

# СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ $\alpha$ -ОКСИКИСЛОТ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.В. Князева, О.А. Онегова, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис

*В работе изучены основные закономерности получения ацилированных алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами лигноцеллюлозных материалов. На основании полученных результатов установлено, что наибольшую реакционную способность в данных условиях проявляет молочная кислота.*

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатывается направление производства полимеров на основе оксикарбоновых кислот. Полиэфиры на основе гликолевой, молочной, оксивалериановой и других кислот в отличие от традиционных полимеров, способны биодеградировать под действием микроорганизмов на безвредные для живой и неживой природы компоненты ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) [1].

Особое внимание производителей привлекают композиции, содержащие целлюлозу, из которых получают биоразлагаемые пластики и плёнку. Одной из таких композиций являются продукты, получаемые на основе сложных эфиров целлюлозы.

Сложные эфиры целлюлозы могут быть получены непосредственно из древесины.

В нашей работе представлены результаты ацилирования древесины осины (лигноцеллюлозный материал (ЛЦМ)) алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами. Проведено сравне-

ние реакционной способности данных кислот в реакции ацилирования ЛЦМ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе проделанной работы осуществлено взаимодействие предгидролизованной древесины осины с алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами общей формулы  $\text{RCHONCOOH}$  в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК) в присутствии тионилхлорида (ТХ) по методике, приведённой в работе [2].

По окончании реакции ацилированный ЛЦМ осаждали в полярный растворитель (вода, ацетон, этиловый или изопропиловый спирты) промывали и сушили до воздушно-сухого состояния. Содержание лигнина определяли с использованием концентрированных минеральных кислот по методике [3], а количество связанных алифатических  $\alpha$ -оксикислот – по методу потенциометрического титрования [4].

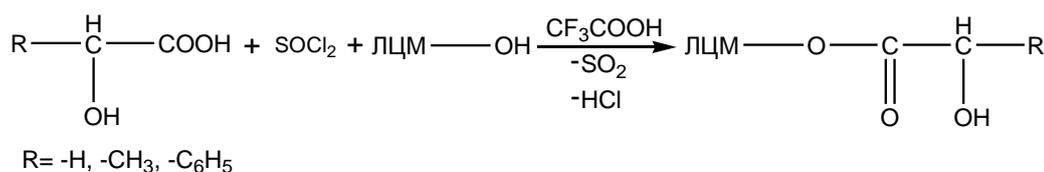


Рисунок 1. Схема ацилирования ЛЦМ алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами

Степень превращения ацилированных ЛЦМ ( $\alpha$ ) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{OH } \tau}}{C_{\text{OH max}}},$$

где  $C_{\text{OH } \tau}$  - количество OH-групп ЛЦМ, замесившихся на ацильные остатки алифатических  $\alpha$ -оксикислот в момент времени  $\tau$ ,

$C_{\text{OH max}}$  – максимальное количество OH-групп целлюлозы (31.5 %).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее важных аспектов получения сложных эфиров целлюлозы из химически модифицированной древесины является выбор осадителя, который обеспечивает оптимальный выход готового продукта с достаточно высоким содержанием связанной алифатической  $\alpha$ -оксикислоты. Для выделения ацилированных ЛЦМ использовались изопропиловый спирт, вода, этиловый спирт и ацетон (таблица 1).

Таблица 1

Характеристика ацилированных ЛЦМ в зависимости от осадителя исследуемой реакции

Алифатическая $\alpha$ -оксикислота	Осадитель	Выход* ацилированного ЛЦМ, %	Содержание связанной алифатической $\alpha$ -оксикислоты %
CH <sub>2</sub> OHCOOH	изопропиловый спирт	95	27,2
	вода	75	27,8
	этиловый спирт	77	27,9
	ацетон	84	28,3
CH <sub>3</sub> CHONCOOH	изопропиловый спирт	86	33,8
	вода	93	22,4
	этиловый спирт	70	23,3
	ацетон	76	35,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHONCOOH	изопропиловый спирт	95	29,4
	вода	94	37,2
	этиловый спирт	74	22,1
	ацетон	85	36,2

\* - выход ацилированного ЛЦМ определен относительно исходной навески древесины.

Результаты исследований показывают, что наиболее подходящим осадителем для получения ацилированных ЛЦМ гликолевой и молочной кислотами является изопропиловый спирт, а для ацилированных миндальной кислотой ЛЦМ – вода. В связи с этим дальнейшие опыты проводились высаживанием продукта в соответствующие осадители.

