



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.728.82

***В.В. Коньшин, А.А. Беушев, В.Г. Шабалин,
Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис***

Коньшин Вадим Владимирович родился в 1975 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных работ в области химии древесины и ее основных компонентов.



Беушев Александр Анатольевич родился в 1979 г., окончил в 2002 г. Алтайский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 7 публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Шабалин Владимир Григорьевич родился в 1974 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 10 публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Чемерис Надежда Андреевна родилась в 1946 г., окончила в 1970 г. Сибирский технологический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии Алтайского политехнического университета. Имеет около 50 научных трудов в области химии древесины и ее основных компонентов.



Чемерис Михаил Матвеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Томский политехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет более 100 научных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ СМЕСЬЮ КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

Рассмотрен механизм взаимодействия целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов со смесью алифатическая карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота; из ацилированных лигноцеллюлозных материалов получены сложные эфиры целлюлозы.

Ключевые слова: ацилирование, трифторуксусная кислота, карбоновая кислота, тионилхлорид, целлюлоза, лигноцеллюлозный материал, сложный эфир целлюлозы.

Среди большого многообразия полимеров, используемых в настоящее время, особое место занимают сложные эфиры целлюлозы. При введении в состав целлюлозы ацильных групп она приобретает ряд ценных свойств: растворимость в большом числе органических растворителей, гидрофобность, окрашиваемость, совместимость с пластификаторами, устойчивость к действию радиации, термопластичность и т.д. [7, 9].

Проведенные нами исследования показали, что целлюлоза очень легко и исчерпывающе ацилируется ангидридами, галогенангидридами карбоновых кислот в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК).

Применение в качестве растворителя ТФУК, одновременно выполняющей роль катализатора реакции, позволило разработать ряд способов получения в мягких условиях сложных эфиров целлюлозы с карбоновыми кислотами [1, 2, 6, 10, 11, 13], в том числе и таких, которые другими способами получить крайне сложно: частичнозамещенных растворимых в органических растворителях ацетатов целлюлозы [2, 13] напрямую из целлюлозы, смешанных сложных эфиров целлюлозы [1, 10, 11], сложных эфиров целлюлозы с высшими алифатическими карбоновыми кислотами [6, 10].

При этом в качестве ацилирующих реагентов можно использовать ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот, смесь ангидридов и карбоновых кислот [8].

Применение хлорангидридов карбоновых кислот в качестве ацилирующих агентов не очень удобно в силу высокой летучести, легкой гидролизности, затрудняющих их синтез и хранение. Решением данной проблемы могло бы служить использование ацилирующей смеси, процесс образования хлорангидридов в которой протекал бы непосредственно во время синтеза, минуя стадию их выделения. Примером такой смеси является система, содержащая алифатическую карбоновую кислоту, тионилхлорид и ТФУК, так как известно, что хлорангидриды легко образуются при взаимодействии тионилхлорида и карбоновой кислоты по уравнению [4]:



Однако такая реакционная смесь при различных соотношениях ТФУК, тионилхлорида и карбоновой кислоты не ацилирует целлюлозу или ацилирует ее в незначительной степени. Кроме того, в этих условиях не происходит растворения целлюлозы, хотя известно, что целлюлоза в ТФУК растворяется [11, 13], и этот процесс зачастую сопровождается ее трифторацетилизацией до степени замещения $S_3 = 1$. Как можно предположить, столь неожиданное поведение реакционной смеси по отношению к целлюлозе связано со специфическим действием тионилхлорида.

В связи с этим нами проведено исследование взаимодействия тионилхлорида в ТФУК с целлюлозой в присутствии различных ацилирующих агентов и без них.

Установлено (табл. 1), что ТФУК в присутствии тионилхлорида в количестве более 3 молей на одно глюкопиранозное звено (ГПЗ) теряет способность растворять и трифторацетилировать целлюлозу.

В табл. 2 представлены результаты ацилирования целлюлозы в среде ТФУК различными агентами в присутствии тионилхлорида.

При увеличении количества тионилхлорида в ацилирующей смеси до 9 моль/ГПЗ наблюдается ингибирование процесса замещения ОН-групп на ацетильные при обработке целлюлозы ангидридом и хлорангидридом

Таблица 1

Взаимодействие целлюлозы со смесью тионилхлорид (ТХ) – ТФУК

Количество ТХ, моль/ГПЗ	Растворимость целлюлозы в смеси	Степень замещения на трифторацетильные группы
≥ 3	Не растворяется	0
1,5...3,0	Не растворяется	0,3...0,4
0,5...1,5	Растворяется	0,8...0,9

Примечание. Продолжительность реакции 3 ч; температура 25 °С; количество ТФУК – 70 моль/ГПЗ.

