

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-НИТРОСЕМИКАРБАЗОНА ФУРФУРОЛА

Учитывая перспективность исследуемого соединения в качестве потенциального биологически активного вещества, синтезированный 5-нитросемикарбазон фурфурола был подвергнут компьютерному скринингу спектра биологической активности с помощью программы прогноза спектра биологической активности PASS. Данные прогноза свидетельствуют о возможности проявления соединением противоинфекционной, антипротозойной, противотуберкулезной и др. активности от 70 до 95 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показан метод синтеза 5-нитросемикарбазона фурфурола конденсацией нитросемикарбазида с фурфуролом в водной среде.

Согласно полученным спектроскопическим данным, можно сделать вывод о существовании соединения (2) в двух изомерных формах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, Z.; Zhy, W.; Yu, J.; Ma, X.; Lu, Z.; Xiao, Z. Green synthetic method for 1,5-disubstituted carbohydrazones // Synth. Commun. – 2006. – № 36. – P. 2613-2619.
2. Gallucci, R. R. Reactions of substituted Hydrazines with glyoxal // J.Chem. Eng. Data. – 1982. – № 27. – P. 217-219.
3. Sabate, C. M.; Delalu, H. Synthesis and characterization of acetone hydrazones // Z. Allg.Chem. – 2012. – № 638. (1). – P. 57-63.
4. Pomerantz, M.; Bittner, S.; Khader, S. B. Formaldehyde semicarbazone // J. Org. Chem. -1982. – № 47. – P. 2217-2218.
5. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. Химия нитросемикарбазида. Конденсация 4-нитросемикарбазида с глиоксалем // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 51-54.
6. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Са-таев Р.Р. Химия нитропроизводных мочевины. III Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями // ЖОрХ – 2002. – Т. 38. – Вып. 12. – С. 1793-1799.
7. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин.-Л. : Наука, 1974. – 412 С.
8. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Кузнецова О.Б., Саминская А.Г., Якимович С.И., Зерова И.В. Карбоногидразоны и их кольчато-цепная таутомерия // ЖОрХ – 1999. – Т.35. – Вып.3. – С. 383-389.

УДК 676.166.7:577.152.3

ФЕРМЕНТОЛИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ОБРАЗЦОВ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕГО

Макарова Е.И., Денисова М.Н.

Исследован ферментативный гидролиз плодовых оболочек овса (ПОО), мискантуса (М), соломы льна-межеумка (СЛМ) и образцов целлюлозы (ГЦ), полученных из них гидротропной варкой, в результате построен ряд реакционной способности к ферментализу: ГЦ ПОО > ГЦ М > ГЦ СЛМ > СЛМ > М > ПОО. Показано, что, в отличие от соломы льна-межеумка, гидротропная обработка сырья в одинаковых условиях приводит к увеличению степени конверсии при ферментализе: плодовых оболочек овса на 76 %, мискантуса на 58 %.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, мискантус, солома льна-межеумка, гидротропная варка, целлюлоза, ферментативный гидролиз, «Целлолюкс-А», «Брюзайм ВГХ», реакционная способность к ферментализу.

ВВЕДЕНИЕ

К гидротропному способу переработки растительного сырья в настоящее время проявляется интерес среди исследователей новых способов получения целлюлозы [1]. Использование в качестве варочных реагентов водорастворимых и экологически безопасных гидротропных веществ относится к принципам, используемым в «зеленой» хи-

мии. Авторы [1] считают, что гидротропный процесс может использоваться для фракционирования древесины на целлюлозу и лигнин, причем «зеленую» целлюлозу можно использовать для получения биовеществ.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования гидротропной переработки недревесных видов сырья в целлюлозу [2, 3, 4] и лигнин [3, 5, 6] на примере российского мискантуса и плодовых оболочек овса,

в которых гидротропная целлюлоза позиционируется в качестве сырья для успешной этерификации с образованием эфиров целлюлозы. Следует отметить, что для третьего вида сырья – соломы льна-межеумка – отсутствует информация о возможности ее переработки гидротропным способом [7]. Поскольку в литературе не приводятся примеры предварительной обработки недревесного сырья гидротропным способом для получения субстратов последующего ферментативного гидролиза, изучение ферментативного гидролиза сырья и образцов гидротропной целлюлозы из него является актуальным.