Анализ ацилированных ЛЦМ методом ИК-спектроскопии показал наличие широкой и интенсивной полосы в области 3200-3400 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп в древесине осины и в сложноефирном остатке  $\alpha$ -оксикислоты. Поглощение в области 1740 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям группы С=О в сложноефирном остатке  $\alpha$ -оксикислоты. Колебания в области 2870-2840 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям групп -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>. (В спектре ацилированных миндальной кислотой ЛЦМ дополнительно появляются полосы в области 3030-3080 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связей С-Н в ароматическом кольце). Группа полос поглощения в области 1450-1600 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям структурных единиц лигнина.

Исследования реакции ацилирования ЛЦМ алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами свидетельствует об экстремальном характере протекающего процесса (рисунок 2). На определенном этапе степень превращения гидроксильных групп в ацильные во всех случаях уменьшается, что связано с возможным растворением продуктов реакции и с частичным испарением тионилхлорида. При ацилировании ЛЦМ миндальной кислотой снижение  $\alpha$  может быть связано с разрушением мин-

дальной кислоты под действием тионилхлорида [5].

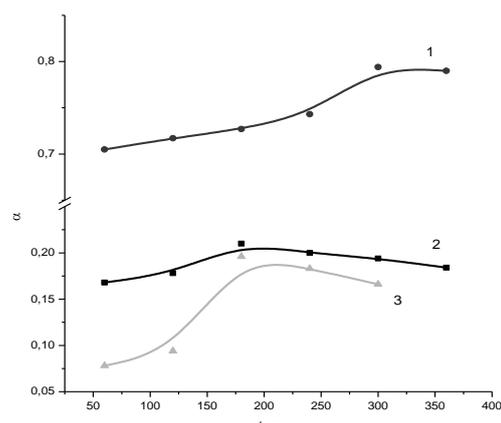


Рисунок 2 - Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от времени реакции ацилирования ЛЦМ: 1 - молочной кислотой, 2 - гликолевой кислотой, 3 - миндальной кислотой.

В ходе проделанной работы проведено ацилирование ЛЦМ алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами. Оптимальным осадителем для ацилированных ЛЦМ гликолевой и молочной кислотой является изопропиловый спирт, а для ацилированных ЛЦМ миндальной кислотой – вода. Обнаружен экстремальный характер зависимости степени превращения OH-групп от продолжительности реакции. Установлено, что наибольшую реакционную способность в данных условиях проявляет молочная кислота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состоящие и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. - № 2. – С. 42-46.

## СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ $\alpha$ -ОКСИКИСЛОТ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2. Коньшин В.В., Беушев А.А., Шабалин В.Г., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование реакции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. - № 4. – С. 92-98.
3. Мусько Н.П., Чемерис М.М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. АлтГТУ им.И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004., с. 36.
4. Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Зеваков А.Г. Определение содержания связанных карбоновых кислот в сложных смешанных эфирах целлюлозы. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 9. – С. 1542-1544.
5. Краткая химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: «Советская энциклопедия», 1964., т. 3., с. 1112.

## АЦИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТИОНИЛХЛОРИДА

А.В. Протопопов, М.М. Чемерис

*Исследован процесс ацилирования древесины осины 5-аминосалициловой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Сделана оценка энергии активации и определены некоторые закономерности реакции ацилирования.*

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры целлюлозы с оксикислотами используются в качестве наполнителей и связующих материалов для придания ряда ценных свойств в строительных смесях и плитных материалах, а также представляют большой практический интерес с точки зрения создания биологически активных веществ пролонгированного действия [1-2]. Для получения заключения о механизме протекания реакции необходимо знание кинетических закономерностей. В связи с этим представляет интерес исследование кинетики реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала 5-аминосалициловой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида.

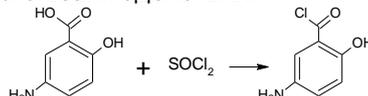
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) *p*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики ацилирования древесины осины 5-аминосалициловой кислотой (АСК) в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) и тионилхлорида (ТХ).

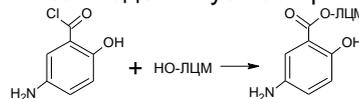
Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд

синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Синтез можно представить следующей схемой:

- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



- образовавшийся хлорангидрид СК впоследствии взаимодействует с ЛЦМ:



Полученный продукт осаждали в воду и промывали до нейтральной среды.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным содержания связанной СК, определяемого методом потенциометрического титрования, была рассчитана степень замещения. Содержание связанной СК вычисляли по формуле:

$$x = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{10 \cdot m} \cdot \xi_{\text{СК}},$$

где  $x$  - содержание связанной СК, %  
 $N_{\text{NaOH}}$  - нормальность раствора NaOH,  
 $V_{\text{NaOH}}$  - объем раствора NaOH,