

## КСИЛАН

М. С. Дудкин

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1179
2. Выделение и очистка ксилана	1179
3. Строение ксилана	1181
4. Свойства ксилана	1185

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ксилан — основной полисахарид гемицеллюлоз хлебных злаков и многих других видов растительного сырья. Исследованию его строения и свойств за последние годы уделяется все большее внимание, а полученные результаты значительно расширяют характеристику гемицеллюлоз<sup>1,2</sup>.

Изучение ксилана представляет разносторонний интерес, так как он является строительным материалом клеточных стенок<sup>3,4</sup> и может быть использован для получения ксиланов, ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и иных продуктов<sup>5,6</sup>.

Ксилан может быть применен в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора. Возможно добавление ксилана в типографскую краску и бумажные композиции, использование его при шлихтовании тканей и в других целях<sup>7,8</sup>.

Присутствие ксилана оказывает влияние на свойства продуктов переработки зерна<sup>9</sup> и древесины<sup>10</sup>.

Источником ксилана служит разнообразное растительное сырье. В большом количестве он содержится в пленках, оболочках и стеблях хлебных злаков: в меньшем количестве — в древесине. Содержание ксилана пропорционально количеству пентозанов, показанному в таблице.

Содержание пентозанов в растительном сырье

Наименование сырья	Пентозаны
Сосна <sup>11</sup>	11,0
Ель <sup>11</sup>	12,8
Солома озимая пшеничная <sup>11</sup>	21,61
Кукурузные стержни <sup>11</sup>	31,50
Оболочки зерна пшеницы <sup>12</sup>	35,65
Пленки овса <sup>13</sup>	29,40
Пленки ячменя <sup>14</sup>	23,85

## 2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА КСИЛАНА

Ксилан получается двумя путями: 1) удалением из растительной ткани максимально возможного количества лигнина, и дальнейшим извлечением ксилана раствором щелочи из образующей холоцеллюлозы, 2) извлечением гемицеллюлоз из сырья раствором щелочи с последующим осаждением из него ксилана.

Делигнификация сырья возможна рядом методов. Жеребов и Палеев обрабатывали растительную ткань хлором, а затем экстрагировали хлорлигнин органическими основаниями<sup>15</sup>.

Риттер и Курт<sup>16</sup> действовали на исследуемое сырье попеременно хлором и смесью спирта с пиридином. Позднее пиридин заменили спир-

товым раствором этаноламина<sup>17</sup>. Применялся также способ удаления лигнина из измельченной древесины действием на нее раствором двуокиси хлора и сульфита натрия<sup>18,19</sup>. Этот метод получил дальнейшее распространение<sup>20</sup>.

Для делигнификации сырья были предложены хлорит натрия<sup>21-24</sup>, и гидроперекись ацетила<sup>25</sup>.

Выделение гемицеллюлоз из холоцеллюлозы изучалось в ряде работ. Джейм с сотрудниками применяли для этой цели экстракцию 10%-ным раствором едкого натра.

По данным Роговина (<sup>10</sup>, стр. 148), полиозный комплекс лучше всего растворим в 8%-ном натре.

Фракционирование гемицеллюлоз холоцеллюлозы кукурузных стерней<sup>26</sup>, стеблей пшеничной соломы<sup>27</sup>, отрубей и овсяной лузги<sup>28</sup> возможно путем их растворения в щелочах, медноаммиачном комплексе, диметилсульфоксиде<sup>29</sup>.

Митчелл и Риттер разделяли гемицеллюлозы сахарного клена по растворимости на четыре основные фракции путем последовательной обработки холоцеллюлозы горячей водой в течение одного часа, 2%-ным холодным раствором углекислого натрия в течение 48 часов, 4%-ным холодным раствором едкого натра и горячим 1%-ным раствором едкого натра в течение 1 часа<sup>30</sup>. Аналогичным методом<sup>31</sup> извлекались гемицеллюлозы осиновой холоцеллюлозы.

Ряд исследователей считает<sup>32-38</sup>, что при получении холоцеллюлозы не происходит деструкции гемицеллюлоз. Это маловероятно в силу большой разветвленности макромолекулы ксилана и присутствия в боковых цепях легко гидролизующих арабофуранозных остатков.

Действительно, гемицеллюлозы, выделенные несколькими методами, отличаются степенью полимеризации. Таймелл и Ян<sup>40</sup> наблюдали уменьшение степени полимеризации полисахаридов при хлоритной делигнификации древесины березы, а Джейм и Ханке<sup>41</sup> нашли в хлоритной вытяжке после делигнификации простые сахара — продукты распада гемицеллюлозы. Распад полисахаридов при получении холоцеллюлозы отмечается и в ряде других работ<sup>42-43</sup>.

Метод щелочной экстракции давно используется для выделения гемицеллюлоз непосредственно из растительной ткани<sup>44-51</sup>. Так, Аллен и Толленс выделили гемицеллюлозы соломы, обрабатывая ее сначала раствором аммиака, а затем раствором едкого натра и осаждая из раствора полисахариды этиловым спиртом. Этот метод получил широкое распространение<sup>52-57</sup>.

Концентрация растворов щелочей, применяемых для экстракции, изменяется от 2 до 16%<sup>58</sup>. С увеличением концентрации щелочи выход гемицеллюлозы растет<sup>59</sup>. Применение растворов щелочей различной концентрации позволяет фракционировать гемицеллюлозы. Шмидт<sup>60</sup> подразделяет ксилан на «легко растворимый» и «трудно растворимый». Мак-Дональд<sup>61</sup>, применив двуступенчатую щелочную экстракцию, показал, что очень разбавленные щелочи (0,01—0,1 N) извлекают из сырья преимущественно лигнин, а более концентрированные — главным образом гемицеллюлозы.

Деструкция полисахаридов при щелочной экстракции<sup>39, 62</sup> не велика и их молекулярный вес практически не меняется даже при нагревании до 100° в течение трех часов<sup>63</sup>.

