

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Протопопов А.В., Клевцова М.В.

Исследована возможность химической модификации сульфатного лигнина ароматическими аминокислотами в среде «тионилхлорид - толуол». Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования и определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования и общая энергия активации процесса.

Ключевые слова: лигнин, продукты лигнина, ацилирование

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к переработке отходов деревообрабатывающей промышленности. К их числу относятся не только древесные опилки, стружка и кора, но и лигносульфонаты, гидролизные щёлочи, а также различные виды технических лигнинов. С каждым годом возрастает количество исследований, направленных на модификацию лигнина, придание ему новых химических и физико-механических свойств.

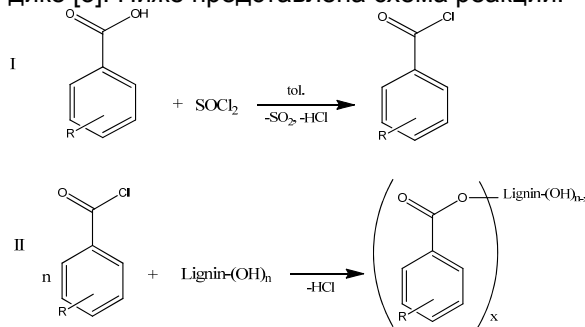
Несмотря на широкую область применения лигнина, как в исходной форме, так и в модифицированной, до сих пор остаётся проблематичной крупнотоннажная переработка и утилизация технических лигнинов. Зачастую, основной трудностью переработки больших количеств лигнина является энергоёмкость методов, а также высокая стоимость различных реагентов, применяемых для химической модификации технических лигнинов. Поэтому в настоящее время исследования в области утилизации отходов деревообрабатывающей промышленности связаны с поиском новых, более дешёвых и менее энергоёмких способов переработки лигнина, а также новых областей применения этого материала, как в первоначальной, так и изменённой формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные ранее исследования [2] показали весьма значительную реакционную способность лигнина, при ацилировании ароматическими аминокислотами в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК). Однако использование ТФУК приводит к повышенным требованиям безопасности при синтезе и затрудняется ее высокой стоимостью. Для упрощения процесса ацилирования лигнина, нами была рассмотрена возможность его взаимодействия в других средах. В качестве

среды был выбран толуол, как инертный в данной системе растворитель.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Ниже представлена схема реакции:



Полученный продукт осаждали на фильтр и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание связанной ароматической аминокислоты определяли методом потенциометрического титрования, определяли по методике приведенной в работе [3].

По данным потенциометрического титрования рассчитано количество прореагировавших гидроксильных групп в лигнине по следующей формуле:

$$C_{OH} = \frac{17 \times C / M_{AKK}}{1 - \frac{(M_{AKK} - 18) \times C}{M_{AKK} \times 100}}$$

где C – содержание связанной ароматической кислоты, %; M_{AKK} – молекулярная масса соответствующей ароматической кислоты, г/моль.

Результаты расчетов представлены в таблицах 1-3.

Приведенные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в ацилированном лигнине. Количество связанных гидроксильных групп не превышает экспериментально

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

установленного максимального количества ОН – групп в сульфатном лигнине. Это свидетельствует о том, что ацилируются только алифатические группы лигнина.

Таблица 1 – Количество прореагировавших гидроксильных групп в лигнине, ацилированном лАБК

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)				
	25	35	45	55	65
2	0,44	0,55	0,66	0,73	1,05
3	0,83	1,24	1,39	2,03	2,12
4	0,88	1,35	2,61	2,88	2,76
5	2,49	2,89	2,93	3,15	3,18

Таблица 2 – Количество прореагировавших гидроксильных групп в лигнине, ацилированном мАБК

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	35	45	55	65
2	1,76	2,14	3,49	5,22
3	1,80	3,16	4,69	6,90
4	2,45	3,69	6,69	7,51
5	2,46	4,06	6,83	8,35

Таблица 3 – Количество прореагировавших гидроксильных групп в лигнине, ацилированном оАБК

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	35	45	55	65
2	0,53	2,07	3,37	3,61
3	1,43	2,22	3,76	4,14
4	2,22	2,68	3,84	4,49
5	2,53	3,85	4,56	4,87

В ходе проведения анализа на содержание алифатических и ароматических гидро-

Таблица 4 – Значения термодинамических и кинетических параметров реакции ацилирования лигнина ароматическими аминокислотами

Наименование ароматической аминокислоты	Константа скорости реакции, $K \cdot 10^4, c^{-1}$					Термодинамические параметры активированного комплекса		
	25	35	45	55	65	$\Delta H,$	$\Delta S,$	$\Delta G,$
						кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
лАБК	1,88	4,01	4,57	4,97	5,34	- 38, 7	- 449,7	120,3
мАБК	-	8,13	8,34	13,07	22,91	- 12, 7	- 366,0	114,5
оАБК	-	3,96	7,22	26,59	168,87	- 60,5	- 506,9	160,6

ксильных групп, было установлено, что общее количество гидроксильных групп в сульфатном лигнине равно 11,8, при этом первичных (алифатических) ОН – групп в среднем составляет 9,1, а ароматических (кислых) гидроксильных групп – 2,7.

