

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА С АЦИЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ «КАРБОНОВАЯ (УКСУСНАЯ) КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин

При помощи квантово-химического расчета процесса ацилирования модельных соединений лигнина системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» установлены преимущественные направления реакции. В результате практической реализации взаимодействия модельных соединений лигнина с данной ацилирующей системой получены продукты, строение которых подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: ацилирование, ацелирование, модельные соединения лигнина, фенол, бензиловый спирт, ванилиновый спирт, квантово-химический расчет, фенилпропановая единица.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время процессы химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты преимущественно целлюлозы, при этом лигнин остается в качестве крупнотоннажного отхода.

Наиболее распространенными отходами являются щелочные лигнины – сульфатный, или тиолигнин. С химической точки зрения также представляет интерес гидролизный лигнин, обладающий наибольшей степенью сшивки, и, следовательно, меньшей реакционной способностью функциональных групп по сравнению с другими лигнинами.

Данные отходы наносят значительный вред окружающей среде за счет отчуждения больших территорий и воздействия кислотосодержащих компонентов. Лигнины характеризуются высокой влажностью, высокой реакционной способностью, взрывоопасностью, что существенно ограничивает их промышленную переработку и область использования [1, 2].

Одним из возможных путей использования лигнина является его химическое модифицирование, в частности ацилирование как алифатических, так и фенольных ОН-групп.

Для понимания сущности происходящих при ацилировании лигнинов процессов, нами были изучены реакции некоторых модельных соединений лигнина с системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

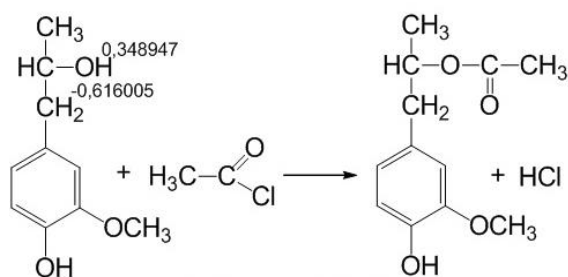
Проведенные ранее исследования [3] показали перспективность использования системы «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» для получения ацилированных производных технических лигнинов.

В качестве более доступного варианта ацилирующей системы нами была предложена смесь «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» [4–6].

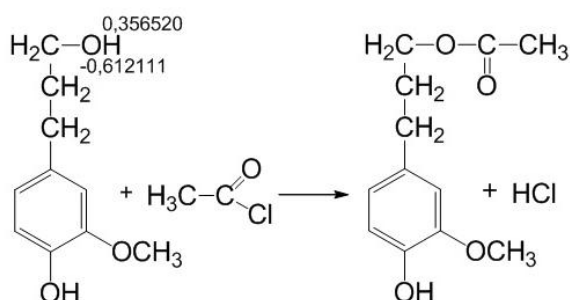
Использование H_2SO_4 обусловлено не только каталитическим действием, но и тем, что при добавлении минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) происходит набухание лигнина.

В качестве теоретического обоснования применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантово-химический расчет с использованием программы PC GAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G* для фенилпропановых, сиригилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина, а также ΔH реакции [7–9]. Следует отметить, что введение в расчет растворителя (толуола) не существенным образом влияет на конечные расчеты ΔH реакции.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА
С АЦИЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ «КАРБОНОВАЯ (УКСУСНАЯ) КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД –
ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

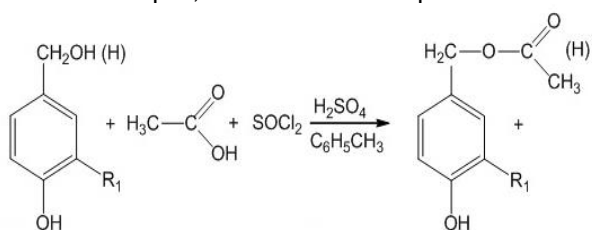


$$\Delta H = 577,4 \text{ кДж/моль (1)}$$



$$\Delta H = 523,0 \text{ кДж/моль (2)}$$

В качестве практической реализации применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» проведено ацилирование модельных соединений лигнина на примере фенола, бензилового спирта, ванилинового спирта по схеме:



где $R_1 = \text{H}$ – бензиловый спирт, $R_1 = \text{OCH}_3$ – ванилиновый спирт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии карбоновой кислоты с тионилхлоридом образуется соответствующий хлорангидрид. В качестве ацилирующего агента при квантово-химическом расчете был взят ацетилхлорид.

Квантово-химические расчеты (1, 2) показали, что величина заряда практически не изменяется для всех OH-групп модельных соединений лигнина.