Экстракт, наряду с ксиланом, содержит другие гемицеллюлозы и ряд примесей. Для очистки ксилана его осаждают либо путем нейтрализации раствора до определенной величины рН, составляющей, например, для ксилана из кукурузных стержней 3,7—4,2<sup>64</sup>; либо спиртами, ацетоном<sup>65</sup>, неорганическими солями (например, сульфатом аммония<sup>66-68</sup>, хлоридом<sup>69</sup>, сульфатом<sup>70</sup> или ацетатом меди, реактивом Фелинга<sup>71</sup>) или комплексом меди с этилендиамином<sup>72</sup>.

Для осаждения из гемицеллюлоз полисахаридов, содержащих карбоксильные группировки, применены бромид ацетилтриметил аммония<sup>73</sup> и раствор гидрата окиси бария<sup>74</sup>.

Наряду с этим предложен комбинированный метод, по которому после экстракции соломы 8%-ным раствором едкого натра, нейтрализации и осаждения метиловым спиртом, гемицеллюлозы обрабатывали раствором двуокиси хлора, содержащим небольшое количество пиридина<sup>75</sup>.

### 3. СТРОЕНИЕ КСИЛАНА

Показано<sup>76</sup>, что при гидролизе пентозанов образуется ксилоза. Этот моносахарид и составляет основную цепь ксилана.

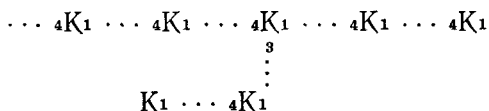
В растительной ткани встречается ряд ксиланов. Уистлер разделяет их на два типа<sup>5</sup>: 1) ксиланы типа глюкозидов, содержащие *D*-глюкуроновую кислоту; 2) ксиланы, не содержащие остатков этой кислоты.

Сривастава<sup>4</sup> насчитывает пять типов ксилана: 1) истинные ксиланы, 2) арабоксиланы, 3) глюкуроноксиланы, 4) арабоглюкуроноксиланы, 5) комплексные ксиланы.

К истинным ксиланам, построенным только из остатков *D*-ксилопиранозы относят ксилан травы эспарто<sup>77-78</sup> и морских водорослей (*Rhodymenia palmata*)<sup>79</sup>.

В гидролизате ксилана эспарто была найдена *D*-ксилоза и небольшое количество *L*-арабинозы; при распаде метилированного полисахарида найдены 2,3-диметил-*D*-ксилоза и 2,3,5-триметил-*L*-арабиноза в соотношении 20:1. Для раствора этого ксилана характерна отрицательная величина удельного вращения, что указывает на присутствие  $\beta$ -связи между звеньями.

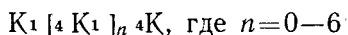
Для ксилана эспарто предложена следующая формула<sup>80</sup>.



Оставалось неясным расположение небольшого количества легко отщепляемых *L*-арабинозных остатков в макромолекуле ксилана. Было предположено, что арабиноза образует концевую группировку  $A_1 \dots \text{4K}_1 \dots \text{4K}_1 \dots$ , но непостоянство количества ее остатков в молекуле и зависимость их числа от степени очистки ксилана, позволили считать, что арабиноза связана с цепью ксилана не основной химической связью, а силами ассоциации и является побочным продуктом.

Присутствие в цепи ксилопиранозных остатков, соединенных  $\beta$ -связью по месту 1--4, оказалось общим и характерным для строения основной цепи ксиланов самого разнообразного растительного сырья.

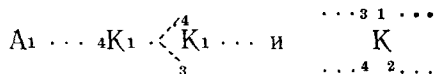
Применив метилирование и гидролиз Уистлер и Ту<sup>81</sup> получили из ксилана кукурузных стержней ряд олигосахаридов от ксилобиозы до ксилонептаозы с этой же связью между пиранозными остатками ксилозы. Для них характерна следующая формула:



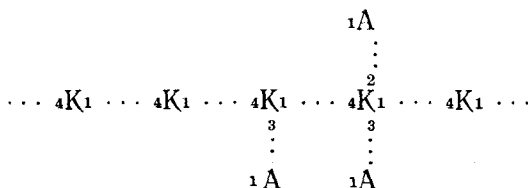
Ко второй группе ксиланов возможно отнести арабоксилан — основной полисахарид гемицеллюлоз зерен семейства злаковых.

Извлекаемый водой ксилан муки пшеничного зерна состоит на 63% из ксилозы и на 37% из арабинозы<sup>82</sup>. Его метилирование, последующий гидролиз и хроматографирование дало равные количества 2,3,5-триметил-*L*-арабофуранозы и 2,3-диметил-*D*-ксилозы совместно с 2-метил-*D*-

ксилозой и свободной *D*-ксилозой, что указывает на соединение моносахаридных остатков следующим образом:



Остатки арабинозы легко отщепляются от основной цепи ксилана при мягком гидролизе и этот полисахарид характеризуется следующей формулой:



Монтгомери и Смит, исследовавшие воднорастворимые ксиланы пшеничной муки<sup>83, 84</sup> и эндосперма зерна, установили присутствие 59% ксилозы, 39% арабинозы и 2% глюкозы в сильно разветвленной молекуле.

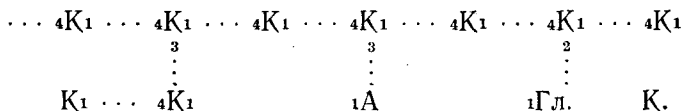
Значительная разветвленность характерна и для арабоксилана ячменной муки, в молекуле которого *L*-арабофуранозные остатки присоединяются по месту 3 и 2 к ксилопиранозным звеньям основной цепи<sup>85</sup>, и для арабоксилана ржаной муки<sup>86</sup>.

