

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ α -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 α -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 (CO_2 и H_2O) [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 α -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 α -оксикислотами общей формулы 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 α -оксикислот – по методу потенциометрического титрования [4].

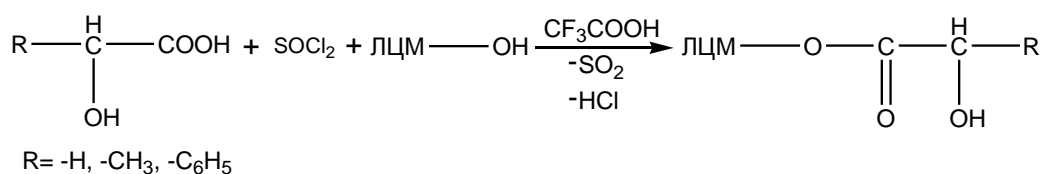


Рисунок 1. Схема ацилирования ЛЦМ алифатическими α -оксикислотами

Степень превращения ацилированных ЛЦМ (α) рассчитывали по формуле:

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

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

$C_{\text{OH max}}$ – 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 α -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 α -оксикислота	Осадитель	Выход* ацилированного ЛЦМ, %	Содержание связанной алифатической α -оксикислоты %
CH_2OHCOOH	изопропиловый спирт	95	27,2
	вода	75	27,8
	этиловый спирт	77	27,9
	ацетон	84	28,3
$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$	изопропиловый спирт	86	33,8
	вода	93	22,4
	этиловый спирт	70	23,3
	ацетон	76	35,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCOOH}$	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 $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп в древесине осины и в сложноефирном остатке α -оксикислоты. Поглощение в области 1740 см^{-1} относится к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ в сложноефирном остатке α -оксикислоты. Колебания в области $2870\text{-}2840\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям групп $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$. (В спектре ацилированных миндальной кислотой ЛЦМ дополнительно появляются полосы в области $3030\text{-}3080\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в ароматическом кольце). Группа полос поглощения в области $1450\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям структурных единиц лигнина.

Исследования реакции ацилирования ЛЦМ алифатическими α -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 α может быть связано с разрушением мин-

дальной кислоты под действием тионилхлорида [5].

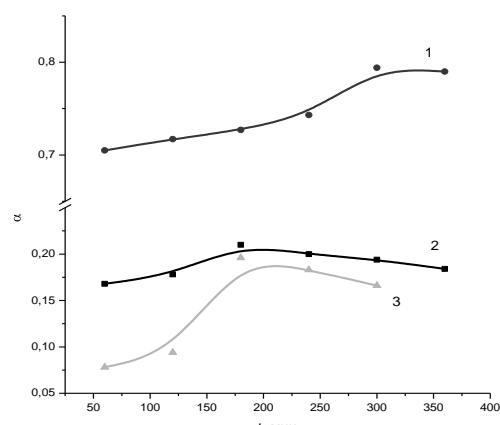


Рисунок 2 - Зависимость степени превращения (α) от времени реакции ацилирования ЛЦМ: 1 - молочной кислотой, 2 - гликолевой кислотой, 3 - миндальной кислотой.

В ходе проделанной работы проведено ацилирование ЛЦМ алифатическими α -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 α -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.

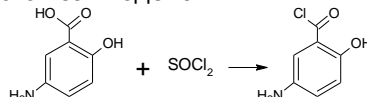
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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).

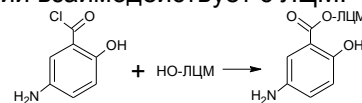
Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд

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:

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

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