

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА

Казаченко А.С.,

научные руководители док. хим. наук Кузнецов Б.Н., канд. хим. наук

Левданский А.В.

*Сибирский федеральный университет*

Арабиногалактан – водорастворимый природный полисахарид, обладающий комплексом уникальных и полезных свойств. Содержание арабиногалактана в древесине лиственницы сибирской достигает 15 % [1], что делает его весьма доступным в нашем регионе. Исследования этого чрезвычайно ценного продукта ведутся с середины прошлого века. К настоящему времени известны различные способы выделения арабиногалактана из древесины лиственницы и его очистки. Многие из них проводятся с помощью ядовитых веществ, требующих особых условий хранения и правил работы, дорогостоящего оборудования. Поэтому большое значение имеет поиск упрощенного метода, обеспечивающего наиболее полный выход продукта с высокой степенью чистоты, исключая многоступенчатость процесса.

Химическая модификация гидроксильных групп полисахарида расширяет его области применения. В том числе сульфопроизводные арабиногалактана обладают антикоагулянтной активностью [2].

Цель данной работы – изучить процесс сульфатирования арабиногалактана хлорсульфоновой кислотой в пиридине, а также физико-химические свойства полученных образцов сульфатов арабиногалактана.

Получение арабиногалактана из древесины лиственницы проводили, основываясь на методики, разработанные в Институте химии и химической технологии СО РАН г. Красноярск [3, 4].

Навеску измельченных воздушно-сухих опилок лиственницы сибирской фракции 2-5 мм массой около 80 г помещали в круглодонную колбу, добавляли 640 мл дистиллированной воды (гидромодуль 8:1) и экстрагировали на водяной бане с обратным холодильником в течении 60 минут. Водный экстракт отделяли фильтрацией от древесного остатка на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, промывая древесный остаток этанолом. Экстракт упаривали до ¼ объема, охлаждали и выливали при перемешивании в этиловый спирт. Выпавший в осадок арабиногалактан отфильтровывали, высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы.

Выход арабиногалактана, % масс. Определяли по формуле (1):

$$x_{AG} = [m_{(AG)} / m_{(навески)}] * 100\%, \quad (1)$$

$m_{(AG)}$  – масса сухого арабиногалактана, г;

$m_{(навески)}$  – навеска древесины лиственницы для выделения AG, г.

Средний выход продуктов определяли по формуле (2):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}, \quad (2)$$

$x$  - выход арабиногалактана;

$n$  - число экспериментов.

Стандартное отклонение подсчитывали по формуле (3):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$x_i$  — единичный выход;

$n$  — число экспериментов.

Величина доверительного интервала определяется по формуле (4):

$$\sigma = \frac{t_p S}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

$t_p$  — коэффициент Стьюдента.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и механической мешалкой, помещали пиридин и при перемешивании и охлаждении добавляли по каплям хлорсульфоновую кислоту при 0 – 10 °С. Образовавшийся комплекс пиридина и серного ангидрида нагревали до 50 °С и к нему прибавляли арабиногалактан, затем температуру реакционной смеси поднимали до 70 °С. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре 3 часа.

По окончании сульфатирования декантировали растворитель, сульфатированный арабиногалактан переводили в натриевую соль путем нейтрализации 6 %-ным водным раствором гидроксида натрия до рН = 8 – 9. Полученный образец Na-соли сульфата арабиногалактана осаждали из раствора 150 мл этанола, отфильтровывали, промывали водно-этанольной (1:10) смесью и высушивали.