Открытие в растительном сырье молекул, построенных из ксилозы и арабинозы, заставило вернуться к исследованию ксилана травы эспарто и изучить фракции, полученные в процессе его очистки<sup>87</sup>. Установлено, что ксилан эспарто является смесью двух веществ, из которых один построен только из остатков ксилозы, а другой — из остатков ксилозы и арабинозы. Существование нескольких ксиланов вероятно и для других растительных тканей и их выделение зависит от методов фракционирования,

К третьему типу ксиланов относятся глюкуроноксиланы, построенные из остатков *D*-ксилозы, *D*-глюкуроновой кислоты или 4-метил-*D*-глюкуроновой кислоты. К их числу относится ксилан бука<sup>88</sup>, березы<sup>89</sup>, ели<sup>90</sup>, пленок гороха<sup>91</sup> и пшеничной соломы<sup>92</sup>.

Строение ксилана соломы исследовалось в ряде работ. Аспиналь и Махомед<sup>92</sup>, обработав ксилан пшеничной соломы 70%-ным этиловым спиртом для удаления арабана, используя метилирование и гидролиз, показали, что ксилан соломы построен из ксилозных остатков, соединенных связью 1—4 и остатков глюкуроновой кислоты, связанных с одним из 40—45 ксилозных звеньев.

Установлено<sup>93</sup>, что ксилан пшеничной соломы содержит не только остатки глюкуроновой кислоты, но и арабинозы и имеет следующее строение:

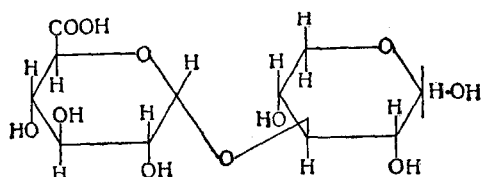


После очистки этого же ксилана путем переосаждения медного комплекса Эренталя<sup>94</sup> нашел в нем ксилозу, арабинозу и глюкозу.

Расхождение в полученных данных, вероятно, объясняется неоднородностью ксиланов<sup>80</sup>, присутствующих в исходной растительной ткани и отличающихся характером боковых цепей. В зависимости от метода очистки из одного и того же вида сырья, вероятно, возможно выделение разных видов макромолекул.

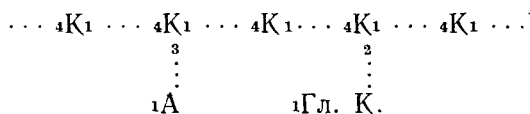
К четвертому типу ксиланов относят арабоглюкуроноксиланы, распадающиеся при гидролизе на *D*-ксилозу, *L*-арабинозу, *D*-глюкуроновую кислоту и (или) 4-метил-*D*-глюкуроновую кислоту. К этому типу полисахаридов относятся один из ксиланов пшеничной соломы, ксиланы овсяной и ячменной соломы, кукурузных стержней, пленок овса, проса, ячменя<sup>95, 96</sup>.

В молекулах арабоглюкуроноксиланов глюкуроновая кислота непосредственно соединена с ксилозным звеном. Это было доказано после того, как оказалось, что гликозидная связь, соединяющая уроновую кислоту с пентозой, отличается устойчивостью к гидролизу, и из гидролизатов ксилана соломы пшеницы была выделена альдобиноновая кислота следующего строения:



Остатки арабинозы в ксиланах соединены преимущественно с третьим углеродным атомом ксилопиранозного звена, что определилось в результате ферментативного гидролиза ксиланов<sup>97</sup>. Как оказалось, энзим *Myrothecium verrucaria* отличается избирательностью гидролиза связи К<sub>1</sub>...4К и не гидролизует связь А<sub>1</sub>...3К. Его применение дало возможность выделить ряд олигосахаридов, построенных из арабоксилозных остатков, соединенных этой связью.

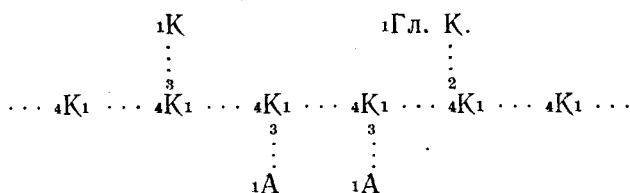
Исследование ксиланов овсяной и ячменной соломы<sup>98</sup> показало, что строение их макромолекул подобно строению ксилана соломы пшеницы и выражается схемой:



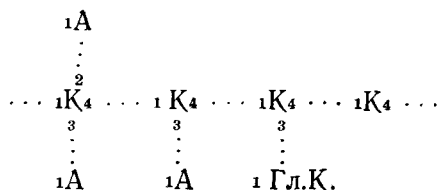
Макромолекула этих ксиланов построена из β-*D*-ксилопиранозных остатков и каждое звено дает два боковых ответвления в положениях 2 и 3. Глюкуроновая кислота частично присутствует в виде 4-метилглюкуроновой кислоты.

Ксилан, выделенный из пленок ячменя<sup>99</sup>, построен из остатков ксилозы и арабинозы в соотношении 6:1 и небольшого количества (4%) глюкуроновой кислоты. При мягком гидролизе от макромолекулы отщепляется 2-*D*-ксилопиранозидо-*L*-арабиноза, а после метилирования и гидролиза в гидролизате были найдены, наряду с другими углеводами, 3,5-диметил-*L*-арабиноза и 3-метил-2,3,4-триметилглюкуронозидо-*D*-ксилоза.

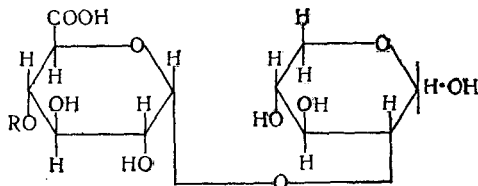
Аспиналь и Феррир считают, что ксилан пленок ячменя имеет следующее строение:



При исследовании строения ксилана пленок овса и проса показано, что звено макромолекулы имеет следующий вид<sup>95, 96</sup>:



При кислотном гидролизе арабoglукуроноксилана кукурузных стержней получены три альдобиноновые кислоты: 2( $\alpha$ -*D*-глюкуронозидо)-*D*-ксилоза:



2-(4-метил- $\alpha$ -*D*-глюкуронозидо)-*D*-ксилоза и 4-( $\alpha$ -*D*-глюкуронозидо)-*D*-ксилоза, а также альдотриуроновая кислота<sup>100, 101</sup>.