Таблица 2

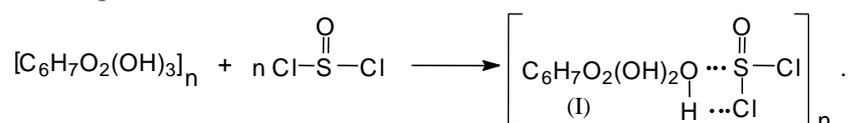
Влияние ТХ на результаты ацилирования целлюлозы в среде ТФУК

Ацилирующий агент	Количество ТХ, моль/1 ГПЗ	Количество связанной уксусной кислоты (УК), %	Степень замещения
Ацетилхлорид	0,0	59,9	2,79
То же	2,0	58,1	2,64
»	3,0	55,1	2,42
»	4,5	31,3	1,08
»	9,0	15,6	0,47
Уксусный ангидрид	4,5	47,4	1,92
Уксусная кислота	4,5	4,2	0,12

Примечание. Соотношение ацилирующий агент : ТФУК = 4,5 : 70 моль/ГПЗ; температура 25 °С; продолжительность реакции 3 ч.

уксусной кислоты. Не наблюдается также и хлорирования гидроксильных групп целлюлозы с образованием хлордезоксицеллюлозы, на что указывает отрицательная реакция на галоген.

Можно предположить, что тионилхлорид образует устойчивый аддукт с OH-группами целлюлозы на поверхности кристаллита, тем самым затрудняя осуществление ТФУК функций растворителя и катализатора реакции ацилирования:



Вследствие этого в присутствии тионилхлорида ацилированием целлюлозы уксусной кислотой в среде ТФУК получить ацетаты целлюлозы с высоким содержанием связанной кислоты не удастся.

Как было установлено ранее [5, 12], эфиры целлюлозы можно получать не только из самой целлюлозы, но и из целлюлозосодержащих материалов, в частности из древесины.

В табл. 3 представлены результаты ацилирования древесины осины системой карбоновая кислота – тионилхлорид – ТФУК и выделения из полученных продуктов эфиров целлюлозы.

Выделение ацетатов целлюлозы из ацилированной древесины проводили по методике [12].

Таким образом, ацилирование древесины реакционной смесью уксусная кислота – тионилхлорид – ТФУК в отличие от целлюлозы протекает достаточно полно. Возможно, наличие разветвленной сетки лигнина препятствует образованию аддукта тионилхлорида с нативной целлюлозой, что дает трифторуксусной кислоте возможность осуществить свои функции растворителя. Аналогичным образом можно получить сложные эфиры с другими карбоновыми кислотами, включая и высшие, например с пальмитиновой.

Для более детального изучения механизма протекающих при ацилировании целлюлозы и древесины процессов ТХ подвергали взаимодействию с пальмитиновой кислотой при температуре 60 °С в присутствии ТФУК и без нее. Не прореагировавшие ТХ и ТФУК удаляли под вакуумом.

Таблица 3

Ацилирование древесины осины реакционной смесью УК – ТХ – ТФУК

Продолжительность реакции, ч	Привес ацилированного лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ), %	Выход ацетата целлюлозы, %	Количество связанной УК в ацетате целлюлозы, %	Степень замещения
3	50,0	73,3	56,2	2,50
6	49,0	75,3	56,8	2,55
12	48,0	78,0	59,4	2,75
24	43,5	81,3	59,0	2,71

Примечание. Соотношение УК : ТХ : ТФУК = 0,025 : 0,025 : 0,1 моль/1г древесных опилок.