К навеске твердого продукта в стаканчик добавляли окись хрома в качестве катализатора. Далее навеску сжигали в токе кислорода. После сжигания в приемник собирали серную кислоту, которая образовалась при сжигании, используя в качестве поглотителя перекись водорода. Добавляли 1-2 капли индикатора метилового красного 0,2 %-ного и титровали образующуюся серную кислоту 0,01 Н раствором гидроксида натрия. Остаток после сжигания взвешивали. Содержание серы рассчитывали по формуле (5):

$$S = \frac{2 \cdot a \cdot 0,1630 \cdot K \cdot 100^2 \cdot \eta_s}{b(100 - \eta_{ост} + 4,44 \cdot \eta_s)}, \quad (5)$$

$a$  — количество NaOH, пошедшее на титрование, мл;

0,1630 количество S, соответствующее 1 мл 0,01 н раствору NaOH;

$K$  — поправка для приведения раствора щелочи к точному 0,01 Н;

$b$  — навеска, кг;

$\eta_s$  — 1/2 содержания серы в сульфатированном арабиногалактане, %;

$\eta_{ост}$  — содержание остатка после сжигания (органический и неорганический сульфат), %;

Содержание сульфатированного арабиногалактана определяли по формуле (6):

$$M_{САГ} = 100 - \eta_{ост} + 4,44 \cdot \eta_s. \quad (6)$$

Сжигание исследуемого образца идет по реакции (7):

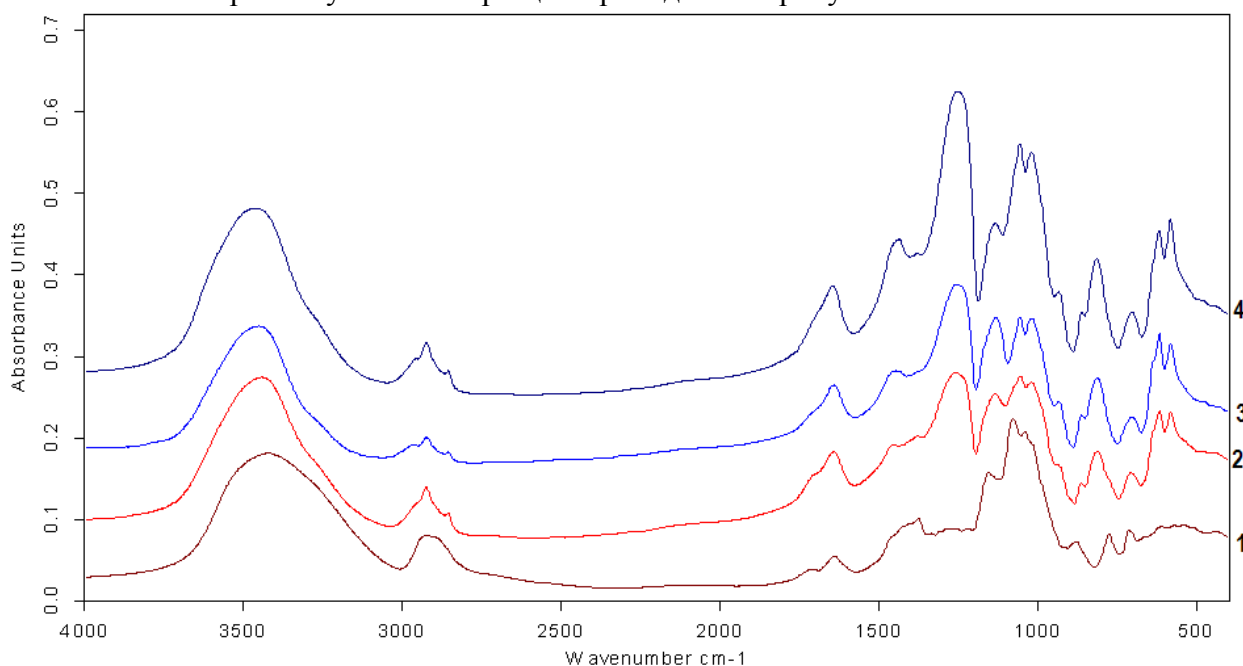


Количество натрия  $\eta_{\text{Na}}$  определяли методом атомной абсорбции, таким образом можно рассчитать содержание неорганического сульфата в полученном продукте (8):

$$M_{\text{САГ}} = 100 - \eta_{\text{ост}} + 4,44 * \eta_{\text{S}} \quad (8)$$

ИК – спектры исходных реагентов: АГ, САГ, полученных комплексов и солей, сняты на спектрометре ИК-Фурье (Vector 22) в области длин волн 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2.2). Твердые образцы (3 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr.