Из нейтральных олигосахаридов, полученных при частичной деградации ксилана изолированы гомологи ряда ксилоолигосахаридов от ксилобиозы до ксилогептаозы<sup>102, 103</sup> и в том числе 2- $\alpha$ -*D*-ксилозидо-*L*-арабиноза<sup>104</sup>. Отсюда следует, что макромолекула ксилана кукурузных стержней сильно разветвлена. Ее основная цепь построена из остатков *D*-ксилозы, соединенных связью 1—4, а боковые цепи состоят из *D*-глюкуроновой и 4-метил-*D*-глюкуроновой кислот и *L*-арабинозы.

В некоторых фракциях гемицеллюлоз люцерны содержатся значительные количества ксилозы, заметные количества уроновой кислоты и небольшое количество арабинозы. Из волокон сахарного тростника выделена гемицеллюлозная фракция, содержащая ксилозу, арабинозу и глюкуроновую кислоту. В одной из выделенных фракций гемицеллюлозы стеблей кукурузы установлено присутствие глюкуроновой кислоты, арабинозы и ксилозы в отношении 2 : 7 : 19.

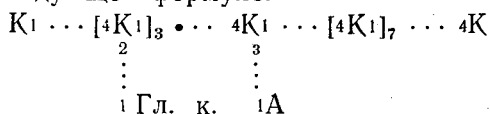
К категории комплексных ксиланов относятся полисахариды со сложной разветвленной структурой молекулы, содержащие в ряде случаев не только уроновые кислоты, но и нейтральные сахара. К их числу Сривастава относит ксиланы оболочек зерна пшеницы, кукурузы, сосны виды *Pinus taeda*, ели, льна, водорослей.

Анализ ксилана пшеничных оболочек показал присутствие ксилозы, арабинозы, глюкуроновой кислоты<sup>45, 105, 106</sup>. В гидролизате метилированного ксилана<sup>107–109</sup> найдены метилпроизводные *L*-арабинозы, *D*-ксилозы, *D*-галактозы и альдобиноновых кислот, содержащие глюкуроновую кислоту.

В результате мягкого гидролиза ксилана получен ряд кислых и нейтральных полисахаридов; в том числе 2-( $\alpha$ -*D*-глюкуронозидо)-*D*-ксилоза, *D*-галактозидо-*D*-ксилозидо-*L*-арабиноза, 3- $\alpha$ -*D*-ксилозидо-*L*-арабиноза<sup>110, 111</sup>, 5-*D*-галактозидо-*L*-арабиноза и ряд других полисахаридов<sup>112</sup>, показывающих значительную разветвленность макромолекулы, основная цепь которой построена из ксилопиранозных остатков, соединенных связью 1—4, и разветвлений, содержащих остатки арабинозы, галактозы и глюкуроновой кислоты. В то же время Адамс<sup>106</sup> считает, что ксилан пшеничных оболочек построен только из арабинозы, ксилозы и уроновой кислоты, и относится скорее к арабoglукуроноксиланам. Причем, количество арабинозы достигает 50%.

В 1953 г. было показано<sup>113</sup>, что ксилан оболочек зерна кукурузы состоит на 48% из ксилозы, 35% арабинозы, 7% галактозы и 10% уроновой кислоты. Позднее<sup>114</sup> при неполном гидролизе этого полисахари-

При фракционировании гemicеллюлоз тсуги разнолистной<sup>116</sup> получены глюкоманнан и глюкуроноксилан; изучение метилированного ксилана привело к следующей формуле:



Наряду со связями 1—4 между ксилопиранозными остатками для ксиланов морских водорослей характерна связь 1—3. Так, в ксилане красных морских водорослей (*Phodumenia Palmata*) содержится 80 % связей 1—4 и 20 % связей 1—3 между  $\beta$ -D-ксилопиранозами<sup>79</sup>. Позднее<sup>120</sup> в ксилане зеленых морских водорослей было установлено присутствие только связи 1—3.

По некоторым данным<sup>80, 87</sup>, ксилан травы эспарто является смесью двух ксиланов, отличающихся составом звена. Показано<sup>95, 96</sup>, что путем последовательной экстракции щелочным раствором из пленок зерна овса возможно выделить глюкуроноарабиксилан, арабиксилан и глюкуроноксилан, а из пленок зерна проса глюкуроноарабиксилан.

Основная неразветвленная цепь ксилана построена из остатков *D*-ксилозы, соединенных  $\beta$ -связью 1—4. Исключение составляют ксиланы водорослей, в которых присутствует либо связь 1—3, либо имеются как первый, так и второй виды связей.

Состав и строение разветвленной части макромолекул ксиланов различны для различных видов растительного сырья. Боковые цепи сравнительно невелики и построены из одного или нескольких моносахаридов: *L*-арабинозы, *D*-глюкуроновой и 4-метил-*D*-глюкуроновой кислот и *D*-галактозы в различных сочетаниях и соотношениях.

В составе гемицеллюлоз одного и того же вида сырья возможно присутствие ксиланов, отличающихся по строению звена макромолекулы. Их выделение зависит от степени очистки и глубины фракционирования полисахаридов.

Очищенные ксиланы — белые аморфные вещества, легко растворимые в щелочах, реактиве Швейцера, растворимые в горячей воде, нерастворимые в спиртах, эфирах и других органических растворителях. Для растворов ксиланов характерна отрицательная величина удельного вращения  $[\alpha]_D^{25}$  32, 57, 97, 124. При сушке медленно ксилан теряет влагу, превращаясь в плотную ороговевшую массу.

В сравнении с целлюлозой для ксиланов характерна высокая гигроскопичность. Конкин<sup>125</sup> исследовал сорбцию паров воды ксиланом соломы. Для найденных изотерм характерна S-образная форма кривой и наличие гистерезиса, подобного соответствующим изотермам целлюлозы. Конкиным был определен интегральный тепловой эффект смачивания водой ксилана, равный 31,0 кал/г. Сопоставляя найденные им значения этих величин, Конкин считает, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия у ксилана меньше, чем у целлюлозы, но больше, чем у галактана и агара.