Наряду с этим, рассчитанные ΔH реакции свидетельствуют о том, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты алифатических OH-групп в β - и γ -положении фенолпропановых единиц лигнина.

Анализ ИК-спектров [10] (рисунки 1–3) ацилированных модельных соединений лигнина (фенола, бензилового и ванилинового спирта) указывает на значительное уменьшение интенсивности полос в области $3600\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связанных и несвязанных OH-групп). Полоса $1750\text{--}1715 \text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний групп C=O в сложноэфирной связи. Полосы поглощения в областях $1610\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина. Кроме того, для ацилированного ванилинового спирта (рисунок 3) характерно большое количество непрореагировавших фенольных OH-групп в области 3400 см^{-1} . Это свидетельствует о том, в реакцию ацилирования вступают преимущественно α -алифатические OH-группы.

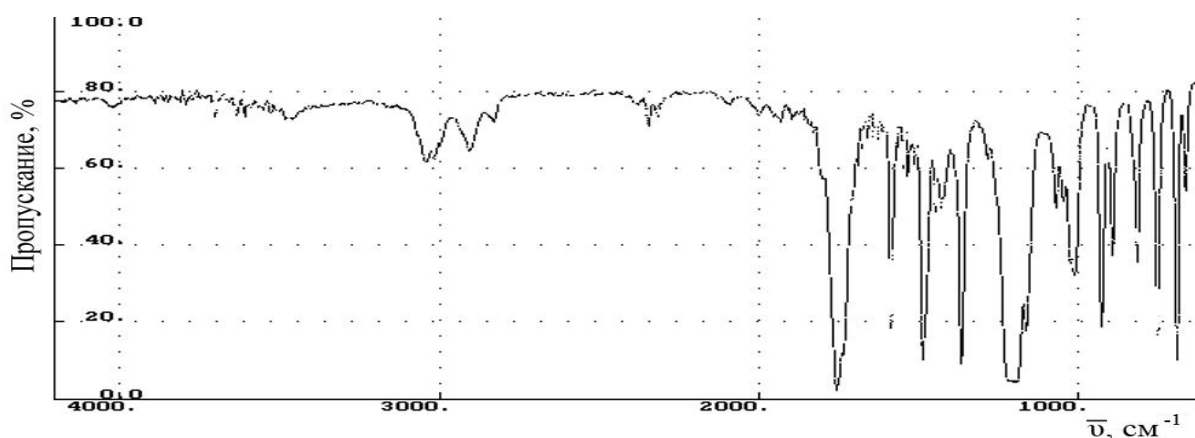


Рисунок 1 – ИК-спектр фенола, ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

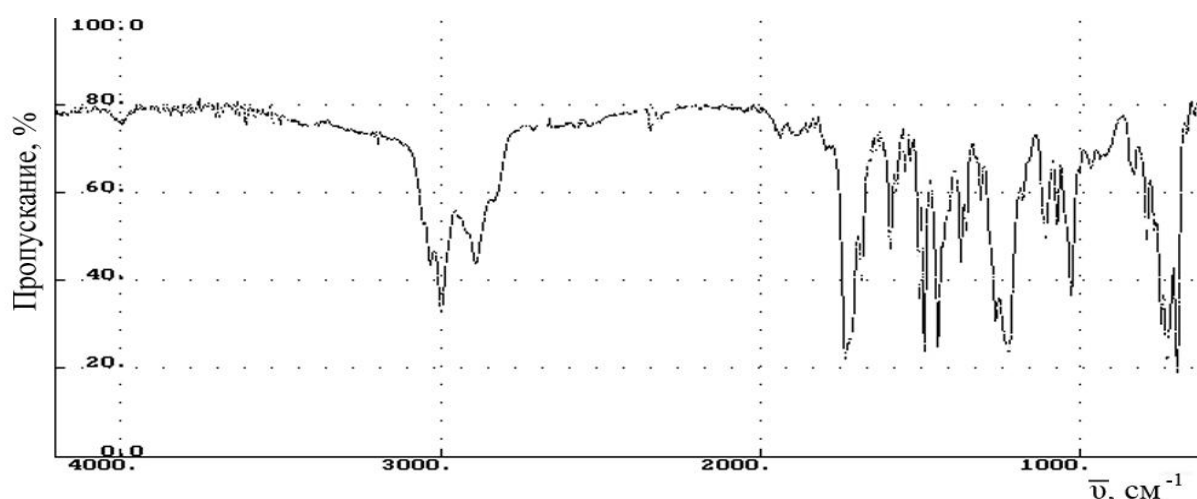


Рисунок 2 – ИК-спектр бензилового спирта, ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