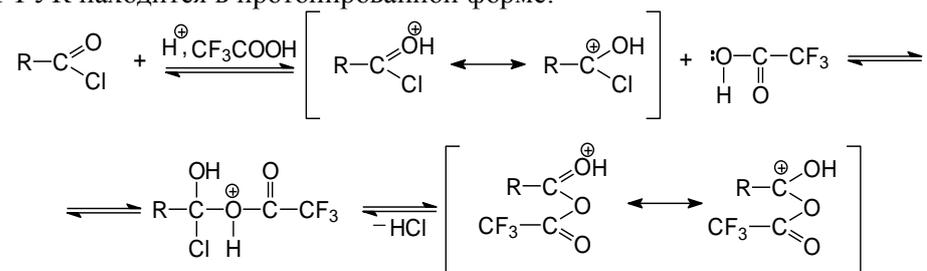
ИК-спектр продукта взаимодействия тионилхлорида и пальмитиновой кислоты содержит две полосы (1740 и 1800 см^{-1}) и полностью соответствует спектру хлорангидрида пальмитиновой кислоты. В ИК-спектре продукта взаимодействия тионилхлорида, пальмитиновой кислоты и ТФУК происходит смещение полосы поглощения из области 1800 см^{-1} в область 1820 см^{-1} , которая характерна для поглощения $\text{C}=\text{O}$ смешанных ангидридов карбоновой кислоты и ТФУК [3].

Продукт взаимодействия пальмитиновой кислоты, тионилхлорида и ТФУК исследовали методом ПМР-спектроскопии. Анализ спектра показал наличие в области $2,00 \dots 2,50$ м.д. трех триплетов. Сигнал при $2,35$ м.д. отнесен к сигналам протонов $-\text{CH}_2-$ группы, связанной непосредственно с карбонильной группой смешанного ангидрида пальмитиновой и трифторуксусной кислот, при $2,29$ м.д. – к сигналам протонов той же группы в хлорангидриде пальмитиновой кислоты. Сигнал при $2,25$ м.д. отнесен к метиленовой группе, непосредственно связанной с карбоксильной группой пальмитиновой кислоты. Мультиплет в области $1,12$ м.д. относится к сигналам остальных протонов пальмитиновой кислоты и ее производных. Кроме того, в спектре присутствует сигнал протонов OH -группы пальмитиновой кислоты в области $11,00$ м.д.

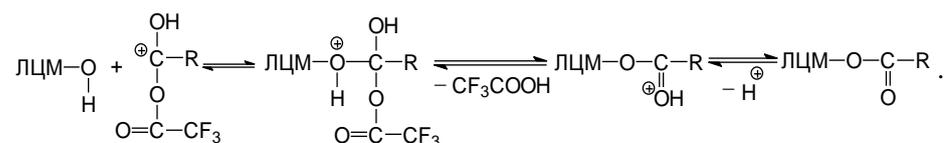
Таким образом, на основании спектральных данных можно сделать вывод, что при ацилировании древесины смесью карбоновая кислота – тионилхлорид – ТФУК реакции протекают по следующим направлениям:

1. Взаимодействие карбоновой кислоты с тионилхлоридом с образованием хлорангидрида.

2. Взаимодействие хлорангидрида карбоновой кислоты с трифторуксусной кислотой и образование смешанного ангидрида, который в среде ТФУК находится в протонированной форме:



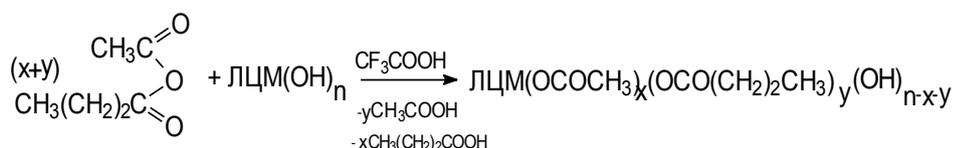
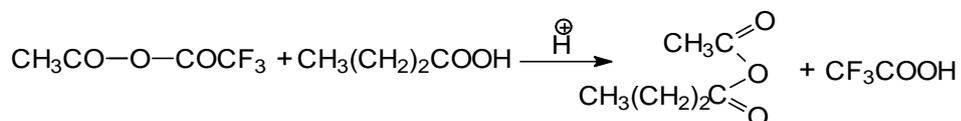
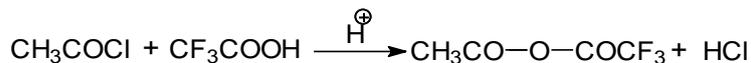
3. Атака образовавшимся карбокатионом неподеленной электронной пары кислорода гидроксильной группы древесины с последующим образованием сложноэфирной связи:



Для подтверждения сделанных предположений проведено ацилирование древесины реакционной смесью, состоящей из ацетилхлорида, масляной кислоты (МК) и ТФУК. В том случае, если в смеси образуется смешанный ангидрид трифторуксусной и уксусной кислот, то следует ожидать и образования смешанного ангидрида масляной кислоты, который должен ацилировать древесину. Для проведения реакции брали эквимольное количество хлористого ацетила и масляной кислоты (соотношение АХ:МК:ТФУК = 0,02:0,02:0,1 моль/1 г древесных опилок, продолжительность реакции 3 ч, температура 25 °С). Получение продукта, содержащего в связанном виде уксусную и масляную кислоты, явилось бы доказательством того, что ацилирующим агентом в реакции ацилирования хлорангидридами карбоновых кислот в среде ТФУК является смешанный ангидрид трифторуксусной и карбоновой кислот.