Исследование инфракрасных спектров поглощения ксилана показало преобладание поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , что характерно для малоустойчивого типа водородной связи<sup>126, 127</sup>. Доля гидроксильных групп ксилана, участвующих в образовании более прочных водородных связей, гораздо меньше, чем для целлюлозы. Рентгенограммы ксилана соломы показали малую упорядоченность его молекул и резкое отличие от целлюлозы. Ксилан, видимо, не кристаллизуется. Частично гидролизованный ксилан, потерявший арабофуранозные остатки, после нагревания с водой<sup>128</sup> приобретает способность кристаллизации. Его степень полимеризации колеблется от 55 для ксилана соломы овса до 185 для соломы риса. Хорошо кристаллизуются и олигосахариды, полученные при более глубоком распаде ксиланов<sup>129</sup>.

Получение микрокристаллов частично гидролизованных ксиланов, выделенных из ячменной соломы и березовой древесины и очищенных путем осаждения из щелочного раствора фелинговой жидкостью проведено Юндтом<sup>130, 131</sup>. Кристаллы давали типичные дифракционные рентгенограммы и были построены из остатков ксилозы.

Рядом исследователей определены молекулярные веса ксиланов. Степень полимеризации (с. п.) ксилана пшеничной соломы по данным Хуземан<sup>32</sup>, найденная осмотическим методом в растворе формамида, равна 119, метилксилана в ацетоне 113. Для определения молекулярных весов вискозиметрическим методом предложена  $K=5,0 \cdot 10^{-4}$ . Молекулярный вес ксилана буковой древесины достигает 20 000. Степень полимеризации ксиланов ячменной соломы и березовой древесины равна 150, или 150<sup>132</sup>. Работы Никитина<sup>133</sup> показали, что кислород воздуха в процессе выделения ксилана из растительной ткани вызывает его деструкцию. Так, например, с. п. ксилана ржаной соломы, выделенного обычным методом, была равна 97, а в отсутствие кислорода 237. Это определяет необходимость выделения ксилана в атмосфере азота или другого инертного газа.

Одна из наибольших величин с. п.=300 найдена для ксилана оболочек пшеницы. Ксилан пшеничной соломы, муки, видимо, однороден и при фракционировании величина  $\eta_{\text{уд}}/c$  сохраняет постоянное значение.

**Эфиры ксиланов.** Для ксиланов характерны реакции образования сложных и простых эфиров. На присутствие в природном ксилане ацетильных группировок указывает образование уксусной кислоты при распаде холоцеллюлозы<sup>134</sup>.

При обработке ксилана уксусным ангидридом<sup>135</sup>, хлористым ацетилом<sup>136</sup>, смесью уксусного ангидрида и пиридина и другими ацетилирующими средствами<sup>137, 138</sup> образуется ацетилксилан разной степени замещения. Скорость ацетилирования ксилана в 10 раз больше скорости этерификации целлюлозы.

Конкин и Роговин получили диацетилксилан с теоретическим выходом<sup>75</sup> при ацетилировании ксилана уксусной кислотой в присутствии фосфорной кислоты.

Уксусные эфиры ксилана, отличающиеся степенью замещения и полученные в различных условиях, по-разному растворяются в органических растворителях<sup>139</sup>. Фракционирование ацетилксилана ржаной соломы проведено Никитиным<sup>140</sup>.



В ряде работ описано получение азотнокислого<sup>32, 135, 141, 142</sup>, серникокислого<sup>143</sup>, а также бензойного<sup>135</sup>, стеаринового, олеинового<sup>139</sup> и других эфиров ксилана. Солечник<sup>142</sup> проводил нитрование ксилана трехкомпонентной смесью, состоящей из серной и азотной кислот и воды, при 2 и 20° и наблюдал значительную деструкцию полисахарида. Разрушение ксилана возможно уменьшить, если нитрование вести безводной смесью азотной и фосфорной кислот.

Широкое применение, прежде всего при исследовании строения молекул, получило метилирование ксиланов иодистым метилом и окисью серебра<sup>144, 145</sup>. Замещение всех гидроксильных групп этим путем затруднительно и сопровождается деструкцией макромолекулы. Количественное метилирование ксилана возможно при применении диметилсульфата в щелочном растворе. Замена раствора едкого натра на едкое кали ускоряет процесс<sup>136, 145</sup>. Метилированный ксилан гидролизуеться по месту глюкозидных связей последовательным воздействием хлористого водорода в метиловом спирте и водного раствора соляной кислоты, давая метилированные моносахариды с выходом до 90%<sup>146</sup>. При воздействии сероуглерода на щелочной раствор полисахарида образуются ксантогенаты ксилана<sup>147, 148</sup>.

**Окисление ксиланов.** Ксиланы окисляются в различных условиях. Исследована окислительная деструкция ксилана соломы под влиянием кислорода воздуха в щелочной среде<sup>75, 133</sup> и в растворе триэтилбензил-аммония<sup>149</sup>. Показано, что скорость окислительной деструкции ксилана в последнем случае меньше скорости окисления амилозы, целлюлозы и галактана, что связано с отсутствием в звене первичной гидроксильной группировки. Найденная энергия активации окислительной деструкции ксилана равна 8779 кал/моль.

При обработке ксилана периодатом натрия<sup>150</sup> разрушаются связи между вторым и третьим атомами углерода моносахаридных остатков с образованием диальдегидов<sup>151</sup>.

Нагревание ксилана с азотной кислотой вызывает его гидролиз и окисление, с образованием триоксиглутаровой и других кислот<sup>152-156</sup>.

**Гидролиз ксиланов.** Ксилан легко гидролизуеться, превращаясь в конечном результате в простые сахара. При обработке ксилана разбавленными растворами кислот при 100° или более высокой температуре образуется ксилоза<sup>157</sup> и другие монозы.

