

Таблица 2 - Результаты ферментации ГЦ

Показатель	ГЦ М	ГЦ ПОО
Конечная концентрация РВ, г/л	17,4	31,0
Выход РВ от начальной массы субстрата, %	47,0	83,7
Выход РВ: -от м.д. α-целлюлозы, % -от начальной массы субстрата с вычетом негидролизуемых примесей, %	57,4 50,1	101,1 92,4

### ВЫВОДЫ

Исследована реакционная способность к ферментации целлюлоз, полученных в одинаковых условиях гидротропной варки из мискантуса и ПОО. Показано, что при ферментативном гидролизе ГЦ ПОО достигается степень конверсии в 2 раза выше, чем при гидролизе ГЦ М. Данный факт можно объяснить только природой субстрата, поскольку СК и СП обоих субстратов одного порядка: оба значения образца ГЦ М в 1,1 раза больше соответствующих значений ГЦ ПОО. Кроме того, нами ранее было обнаружено, что обогащенные целлюлозой продукты из ПОО всегда легче подвергаются гидролизу, чем продукты из мискантуса на серии субстратов [13].

*Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ «р\_сибирь\_а» № 13-03-98001.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 198-206.
2. Денисова М.Н. Нейтральный способ получения целлюлозы из плодовых оболочек злаков // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 236-239.
3. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный способ получения

целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25-32.

4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

5. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 20 с.

6. L. Segal, J.J. Creely. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer // Textile Research Journal. – 1959. – № 29. – P. 789.

7. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультиэнзимных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья / Е.И. Макарова, В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 192-198.

8. Makoto Yoshida, Yuan Liu and et al. Effects of Cellulose Crystallinity, Hemicellulose, and Lignin on the Enzymatic Hydrolysis of Miscanthus sinensis to Monosaccharides // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 2008. – Vol. 72. – P. 805-810.

9. Zhu L, O'Dwyer JP, Chang VS, Granda CB, Holtzapfle MT. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility // Bioresour Technol. – 2008. – № 99. – P. 3817-3828.

10. Loelovich M, Morag E. Effect of cellulose structure on enzymatic hydrolysis // Bioresources. – 2011. – № 6. – P. 2818-2835.

11. Puri VP. Effect of crystallinity and degree of polymerization of cellulose on enzymatic saccharification // Biotechnol Bioeng. – 1984. – № 26. – P. 1219-1222.

12. Thompson DN, Chen HC, Grethlein HE. Comparison of pretreatment methods on the basis of available surface-area // Bioresour Technol. – 1992. – № 39. – P. 155-163.

13. Макарова Е.И. Реакционная способность к ферментации технических целлюлоз / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (24-26 мая 2012 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2012. – С 287-291.

## АЦИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА О-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Протопопов, Я.В. Фролова, О.В. Радкина

*Исследован процесс ацилирования лигнина о-аминобензойной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида.*

*Ключевые слова: лигнин, ароматическая кислота, ацилирование.*

## ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире получается около 70 млн. тонн технических лигнинов. В энциклопедиях пишут о том, что лигнин является ценным источником химического сырья. К сожалению, пока это сырье организационно, экономически и технически не слишком и не всегда доступно.

Например, разложение лигнина на более простые химические соединения (фенол, бензол и т.п.) при сравнимом качестве получаемых продуктов обходится дороже их синтеза из нефти или газа. По данным International Lignin Institute в мире используется на промышленные, сельскохозяйственные и др. цели не более 2% технических лигнинов. Остальное сжигается в энергетических установках или захоранивается в могильниках [1].

Проведенные исследования на кафедре ТППиЭ АлтГТУ по ацилированию древесины ароматической карбоновой кислотой (АКК) показали перспективность использования ацилирующей смеси «АКК – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)», исходя из чего, представляло интерес рассмотреть использование данной смеси для получения о-аминобензоатов лигнина.

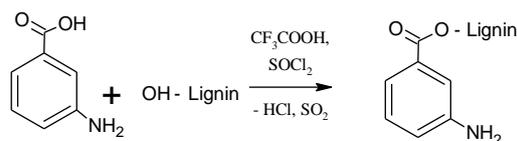
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ о-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования лигнина о-аминобензойной кислотой в присутствии ТФУК и ТХ.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции.

Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие о-аминобензойной кислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании;
- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия;
- взаимодействие полученной ацилирующей смеси с гидроксилами лигнина:



Полученный продукт осаждали в воду и промывали до нейтральной среды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным содержания связанной о-аминобензойной кислоты, определяемого методом потенциометрического титрования, была рассчитана степень замещения. Методика расчетов приведена в работе [4].