Результаты газохроматографического анализа карбоновых кислот, полученных после гидролиза ацилированных продуктов древесины, показывают, что в ходе реакции связывается 20,1 % уксусной кислоты и 40,1 % масляной кислоты.

Синтез древесины, содержащей в связанном виде уксусную и масляную кислоты, можно представить следующими уравнениями:



Таким образом, в присутствии ТФУК, карбоновых кислот и тионилхлорида, происходит образование активного ацилирующего агента – смешанного ангидрида ТФУК и алифатической карбоновой кислоты. Взаимодействие ЛЦМ с предложенной смесью приводит к исчерпывающему ацилированию ОН-групп компонентов древесины. Из модифицированных таким образом ЛЦМ количественно выделены сложные эфиры целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1525168 СССР, МКИ⁷ С 08 В 3/00. Способ получения сложных эфиров целлюлозы / М.М. Чемерис, Б.Н. Салин, Н.В. Еременко // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 19.
2. А.с. 1597359 СССР, МКИ⁷ С 08 В 3/06. Способ получения растворимых частичнозамещенных ацетатов целлюлозы / Б.Н. Салин, М.М. Чемерис, Т.И. Дулепова и др. // Открытия. Изобрет. – 1990. – № 37.

3. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1979. – 240 с.
4. *Ким А.М.* Органическая химия. – Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2001. – 814 с.
5. *Коньшин В.В. и др.* Получение ацетилцеллюлозы из древесины лиственных и хвойных пород / В.В. Коньшин, М.М. Чемерис, Н.А. Чемерис и др. // Материалы III Междунар. симпозиума «Строение, свойства и качество древесины – 2000». – Петрозаводск, 2000. – С. 249–250.
6. *Коньшин В.В. и др.* Синтез и исследование смешанных эфиров целлюлозы с высшими карбоновыми кислотами в среде трифторуксусной кислоты / В.В. Коньшин, М.М. Чемерис, Н.П. Мусько и др. // Лесн. журн. – 2000. – № 5-6. – С. 165–167. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. *Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П.* Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 368 с.
8. Решение о выдаче патента «Способ получения сложных эфиров целлюлозы» / М.М. Чемерис и др. № 93-036502/04/036099/ от 10.04.95.
9. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
10. *Салин Б.Н. и др.* Трифторуксусная кислота как растворитель для синтеза сложных эфиров целлюлозы. 1. Синтез триэфиров целлюлозы и алифатических карбоновых кислот / Б.Н. Салин, М.М. Чемерис, Д.П. Миронов и др. // Химия древесины. – 1991. – № 3. – С. 65–69.
11. *Салин Б.Н., Чемерис М.М., Маликова О.Л.* Трифторуксусная кислота как растворитель для синтеза сложных эфиров целлюлозы. 3. Синтез смешанных сложных эфиров целлюлозы // Химия древесины. – 1991. – № 4. – С. 20–21.
12. *Чемерис М.М. и др.* Получение сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины / М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, О.Л. Маликова и др. // Лесн. журн. – 1998. – № 6. – С. 89–94. – (Изв. высш. учеб. заведений).
13. *Чемерис М.М. и др.* Трифторуксусная кислота как растворитель для синтеза сложных эфиров целлюлозы. 2. Синтез частичнозамещенных первичных ацетатов целлюлозы / М.М. Чемерис, Б.Н. Салин, Н.А. Чемерис и др. // Химия древесины. – 1991. – № 3. – С. 70–75.

Алтайский государственный
технический университет

Поступила 24.06.02

*V.V. Konshin, A.A. Beushev, V.G. Shabalin,
N.A. Chemeris, M.M. Chemeris*

Investigation of Acidification Reaction of Lignocellulose Materials by Mixture of Carboxylic acid - thionyl chloride - trifluoroacetic acid

Mechanism of interaction of pulp and lignocellulose materials with a mixture: "aliphatic carboxylic acid - thionyl chloride - trifluoroacetic acid" is considered. Cellulose ethers are produced out of acidated lignocellulose materials.