Константы гидролиза ксиланов, выделенных из бука и хлопковой шелухи примерно одинаковы. Шарков<sup>158</sup> исследовал кинетику растворимости ксилана в 20%-ной серной кислоте при различных температурах и показал, что с повышением температуры скорость растворения увеличивается, хотя и в меньшей степени, чем, например, в случае амилозы. Дудкин<sup>95, 96</sup> исследовал кинетику гидролиза ксиланов пленок зерна овса и проса, установил идентичность констант скорости гидролиза и нашел, что энергия активации гидролиза ксилана овса равна 32 000, а ксилана проса — 29 700. Гидролиз ксилана пшеничной соломы в гомогенных и гетерогенных условиях показал, что скорость гидролиза ксилана в 3,75 больше скорости гидролиза целлюлозы, а энергия активации равна 26 600 калорий<sup>159</sup>. Сравнительное изучение гидролиза ксилана было проведено Ясинской<sup>160</sup>. Исследовано действие концентрированных растворов серной и соляной кислот на ксилан.

Наряду с легко гидролизуемым ксиланом в растительной ткани содержится и трудногидролизуемый ксилан<sup>162</sup>. Отделить этот ксилан от целлюлозы не удалось<sup>163</sup>. Шарков считает, что трудно «гидролизуемый» ксилан находится в целлюлозе в «замурованном» состоянии<sup>164</sup>.

Изучено термическое разложение ксилана в токе водорода<sup>165</sup> и затем в глубоком вакууме<sup>166</sup>, показано, что характер разложения ксилана значительно меняется в зависимости от среды, в которой проводится процесс. В токе водорода реакция идет полнее и мягче, чем при

обычной сухой перегонке, в результате чего при одинаковой температуре отделяется большее количество жидкого дистиллята и меньшее — газообразных вторичных продуктов. Предложена следующая схема реакции: гидрогенолиз молекулы ксилана по глюкозидным связям — гидрогенолиз пентоз по гликолевой группировке — конденсация низкомолекулярных соединений до полиметиленовых и ароматических веществ.

Нагревание ксилана березы при 155 и 175° в высоком вакууме вызвало расщепление макромолекул с образованием новых олигосахаридов, что связано с разрывом глюкозидных связей (1,4) в отдельных ослабленных местах молекул и нарушением межмолекулярных связей.

Термографическими исследованиями Сергеевой и Вайвод<sup>167, 168</sup>, показано, что характер термической деструкции изолированного ксилана иной, чем в нативном состоянии в общем комплексе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Смирнов, Усп. химии, **17**, 468 (1948).
2. В. И. Шарков, Там же, **22**, 322 (1953).
3. П. Н. Одинцов, Труды ин-та Лесохоз. проблем АН Латв. ССР, **12**, 5 (1957).
4. Н. С. Srivastava, J. Sci. Ind. Res., **17A**, 165 (1958).
5. Технология гидролизного и сульфитно-спиртового производства, Под ред. В. И. Шаркова, Гослесбумиздат, (1959).
6. М. С. Дудкин, И. Ш. Шкловский, Изв. вузов СССР, Пищевая технология, **3**, 44 (1960).
7. R. L. Whistler, Advances in Carbohydrate Chemistry, **5**, 269 (1950).
8. S. A. Watson, Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives, 1959, стр. 299.
9. J. Saarmio, J. N. Bemiller, Там же, стр. 517.
10. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников. Гос. науч. техн. изд. хим. лит., 1953, 528.
11. В. И. Шарков, Гидролизное пр-во, Гослестехиздат, **1**, 67 (1955).
12. Н. П. Козьмина, В. Л. Кретович, Биохимия шерсти и продуктов его переработки, Заготиздат, 1950, стр. 18.
13. М. С. Дудкин, Изв. вузов СССР, Пищевая технология, **4**, 40 (1959).
14. М. С. Дудкин, И. Ш. Шкловский, Изв. вузов СССР, Пищевая технология, **1**, 36 (1958).
15. Л. П. Жеребов, А. М. Палеев, Бум. пром., **3**, 16 (1936).
16. G. Ritter, E. Kurth, Ind. Eng. Chem., **25**, 1250 (1933).
17. W. G. VanBeckum, G. I. Ritter, Tech. Assoc. Papers, **21**, 431 (1938).
18. E. Schmidt, W. Jandebaur, K. Meinel, Zellulose-Chem., **11**, 73 (1930).
19. E. Schmidt, J. T. Tang, W. Jandebaur, Там же, **12**, 202 (1931).
20. R. L. Whistler, D. R. Bowman, J. Bachrach, Arch. Biochem., **19**, 25 (1948).
21. G. Jaume, Pap. Fabr., **39**, 193 (1941).
22. G. Jaume, Zellulose-Chem., **20**, 43 (1942).
23. R. L. Mitchell, G. J. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1958 (1940).
24. L. E. Wise, M. Murphy, A. A. D'Addieco, Tech. Assoc. Papers, **29**, 210 (1946).
25. A. Poljak, Angew. Chem., **60**, 210 (1946).
26. R. L. Whistler, Arch. Biochem., **19**, 25 (1948).
27. C. T. Bishop, G. A. Adams, Canad. J. Res., **28**, 753 (1950).
28. E. Anderson, L. E. Wise, Paper Ind. Pap. World, **27**, 1037 (1945).
29. E. Häggglund, B. Lindberg, I. McPherson, Acta Chim. Scand., **10**, 1160 (1956).
30. R. L. Mitchell, G. J. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1958 (1940).
31. B. B. Thomas, Paper Ind., **27**, 374 (1945).
32. E. Huseman, J. Prakt. Chem., **155**, 13 (1940).
33. H. Wenzl, Papier-Fabr., **38**, 177 (1941).
34. J. F. White, G. P. Vincent, Paper Trade J., **111**, № 12, 39 (1940).
35. G. Jaume, S. Mo, Papier-Fabr., **39**, 193 (1941).
36. A. W. Sohn, F. Reiff, Там же, **35**, 462 (1937).
37. H. Staudinger, J. Iurisch, Там же, **35**, 462 (1937).
38. W. B. VanBeckum, G. J. Ritter, Paper Trade J., **108**, № 7, 27 (1939).
39. J. D. Wethern, Tappi, **35**, 117 (1952).
40. T. E. Timell, E. C. Jahn, Svensk Papper Stidning, **24**, 831 (1951).
41. G. Jaume, G. Hanke, Zellulose-Chem., **21**, 127 (1943).
42. W. J. Bubblitz, Tappi, **34**, 427 (1951).
43. C. V. Holmberg, E. C. Jahn, Paper Trade J., **111**, № 1, 33 (1940).
44. J. Thomsen, J. prakt. Chem. (2), **19**, 146 (1846).
45. H. J. Wheeler, B. Tollens, Ber., **22**, 1046 (1889); Ann., **254**, 304 (1889).
46. E. W. Allen, B. Tollens, Ber., **23**, 137 (1890).