Целью данной работы является исследование реакционной способности к ферментативному гидролизу плодовых оболочек овса, мискантуса, соломы льна-межеумка и образцов гидротропной целлюлозы, полученных из них в одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве целлюлозосодержащего сырья в работе использовались плодовые оболочки овса (ПОО), мискантус (М) и солома льна-межеумка (СЛМ). Химический состав сырья представлен в таблице 1. Гидротропная делигнификация сырья проведена в универсальной термобарической установке [8] с 35 %-ным раствором бензоата натрия при температуре 180 °С в течение 3 ч, модуль 1:10. Химический состав полученных образцов целлюлозы (ГЦ) приведен в таблице 1.

Массовые доли (м.д.): α-целлюлозы, целлюлозы по Кюршнеру, золы, кислотонерастворимого лигнина, пентозанов в сырье и целлюлозе определяли по стандартным методикам анализа [9].

Исходное сырье и гидротропные целлюлозы направлялись на ферментативный гидролиз. Для гидролиза субстратов использовали ферментные препараты «Целлолюкс-А» (производитель ПО «Сиббиофарм», г. Бердск) и «Брюзайм ВГХ» (производитель «Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A.», Польша, поставщик компания «Русфермент», г. Москва). «Целлолюкс-А» стандартизирован по целлюлазе, «Брюзайм ВГХ» – по гемицеллюлазе.

Методика исследования реакционной способности к ферментативному гидролизу подробно описана в работе [10]. Ферментативный гидролиз субстратов осуществлялся в ацетатном буфере (pH=4,7) при температуре (43±2) °С и концентрации субстрата 33 г/л. Для контроля концентрации редуцирующих веществ (РВ) каждые 8 ч проводили отбор проб объемом 2 мл. Концен-

трацию РВ в пересчете на глюкозу определяли на спектрофотометре «UNICO UV-2804» (США) с использованием динитросалицилового реактива. Выход РВ на массу субстрата рассчитан по формуле:

$$\eta_{РВ} = \frac{C_k \cdot V_r}{m_c} \cdot 0,9 \cdot 100$$

где $\eta_{РВ}$ – выход РВ от массы субстрата, %; C_k – конечная концентрация РВ в гидролизате, г/л; V_r – объем ацетатного буфера, л; 0,9 – коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза; m_c – масса субстрата для ферментации, г.

Выход РВ (отношение массы РВ к массе субстрата за вычетом негидролизующих компонентов) рассчитан по формуле:

$$\eta_{РВГ} = \frac{C_k \cdot V_r}{m_c \cdot (100 - L - S)} \cdot 0,9 \cdot 100 \cdot 100$$

где $\eta_{РВГ}$ – выход РВ от массы субстрата, %; C_k – конечная концентрация РВ в гидролизате, г/л; V_r – объем ацетатного буфера, л; 0,9 – коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза; m_c – масса субстрата для ферментации, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сырья и полученных из него образцов гидротропной целлюлозы представлены в таблице 1. Результаты определения м.д. целлюлозы в сырье показали ее содержание от 45 % до 52 % в зависимости от вида используемого сырья, причем в ПОО целлюлозы меньше всего (45 %). ПОО являются пентозансодержащим источником – до 31 % пентозанов, в то время как содержание пентозанов в М и СЛМ значительно ниже и составляет 21 %. М.д. лигнина во всех видах сырья примерно одинакова и составляет 17-19 %. Для всех видов сырья характерна высокая зольность (до 5 %).