Данные расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание связанной о-аминобензойной кислоты в полученных о-аминобензоатах лигнина (%)

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°С)			
	25	35	45	55
1	16,49	17,28	17,87	19,21
2	19,42	20,58	20,60	20,90
3	19,64	21,36	21,86	22,29

С увеличением температуры и продолжительности синтеза наблюдается увеличение содержания связанной о-аминобензойной кислоты. Большие значения связанной о-аминобензойной кислоты могут быть обусловлены реакцией замещения хлорангидрида о-аминобензойной кислоты с метоксильными группами лигнина. Анализ ацилированного лигнина методом ИК – спектроскопии (рисунок 1) показал наличие полос поглощения в области  $3600-3400\text{ см}^{-1}$  характерных для полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ -групп, при этом интенсивность полосы поглощения значительно ниже, чем у чистого лигнина и смещена к области  $3200\text{ см}^{-1}$ , что говорит о преобладании аминогрупп введенной кислоты. Полоса поглощения в области  $1730 - 1750\text{ см}^{-1}$ , имеющая большую интенсивность, характерна для валентных колебаний  $\text{CO}$  – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование о-аминобензоата лигнина с высоким содержанием в связанном виде о-аминобензойной кислоты. Присутствие полос поглощения в областях  $1610 - 1450\text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц остаточного лигнина, увеличивают свою интенсивность в связи с введением ароматической кислоты.

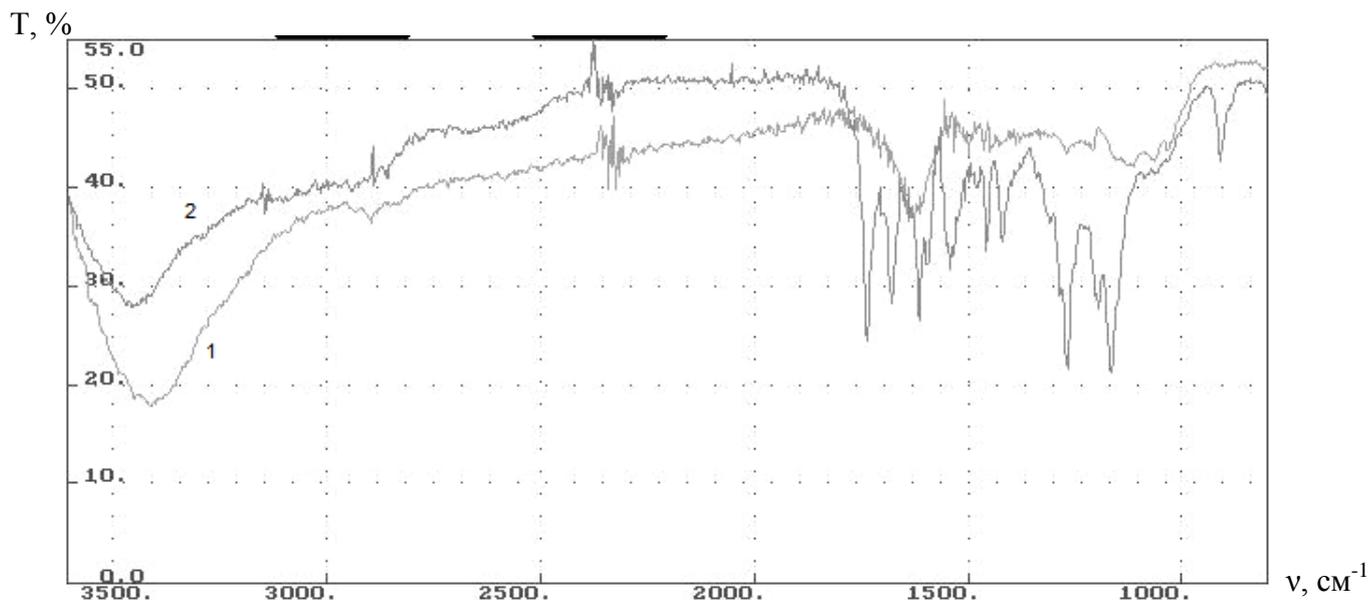


Рисунок 1 – ИК-спектр сульфатного лигнина (1) и ацилированного лигнина (2)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены о-аминобензоаты лигнина с содержанием о-аминобензойной кислоты до 22 % от массы ацилированного лигнина. Методом ИК-спектроскопии доказано образование о-аминобензоата лигнина.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков О.Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии // <http://www.ekolog.irks.ru/page4.html>
2. Л.А. Першина, Н.Г. Базарнова, М.В. Ефа

-нов. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина // *Химия растительного сырья*. – Барнаул: Изд-во АлтГУ, 1999. №1. С. 107–111

3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

УДК 661.728.7:577.152.3

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ МЕТОДОМ <sup>13</sup>C СПЕКТРОСКОПИИ

Д. В. Ширяев, Н. П. Мусько, О. С. Беушева, О. А. Кульдешова

*Проведено модифицирование опилок методом взрывного. На основании сопоставления литературных данных и ЯМР спектроскопического исследования были сделаны выводы о процессах, протекающих в древесине осины, в результате обработки ее паром высокого давления.*

*Ключевые слова: ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопия, взрывной автогидролиз, древесина осины, лигноуглеводный комплекс.*

### ВВЕДЕНИЕ

В начале 30-х годов прошлого столетия в США был разработан процесс модифици-

рования растительного сырья паром высокого давления, получивший название процесс Мейсона, или паровой взрыв растительного сырья [1,2]. Возобновившийся в 80-тых годах

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013*