47. E. Schulze, Ber., 24, 2277 (1891).
48. E. Schulze, Ztschr. physiol. Chem., 16, 387 (1892).
49. E. Winterstein, Там же, 17, 381 (1893).
50. S. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 18, 214 (1897).
51. E. Schulze, N. Castoro, Ztschr. physiol. Chem., 39, 318 (1903).
52. E. Salkowski, Там же, 34, 162; 35, 240 (1902).
53. A. G. Norman, Bioch. J., 23, 1353 (1929); 22, 381 (1928); 25, 2017 (1931); 28, 2116 (1934); 33, 713 (1939).
54. M. H. Dwyer, Bioch. J., 20, 656 (1926).
55. E. W. Narris, J. A. Preece, Там же, 31, 1579 (1937).
56. J. A. Preece, Там же, 24, 972 (1930); 25, 1304 (1931); 34, 251 (1940).
57. K. P. Link, J. Am. Chem. Soc., 51, 2506 (1929).
58. L. E. Wise, E. K. Ratcliff, Anal. Chem., 19, 459 (1947).
59. R. L. Whistler, D. R. Bowman, J. Bachrach, Arch. Biochem., 19, 25 (1948).
60. E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros, W. Landebaur, Zellulose-Chem., 11, 49 (1930).
61. J. R. C. McDonald, J. Chem. Soc., 1952, 3183.
62. J. O. Thompson, L. E. Wise, Tappi, 35, 6267 (1952).
63. E. Waldman, V. Prey, W. Krzandals, Das Papier, 8, 5/6, 84 (1954).
64. S. Angell, F. W. Norris, Bioch. J., 30, 2155 (1936).
65. R. L. Whistler, I. N. Bemiller, J. Am. Chem. Soc., 78, 1163 (1956).
66. J. A. Preece, K. G. MacKenzie, J. Inst. Brew, 58, 353 (1952).
67. J. A. Preece, R. J. Hobkirk, Там же, 59, 385 (1953).
68. R. Montgomery, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 79, 695 (1957).
69. E. S. Amin, J. Chem. Soc., 1955, 282.
70. E. L. Hirst, S. Dunstan, Там же, 1953, 2332.
71. S. K. Chanda, E. L. Hirst, Y. K. N. Jones, E. G. V. Percival, Там же, 1950, 1289.
72. R. E. Gill, E. L. Hirst, I. K. N. Jones, Там же, 1946, 1025.
73. A. S. Jones, Biochim. et biophys. Acta, 10, 607 (1953).
74. K. Baily, Biochem. J., 29, 2477 (1935).
75. A. A. Конкин, Э. А. Роговин, ЖПХ, 23, 536 (1950).
76. H. J. Wheeler, B. Tollens, Ann., 254, 304 (1889).
77. W. N. Haworth, H. A. Hampton, E. L. Hirst, J. Chem. Soc., 1929, 1739.
78. W. N. Haworth, E. L. Hirst, Там же, 1934, 1917.
79. S. K. Chanda, E. G. V. Percival, Nature, 166, 787 (1950).
80. E. L. Hirst, J. Chem. Soc., 1955, 2974.
81. R. L. Whistler, C. C. Tu, J. Am. Chem. Soc., 73, 1389 (1951).
82. A. S. Perlin, Cer. Chem., 28, 370, 382 (1951).
83. R. Montgomery, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 77, 2834 (1955).
84. R. Montgomery, F. Smith, Там же, 77, 3325 (1955).
85. G. O. Aspinall, R. J. Ferrier, J. Chem. Soc., 1958, 638.
86. G. O. Aspinall, R. J. Sturgeon, Там же, 1957, 4469.
87. G. O. Aspinall, E. L. Hirst, Moody, E. G. V. Persival, Там же, 1953, 1631.
88. G. O. Aspinall, Там же, 1954, 1734.
89. A. R. N. Gorrod, J. K. N. Jones, Там же, 1954, 2522.
90. G. O. Aspinall, M. E. Carter, Там же, 1956, 3744.
91. S. K. Chanda, Там же, 1951, 1240.
92. G. O. Aspinall, R. S. Mahomed, Там же, 1954, 1731.
93. G. O. Aspinall, E. G. Meek, Там же, 1956, 3830.
94. J. Ehrenthal, J. Am. Chem. Soc., 76, 5509 (1954).
95. М. С. Дудкин, Е. И. Медведева, Тезисы второй конференции по проблеме «Химия и обмен углеводов», Изв. АН СССР, 1961, стр. 6.
96. М. С. Дудкин, Тезисы докладов Научной конференции по вопросам биохимии зерен, Изд. МСХ СССР, 1961, стр. 19; Труды ВНИИЗ, 41, 115 (1961).
97. C. S. Bishop, H. Whittaker, Chem. a. Ind., 119, 276 (1955).
98. G. O. Aspinall, K. C. B. Wilks, J. Chem. Soc., 1956, 1072.
99. G. O. Aspinall, K. C. B. Wilks, Там же, 1957, 4188.
100. R. L. Whistler, L. Hough, J. Am. Chem. Soc., 75, 4918 (1953).
101. R. L. Whistler, D. J. McGilvray, Там же, 77, 2212 (1955).
102. R. L. Whistler, C. O. Tu, Там же, 74, 3609 (1952).
103. R. L. Whistler, C. C. Tu, Там же, 75, 645 (1953).
104. R. L. Whistler, D. J. McGilvray, Там же, 77, 1884 (1955).
105. F. W. Narris, J. A. Preece, Bioch. J., 24, 59 (1930).
106. G. A. Adams, Canad. J. Chem., 33, 56 (1955).
107. R. L. Whistler, J. N. Bemiller, J. Am. Chem. Soc., 78, 1163 (1956).
108. K. Montgomery, F. Smith, J. Agric. Food Chem., 4, 716 (1956).
109. K. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., 78, 2837, 6169 (1956).
110. R. L. Whistler, W. M. Corlett, Там же, 77, 6928 (1955).
111. K. Montgomery, Там же, 79, 698 (1957).
112. H. C. Srivastava, F. Smith, Там же, 79, 982 (1957).