Гидротропная варка сырья при температуре 180 °С привела к гидролизу лигноцеллюлозной матрицы, состоящей из трех полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. В результате удаления части нецеллюлозных компонентов в получаемых образцах целлюлозы: лигнина, пентозанов, золы – повысилась м.д. α-целлюлозы (до 70-78 %). Для образца целлюлозы СЛМ делигнификация прошла неполно, м.д. лигнина в образце состав-

ФЕРМЕНТОЛИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ОБРАЗЦОВ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕГО

ляет 16,8 %, что можно объяснить природой лигнина, нерастворимого в данном гидротропе. Минимальным содержанием лигнина и наибольшей м.д. α-целлюлозы (78 %) характеризуется образец целлюлозы мискантуса.

Оценка реакционной способности к ферментации субстратов проводилась по

концентрации образующихся РВ в гидролизате и скорости их накопления. Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментативного гидролиза представлена на рисунке 1.

Таблица 1 – Характеристики субстратов

Субстрат	Массовая доля, %				
	α-целлюлоза	целлюлоза по Кюршнеру	пентозаны	лигнин	зола
М	–	52,1±0,5	21,3±0,1	18,6±0,1	4,8±0,05
ГЦ М	77,8±0,5	–	10,4±0,1	6,8±0,1	3,9±0,05
ПОО	–	44,7±0,5	30,8±0,1	18,1±0,1	4,6±0,05
ГЦ ПОО	71,9±0,5	–	12,4±0,1	9,0±0,1	5,3±0,05
СЛМ	–	51,3±0,5	21,2±0,1	15,6±0,1	2,3±0,05
ГЦ СЛМ	69,3±0,5	–	8,1±0,1	16,8±0,1	1,0±0,05

Сравнение исходного сырья по конечной концентрации и конечному выходу РВ (рисунок 1 и таблица 2) позволяет построить ряд реакционной способности следующим образом: СЛМ>М>ПОО. ПОО характеризуются наименьшей реакционной способностью: основной прирост РВ наблюдается в первые 16 ч гидролиза, в последующие 16-72 ч ферментации концентрация РВ возрастает всего на 0,9 г/л (с 3,2 г/л до 4,1 г/л). Мискантус имеет схожий с ПОО характер зависимости концентрации РВ от продолжительности ферментации, однако характеризуется практически в 2 раза большей реакционной способностью (конечная концентрация РВ 7,6 г/л). Стоит отметить, что СЛМ характеризуется максимальной реакционной способностью и имеет отличную кинетическую зависимость от ПОО и М: концентрация РВ возрастает на протяжении всего процесса гидролиза и достигает значения 13,5 г/л.

Для образцов гидротропной целлюлозы ряд реакционной способности имеет обратную зависимость: ГЦ ПОО>ГЦ М>ГЦ СЛМ.

Таблица 2 – Результаты ферментации

Субстрат	Конечная концентрация РВ, г/л	Выход РВ на массу субстрата, %	Выход РВ с вычетом негидролизующихся компонентов, %
М	7,55±0,5	20,4±0,1	26,5±0,1
ГЦ М	29,00±0,5	78,3±0,1	87,7±0,1
ПОО	4,10±0,5	11,1±0,1	14,4±0,1
ГЦ ПОО	31,66±0,5	85,5±0,1	99,8±0,1
СЛМ	13,50±0,5	36,5±0,1	44,5±0,1
ГЦ СЛМ	14,00±0,5	37,8±0,1	46,0±0,1

Образец ГЦ ПОО достигает максимального выхода РВ (с вычетом негидролизующихся компонентов) 100 %, хотя исходное сырье имело самую низкую степень конверсии. Не

