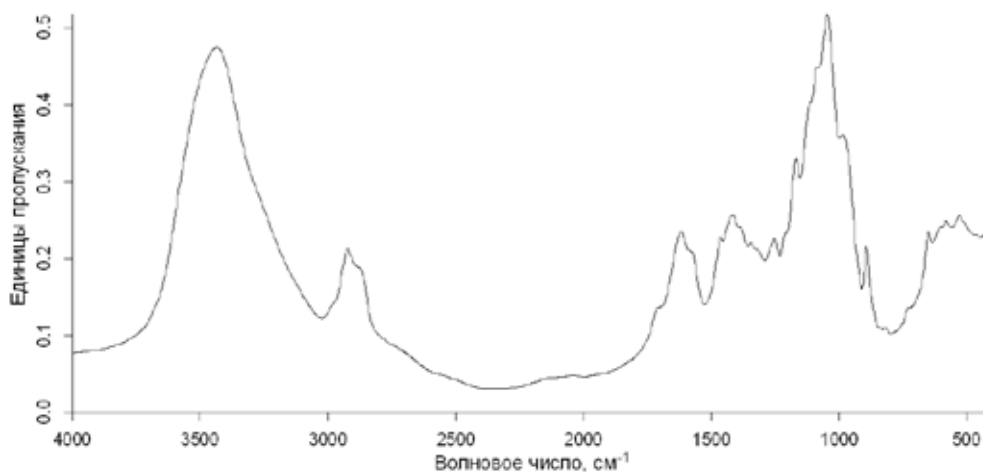


Рис. 2. ИК-спектр ксилана древесины берёзы

Широкая полоса с максимумом при 1243 см^{-1} обусловлена антисимметричными валентными колебаниями $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, а широкая полоса с максимумом при 1008 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Полоса с максимумом при 804 см^{-1} принадлежит

валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$ [6]. Это подтверждает введение сульфатных групп в структуру ксилана.

В работе [10] 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 [6].

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.

Реакция сульфатирования может протекать по двум вторичным гидроксильным группам элементарного звена β -1,4-ксилана, находящимся при атомах углерода C2 и C3 [11].

Авторами работ [6, 10] 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 в полученных нами образцах сульфатированного хлорсульфоновой кислотой ксилана по спектрам ^{13}C ЯМР.

Отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР-спектре сульфата ксилана к соответствующим углеродным атомам дано в табл. 2.

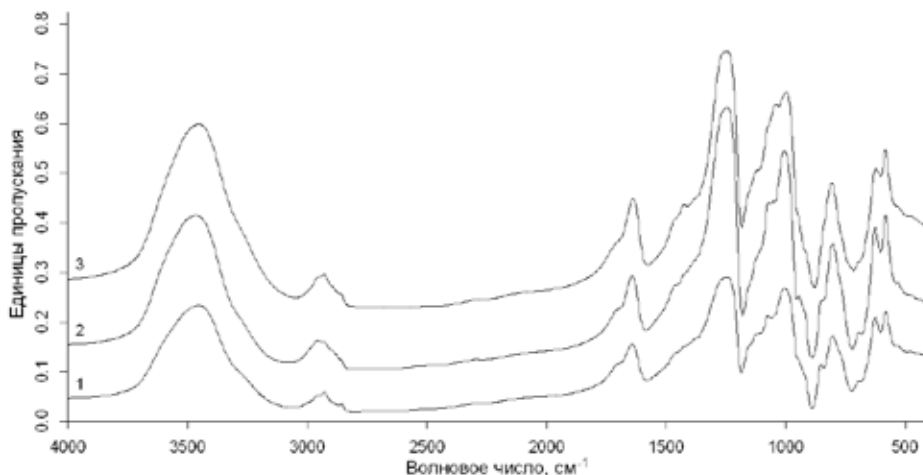


Рис. 3. ИК-спектры сульфатов ксилана

Таблица 2. Отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР-спектре сульфата ксилана, полученного сульфатированием хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане, к соответствующим атомам углерода

№ атома углерода	C1	C2	C3	C4	C5	C1'	C2S	C3S	C4'	C5''
Химический сдвиг, м.д.	101.7	71.5	72.4	74.1	63.1	99.3	72.9	74.3	72.4	59.0

(CS – сульфатированный в соответствующее положение, ' – находящийся под влиянием сульфатирования в соседнее положение, '' – находящийся под влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3)

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

Так, сигналы при 72.9 и 74.3 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 72.4 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 сигналов соседних углеродных атомов C1 при 99.3 м.д. и C4 при 72.4 м.д. Химические сдвиги C1 и C4 атомов β -D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана, не содержащих сульфатных групп, составляют 101.7 и 74.1 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 63.1 до 59.0 м.д.).

В ^{13}C ЯМР-спектре также присутствуют сигналы слабой интенсивности, относящиеся к атомам углерода концевых ангидроксильных звеньев. 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 хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане. Установлено, что наиболее высокая степень замещения на серу в полученных сульфатах ксилана составляет 1.22 при продолжительности сульфатирования 5 ч и температуре 20 °C. Сульфатные группы в сульфатированном ксилане находятся при C2 и C3 углеродных атомах β -D-ксилопиранозных звеньев.

Благодарности

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

Список литературы

1. Verbeek C.J.R. Products and Applications of Biopolymers. Croatia, Rijeka: InTech, 2012, 232 p.
2. 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(16), P. 80–88.
3. Mestechkina N.M., Shcherbukhin V.D. Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2010. Vol. 46(3), P. 267–273.
4. 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: БГУ,

2014. (10). С. 277–287. [Kaputskiy F.N., Solov'eva L.V., Torgashov V.I., Zubets O.V., Ivashkevich O.A. Chemical modification of xylenes for their application in pharmacy. *Collection of research papers «Sviridovskie chteniya»*. Minsk: BSU, 2014. (10). P. 277–287. (in Russ.)].

5. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973. 576 с. [Cheronis N.D., Ma T.S. Micro- and semimicro methods of organic functional analysis. М.: Khimiya, 1973. 576 p. (in Russ.)].

6. 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(3), P. 271–283.

7. Патент 2620595 РФ. Левданский В.А., Левданский А.В., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Способ сульфатирования ксилана древесины берёзы. Оpubл. 29.05.2017. [Patent 2620595 RU. Levdansky V.A., Levdansky A.V., Skvortsova G.P., Kuznetsov B.N. Method of sulfation of birch wood xylane. Publ. Date 29.05.2017 (In Russ.)].

8. Джилберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969. 416 с. [Gilbert E.E. Sulfonation and related reactions. New York: Interscience Publishers, 1965. 530 p. (in Russ.)].

9. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане. *Хим. растит. сырья*. 2012. (1), С. 39–44. [Levdansky V.A., Levdansky A.V. Kuznetsov B.N. Sulfation of microcrystalline cellulose with chlorosulfonic acid in dioxane. *Chemistry of plant raw materials*. 2012. (1), P. 39–44. (in Russ.)].

10. 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(6), P. 551–561.

11. 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(8), P. 1281–1285.