113. M. J. Wolf, M. Majel, MacMasters, J. A. Cannon, E. C. Rosewall, C. E. Rist, *Cereal Chem.*, **30**, 451 (1953).
114. K. Montgomery, F. Smith, H. C. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2837 (1956).
115. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2646.
116. G. G. S. Dutton, F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3744 (1956).
117. J. K. N. Jones, T. J. Painter, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 669.
118. A. R. N. Gordon, J. K. N. Jones, Там же, **1954**, 2522.
119. J. D. Geerdes, F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3569 (1955).
120. J. M. Mackie, E. Percival, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1156.
121. B. A. Lewis, F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3929 (1957).
122. K. W. Fuller, D. H. Northcote, *Bioch. J.*, **64**, 657 (1956).
123. Е. И. Медведева, М. С. Дудкин, Тезисы докладов Научной конференции по вопросам биохимии зерна, Изд. МСХ СССР, 1961, стр. 21; Труды ВНИИЗ, **41**, 111 (1961).
124. G. Yaume, M. Sätze, Ber., **75**, 1840 (1942).
125. А. А. Конкин, Диссертация г. Мытищи, 1957.
126. Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **23**, 505 (1949).
127. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Шуклина, М. Н. Колосов, Ф. Ф. Менделевич, ДАН, **108**, 672 (1956).
128. C. T. Bishop, *Canad. J. Chem.*, **31**, 793 (1953).
129. C. T. Bishop, Там же, **33**, 1073 (1955).
130. A. P. Jundt, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 757 (1949).
131. A. P. Jundt, *Tappi*, **34**, 89 (1951).
132. Л. Уайз, Химия древесины, Гослесбумиздат, **1**, 331 (1959).
133. Д. М. Никитин, Ученые записки Смоленского педагогического института, **3**, 128 (1956).
134. Г. В. Лазурьевский, Б. В. Матюшинский, Труды по химии природных соединений Кишиневского Гос. ун-та, **1**, 35 (1958).
135. R. Bader, C., **19**, 55, 78 (1895).
136. E. Heuser, P. Schlosser, Ber., **56**, 392 (1923).
137. R. L. Whistler, E. Heyne, J. Bachrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1476 (1949).
138. C. D. Hurd, N. R. Currie, Там же, **55**, 1521 (1933).
139. Н. Я. Солечник, ЖПХ, **7**, 1029 (1934).
140. Д. М. Никитин, Ученые записки Смоленского педагогического института, **4**, 131 (1957).
141. W. Will, F. Lenze, Ber., **31**, 68 (1898).
142. Н. Я. Солечник, ЖПХ, **6**, 93 (1933).
143. E. Husemann, K. N. Kaulla, R. Kappes, *Naturforsch.*, **1**, 584 (1946).
144. E. Heuser, W. Ruppel, Ber., **55**, 2084 (1922).
145. S. Komatsu, T. Inoue, R. Naka, *Mem. Coll. Sci., Kyoto, Univ.*, **7**, 25 (1923).
146. H. A. Hampton, W. N. Haworth, E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1739.
147. E. Heuser, G. Scharsch, *Zellulose-chem.*, **9**, 93 (1928).
148. T. Liser, A. Hackl, *Ann.*, **511**, 128 (1934).
149. В. К. Буянова, А. А. Конкин, ЖПХ, **6**, 889 (1959).
150. G. Jaume, M. Sätze, Ber., **75**, 1840 (1942).
151. C. M. Ewald, A. S. Perlin, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1254, (1959).
152. Н. В. Чалов, Е. Ф. Горячих, *Хим. наука и пром.*, **4**, 458 (1957).
153. Н. В. Чалов, Вопросы использования пентозансодержащего сырья. Труды Всесоюзного совещания, 1958, стр. 101.
154. Н. В. Чалов, Е. Ф. Горячих, Сб. трудов ВНИИГСа, **5**, 40 (1956).
155. Н. В. Чалов, Е. Ф. Горячих, Н. С. Максименко, М. М. Григорова, Сб. трудов ВНИИГСа, **4**, 43 (1958).
156. Н. В. Чалов, Е. Ф. Горячих, Гидролизная и лесохимическая пром., **3**, 10 (1956).
157. Е. З. Плюшкин, Н. М. Четвериков, ЖПХ, **7**, 1008 (1934).
158. В. И. Шарков, Труды ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, **8**, 23 (1955).
159. А. А. Конкин, Н. И. Каплан, З. А. Роговин, ЖПХ, **28**, 729 (1955).
160. Л. Ясинская, Диссертация, Вильнюс, 1955.
161. R. L. Whistler, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1389 (1951).
162. В. И. Шарков, Материалы научно-технической конференции по вопросам теории и практики бум. и деревообработ. производства, 1958, стр. 15.
163. З. А. Роговин, Усп. химии, **23**, 943 (1954).
163. В. И. Шарков, О. А. Добуш, Бум. пром., **5**, 14 (1953).
165. В. Н. Сергеева, Б. Г. Паваре, Г. Э. Домбург, Труды ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, **6**, 33 (1953).
166. В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземе, Там же, **12**, 171 (1957).
167. В. Н. Сергеева, Г. Э. Домбург, Там же, **12**, 155 (1957).
168. В. Н. Сергеева, А. Я. Вайвад, Изв. АН ЛатвССР, **9**, 103 (1954).