С применением уравнения Ерофеева-Колмогорова рассчитаны константы скорости реакции ацилирования (таблица 2) [4]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K,$$

где α – степень превращения; τ – время проведения синтеза.

По уравнению Эйринга построена температурная зависимость для реакции ацилирования и определены термодинамические параметры реакции ацилирования (таблица 4).

Анализ ацилированного лигнина методом ИК – спектроскопии (ИК- спектр представлен на плакате 6) показал наличие полос поглощения в области $3600-3400 \text{ см}^{-1}$ характерных для полос поглощения валентных колебаний NH_2 и ОН - групп, при этом данные полосы поглощения смещаются в более высокочастотную область, относительно полос поглощения чистого лигнина, что говорит о преобладании аминогрупп введенных кислот. Полоса поглощения в области $1730 - 1750 \text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование аминобензоатов лигнина с высоким содержанием в связанном виде *o*- , *m*- или *p*-аминобензойной кислоты, при этом её интенсивность возрастает при увеличении температуры и продолжительности синтеза. Присутствие полос поглощения в областях $1610 - 1450 \text{ см}^{-1}$, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц лигнина, увеличивают свою интенсивность в связи с введением ароматической кислоты.

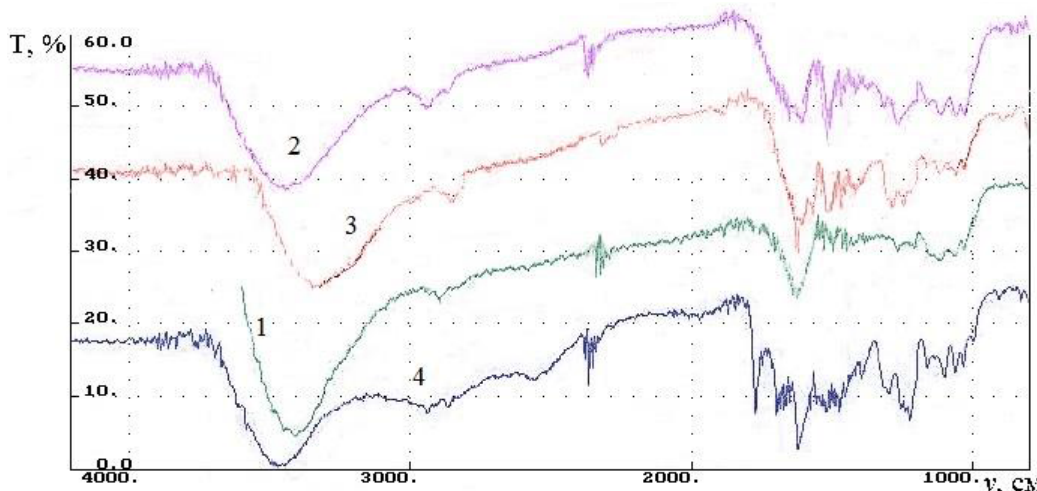


Рисунок 1 – ИК-спектры сульфатного лигнина (1), ацилированного ПАБК (2), МАБК (3), оАБК (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов показана возможность получения химически модифицированных продуктов лигнина, содержащих в своём составе связанные ароматические аминокислоты с применением ацилирующей смеси «ААК – толуол – тионилхлорид», с увеличением температуры и продолжительности синтеза увеличивается степень превращения в полученных продуктах реакции ацилирования. Степень превращения по ПАБК составляет от 0,04 до 0,27, по оАБК от 0,15 до 0,70, по МАБК от 0,004 до 0,38. Анализируя полученные данные, можно распо-

ложить ароматические аминокислоты в ряд по возрастанию реакционной способности: МАБК – ПАБК – оАБК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3.
2. Протопопов А.В., Фролова Я.В., Радкина О.В.. Ацилирование сульфатного лигнина о-аминобензойной кислотой // Ползуновский вестник. – 2013, № 1.- С. 222-224
3. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М.. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Протопопов А.В., Клевцова М.В.

Исследована возможность получения сложных эфиров сульфатного лигнина с бензойной кислотой в среде «тионилхлорид - толуол». Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования и определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования и общая энергия активации процесса.

Ключевые слова: лигнин, продукты лигнина, ацилирование

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире получается около 70 млн. тонн технических лигнинов. Лигнин является ценным источником химического сырья. К сожалению, пока это сырье организа-

ционно, экономически и технически не слишком и не всегда доступно.

Лигнины вследствие особого характера процесса полимеризации, протекающего при их образовании, имеют очень сложную структуру, что значительно тормозит прогресс в этой области химический исследований по