

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АЦИЛИРУЮЩИМИ СИСТЕМАМИ: «АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД» И «АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА – УКСУСНЫЙ АНГИДРИД»

А.А. Беушев, В.В. Коньшин, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис

В данной работе исследованы ацилированные лигноцеллюлозные материалы, содержащие в связанном виде аминокислоту. Структура полученных продуктов подтверждена данными ИК – спектроскопии и химического анализа.

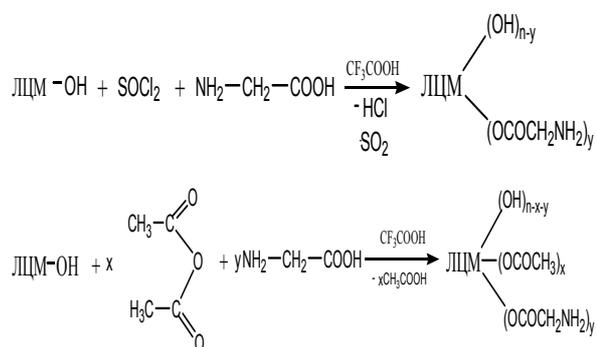
## ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры целлюлозы с аминокислотами используются для крашения различных материалов на их основе [1-2]. Кроме того многие аминокислоты, входящие в состав данных производных целлюлозы (аминоуксусная,  $\gamma$ -аминомасляная,  $\beta$ -аминобензойная кислоты и др.) представляют большой практический интерес с точки зрения создания биологически активных веществ пролонгированного действия. Известно, что сложные эфиры целлюлозы можно получать не только из высококачественной целлюлозы, но и из целлюлозосодержащего сырья – технической целлюлозы и древесины [3-5]. Представлялось интересным осуществить синтез сложных эфиров целлюлозы из предгидролизованной древесины осины (далее – лигноцеллюлозный материал (ЛЦМ)).

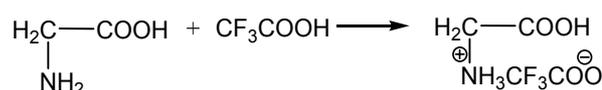
При синтезе сложных эфиров целлюлозы в качестве ацилирующих агентов выступают ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. Ранее проводимые исследования показали возможность замены хлорангидридов на систему «карбоновая кислота – тионилхлорид» [6]. Представлялось интересным сравнить данные ацилирующие агенты, сравнение проводилось на примере взаимодействия ЛЦМ со смесью, содержащую аминокислоту.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезах были использованы следующие ацилирующие смеси: «тионилхлорид и аминокислотная кислота» и «уксусный ангидрид и аминокислотная кислота». В обоих случаях в качестве растворителя и катализатора реакции ацилирования применялась трифторуксусная кислота (ТФУК), в качестве осадителя полученных продуктов ацетон.



Синтез проводился при температуре 50<sup>0</sup>С. Исходным материалом являлись обесмоленные и предгидролизованные опилки древесины осины (ЛЦМ) фракцией 0,4 – 0,75 мм. Трифторуксусная кислота осуществляет также защиту аминогруппы в процессе синтеза:



В случае с ацилирующей смесью «уксусный ангидрид и аминокислотная кислота» синтез проводился по методике описанной в работе [7].

При использовании ацилирующей смеси «тионилхлорид и аминокислотная кислота» синтез проводился по методике, представленной в работе [3].

Полученные продукты характеризовались выходом относительно исходной навески древесины и количеством прореагировавших гидроксильных групп ЛЦМ по аминокислотной кислоте, которое вычислялось по содержанию химически связанного азота, определенного методом Кьельдаля [9]. Для характеристики продуктов, содержащих в связанном виде наряду с аминокислотной кислотой уксусную кислоту, вычислялось количество прореагировавших ОН-групп ЛЦМ по уксусной кислоте, содержание которой находили

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АЦИЛИРУЮЩИМИ СИСТЕМАМИ: «АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД» И «АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА – УКСУСНЫЙ АНГИДРИД»**

методом потенциометрического титрования [10].

$$C_{OH(ац)}, \% = \frac{17 \times C_{ац} / 43}{1 - 0,42 \times C_{ац} / 43 - 0,57 \times N \times 4,143 / 58}$$

$$C_{OH(ам)}, \% = \frac{17 \times N \times 4,143 / 58}{1 - 0,42 \times C_{ац} / 43 - 0,57 \times N \times 4,143 / 58}$$

где  $C_{OH(ац)}$  – количество проацетилованных гидроксильных групп, %;  $C_{OH(ам)}$  – количество гидроксильных групп, заместившихся на ами-

ноацетильные группы, %;  $N$  – содержание химически связанного азота, %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных синтезов представлены в таблицах 1 и 2.

Согласно приведенным схемам реакций в процессе синтеза должны образовываться ЛЦМ, содержащие либо только ацильные группы аминокислотной кислоты, либо ацетильные и ацильные группы.