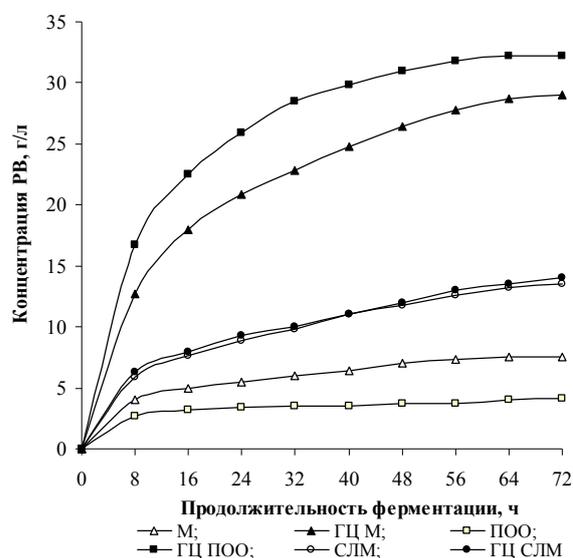


Рисунок 1 – Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментации исходного сырья и полученных из него ГЦ.

целлюлозы ПОО и мискантуса, образец ГЦ СЛМ характеризуется наименьшей реакционной способностью к гидролизу. Причем, гидротропная обработка не привела к увеличению степени конверсии. Результаты определения концентрации РВ при ферментализе исходной СЛМ и ГЦ СЛМ показали близкую реакционную способность: выход РВ 37-38 % на массу субстрата.

Таким образом, проведенные исследования ферментализа ПОО, мискантуса и образцов гидротропной целлюлозы, полученных из них, показали, что гидротропная обработка сырья приводит к увеличению выхода РВ при гидролизе: ПОО с 11 % до 86 %, мискантуса с 20 % до 78 %. В случае СЛМ этого явления не наблюдается и исследования следует продолжить.

ВЫВОДЫ

В результате исследования ферментативного гидролиза плодовых оболочек овса, мискантуса, соломы льна-межеумка и образцов целлюлозы, полученных из них гидротропной варкой в одинаковых условиях, построен ряд реакционной способности для сырья и для образцов гидротропной целлюлозы: ГЦ ПОО > ГЦ М > ГЦ СЛМ > СЛМ > М > ПОО соответственно. В отличие от соломы льна-межеумка, гидротропная обработка сырья обеспечивает увеличение степени конверсии при ферментализе: ПОО на 75 %, мискантуса на 58 %. Работу по изучению влияния гидротропной обработки соломы льна-межеумка на реакционную способность к гидролизу необходимо продолжить.

Работа выполнена при поддержке проекта фундаментальных исследований № 5 Программы 3 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabov K., Fardim P., Gomes F. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery // Bioresources. – 2013. – V. 8, № 3. – P. 3518-3531.
2. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25-32.
3. Денисова М.Н., Будаева В.В., Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Гидротропный способ переработки целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 179-184.
4. Денисова М.Н. Нейтральный способ получения целлюлозы из плодовых оболочек злаков // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 239-243.
5. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В., Пархоменко Д.А. Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 154-158.
6. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Деполимеризация лигнина гидротермальным методом // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 21-27. DOI: 10.14258/jcrpm.1304021.
7. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 168-173.
8. Пат. 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления. / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.
9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
10. Будаева В.В., Макарова Е.И., Скиба Е.А., Сакович Г.В. Ферментативный гидролиз продуктов гидротермобарической обработки мискантуса и плодовых оболочек овса // Катализ в промышленности. – 2013. – № 3. – С. 60-66.

НИТРОВАНИЕ 2-ФЕНИЛЭТАНОЛА

Мурадов К.К., Крюков Ю.А., Сысолятин С.В.

Исследовано нитрование 2-фенилэтанола. Получен 2-(4-нитрофенил)этанол, пригодный для использования в фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: нитрование, гидролиз, 2-(4-гидроксифенил)этанол, 2-фенилэтанол, 2-(4-нитрофенил)этилнитрат, 2-(4-нитрофенил)этанол, 2-(2,4-динитрофенил)этилнитрат.

ВВЕДЕНИЕ

Нитропроизводные 2-фенилэтанола (I) являются ценным химическим сырьем для

органического синтеза. История нитрования 2-фенилэтанола насчитывает без малого столетие; в многочисленных публикациях описано нитрование как азотной кислотой различ-