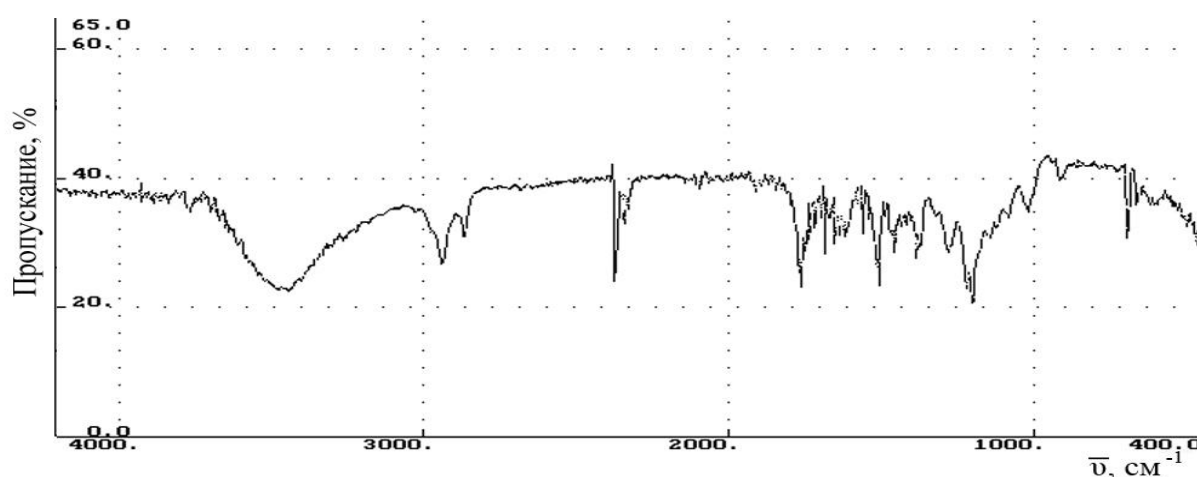


Рисунок 3 – ИК-спектр ванилинового спирта, ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании квантово-химических расчетов установлено, что модельные соединения лигнина вступают в реакцию ацилирования (ацетилирования) преимущественно по алифатическим ОН-группам, находящимся в β - и γ -положении фенолпропановой единицы.

Анализ ацетилированных продуктов фенола, бензилового и ванилинового спиртов методом ИК-спектроскопии показал, что в реакцию вступают также фенольные (связанные) и находящиеся в α -положении ОН-группы фенолпропановой единицы.

Таким образом, систему «карбоновая (уксусная) кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» можно рекомендовать к использованию для получения ацилированных продуктов технических лигнинов с целью получения практически значимых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонова, В. В. Методы утилизации технических лигнинов / В. В. Симонова, Т. Г. Шендрик, Б. Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. – 2010. – № 3. – С. 340–354.
2. Rabinovich, M. L. Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from the history? / M. L. Rabinovich // The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference (NWBC-2009). – Helsinki. – 2009. – P. 111–120.
3. Ефрюшин, Д. Д. Ацетилирование сульфатного лигнина и древесины осины системой "уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота" / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, В. Ю. Зонина и др. // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 200–203.
4. Ефрюшин, Д. Д. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота» в среде толуола / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // Материалы X Междунар. науч.-практ. конф. «Наука и инновации - 2014». Вып. 10. Математика. Физика. Новые

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2016

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА
С АЦИЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ «КАРБОНОВАЯ (УКСУСНАЯ) КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД –
ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

информ. технол. Строит-во и архитект. Химия и хим. технол.: Пржемысл. Nauka i studia. – С. 61–63.

5. Ефрюшин, Д. Д. Модификация технических лигнинов карбоновыми кислотами / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, А. В. Протопопов, А. А. Бешев // Химия природ. соедин. – 2015. – № 5. – С. 863–864.

6. Efyushin, D. D. Modification of technical lignins by carboxylic acids / D. D. Efyushin, V. V. Konshin, A. V. Protopopov, A. A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – Vol. 51, № 5. – P. 1007–1008.

7. Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource] / A. A. Granovsky. – Electronic text data. – Liverpool, 1994–2011. – Mode of access: [www: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html). – Title from screen.

8. Schmidt, M. W. PC GAMESS / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347–1363

9. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: ос-

новы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.

10. Казицина, Л. А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : Изд-во Московского университета, 1979. – 240 с.

Ефрюшин Данил Дементьевич, ассистент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Коньшин Вадим Владимирович, д.х.н., заведующий кафедрой «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».