ИК-спектры полученных образцов приведены на рисунке 1.



1 – ИК-спектр арабиногалактана, 2, 3, 4 – ИК-спектры полученных образцов сульфата арабиногалактана

Рисунок 1 – ИК-спектр арабиногалактана и сульфатов арабиногалактана

Ведение сульфатных групп в полученных образцах подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре сульфатированных производных (рисунок 1, спектр 2-4) в отличие от ИК-спектра арабиногалактана (рисунок 1, спектр 1) помимо общих полос поглощений для сравниваемых соединений присутствует полоса поглощения высокой интенсивности при 1243,4  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащая валентным колебаниям S=O и свидетельствующая о наличии в макромолекуле биополимера сульфатных групп. Специфические полосы поглощения при 805,0  $\text{cm}^{-1}$  и 858,2  $\text{cm}^{-1}$ , отсутствующие в ИК-спектре исходного арабиногалактана, свидетельствуют о наличии структуре натриевой соли арабиногалактана первичного и вторичного аксиального сульфатов.

В ИК-спектрах сульфатированных образцов по сравнению со спектрами исходного арабиногалактана наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний ОН и смещение полосы поглощения валентных колебаний ОН – групп в области 3423  $\text{cm}^{-1}$  в высокочастотную область около 3490,1  $\text{cm}^{-1}$ , что объясняется уменьшением числа водородных связей в САГ. Аналогично интенсивность полосы поглощения плоскостных деформационных колебаний ОН связи

в области  $1381,1 \text{ см}^{-1}$  САГ значительно уменьшается.

Полученные образцы сульфатированного арабиногалактана представляет собой полисахарид с высокой молекулярной массой, это сухой, несмачиваемый порошок, с легким хвойным запахом и светло-бежевого цвета. Легко растворяется в воде и образует раствор с низкой вязкостью. Из литературных данных известно, что АГ обладает оптической активностью и является правовращающим полисахаридом, но, к сожалению полученные нами образцы не обладали оптической активностью, вероятно, это связано с тем, что в навеске в качестве примеси присутствуют соединения белковой природы, которые могут содержаться в выделенном нами арабиногалактане. Из-за чего в результате растворения АГ в воде образуется мутный раствор, который можно очищать флокуляцией [5].

1. Антонова, Г.Ф. Водорастворимые вещества лиственницы и возможности их использования/ Г.Ф. Антонова, Н.А. Тюкавкина// Химия древесины. – 1983. - №2. – С. 89-96.
2. Дрозд, Н.Н. Антикоагулянтная активность экстрактов коры кедра, цианинов коры ели, березы и целлюлозы, выделенной из древесины осины, пихты и соломы пшеницы/ Н.Н. Дрозд, С.А. Кузнецова, Н.Т. Мифтахова, В.А. Макаров, Н.Ю. Васильева// Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2010. – Т.73, №6. – С. 5-9.
3. Кузнецова, С.А. Интенсификация процесса водной экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы/ С.А. Кузнецова, А.Г. Михайлов, Г.П. Скворцова, Н.Б. Александрова // Химия растительного сырья. - 2005. - №1.- С. 53–58.
4. Кузнецова, С. А. Получение арабиногалактана, дигидрокветцетина и микрокристаллической целлюлозы с использованием механохимической активации/ С. А. Кузнецова, Б. Н. Кузнецов, Н. Б. Александрова, В. Г. Данилов, А. М. Жижаев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 261-269.
5. Пат. 2143437 РФ, С08В37/00. Способ получения высокочистого арабиногалактана/ В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, С.А. Медведева, Д.В. Бабкин, Ю.А. Малков, Александрова Г.П. - №98112552/04; Заявлено 29.06.98; Оpubл. 27.12.99. – БИ. №36. – 4с.