Таблица 1

Результаты ацилирования ЛЦМ смесью «тионилхлорид и аминокислотная кислота»

Время синтеза, ч.	Выход* продукта, %	Содержание связанного азота, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
3	112,5	3,62	5,1
4	118,7	4,75	7,1
5	158,4	6,54	10,8

Таблица 2

Результаты ацилирования смесью «уксусный ангидрид и аминокислотная кислота»

Аминокислотная кислота (уксусный ангидрид)	Время, ч	Выход продукта, %	Содержание в ацилированных ЛЦМ, %		Количество прореагировавших ОН-групп, %		
			связанного азота, %	связанной уксусной кислоты, %	по аминокислоте	по уксусной кислоте	суммарное количество ОН-групп
1/0,5	3	88,8	1,23	8,1	1,7	3,7	5,4
	4	86,8	1,04	9,3	1,5	4,2	5,7
	5	74,8	0,96	12,0	1,4	5,6	7,0
1/0,25	3	82,6	2,52	11,5	3,9	5,8	9,7
	4	79,6	3,40	11,2	5,5	5,9	11,4
	5	90,9	4,18	12,2	7,1	6,8	13,9
1/0,125	3	78,3	4,12	8,5	6,7	4,5	11,2
	4	79,5	6,53	8,3	12,1	5,0	17,1
	5	92,7	6,67	8,2	12,5	5,0	17,5

Как видно из таблиц выход ацилированного ЛЦМ в случае обработки смесью «тионилхлорид и аминокислотная кислота» выше при любом времени проведения синтеза, чем в случае ацилирования смесью «уксусный ангидрид – аминокислотная кислота». При наличии в полученном продукте ацетильных групп приводит к частичному растворению в ацетоне синтезированного ацилированного ЛЦМ. Полученные результаты показывают, что максимальное количество азота (и соответственно максимальное количество связанной аминокислотной кислоты) наблюдается в продуктах, синтезированных в систе-

ме: «аминокислотная кислота – уксусный ангидрид» в течение 5 часов при молярном соотношении уксусный ангидрид/аминокислотная кислота равном 1/0,125 (6,67% связанного азота и 12,5% прореагировавших ОН-групп).

Сравнение и анализ ИК – спектров (рис. 1) показывает, что полученные продукты содержат сложноэфирные группы. Об этом свидетельствует наличие плеча в области 1740 см<sup>-1</sup>, отвечающей за колебание ацетильной группы (рис. 1) и полос в области 1620 см<sup>-1</sup>, отвечающих за колебания сложноэфирной связи остатка аминокислотной кислоты. Смещение последней полосы можно объ-

яснить влиянием близкорасположенной аминогруппы. На ИК-спектре наблюдается расширение полосы в области  $3200\text{ см}^{-1}$  до  $3200\text{ см}^{-1}$

$3400\text{ см}^{-1}$ , отвечающие за валентные колебания гидроксильных и аминогрупп.

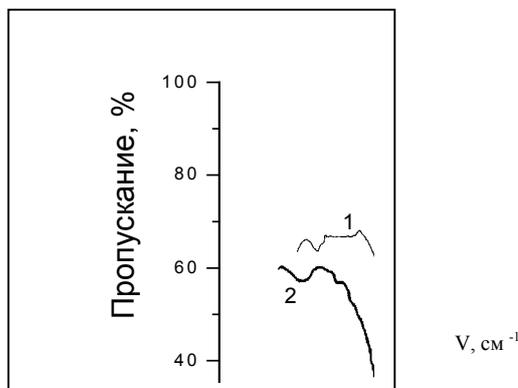


Рис. 1. ИК – спектры продуктов взаимодействия ЛЦМ со смесями: 1 – «Глицин – ТХ – ТФУК»; 2 «Глицин – УА – ТФУК»

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование ацилирующих систем: «аминоуксусная кислота – тионилхлорид» и «аминоуксусная кислота – уксусный ангидрид» с добавлением трифторуксусной кислоты, позволяет получать ацилированные ЛЦМ, содержащие в связанном виде аминокислотную кислоту.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линь-Янь, В.А. Деревицкая, З.А. Роговин. Разработка методов синтеза эфиров целлюлозы с N-замещенными аминокислотами. // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Том 1. - № 1. – С. 157-161.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. - М.: Химия, 1972., с.517.
3. Saka S., Takanashi K. Cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp and its insoluble residues in acetylation mediums. // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 67, № 2. – P. 289-297.
4. Saka S., Takanashi K., Matsumura H. Effect of solvent addition to acetylation medium on cellulose

triacetate dissolving pulp. // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 69, № 7. – P. 1445-1449.

5. Barkalow D.G., Rowell R.M., Joung R.A. A new approach to the production of cellulose acetate. // Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS. Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. Vol. 57: Spring Meet., Denver, Colo. 87. Washington, D.C. 1978. – P. 52-56.

6. Коньшин В.В., Беушев А.А., Шабалин В.Г., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование реакции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. - № 4. – С. 92-98.

7. Патент РФ № 2186785 «Способ получения сложных смешанных эфиров целлюлозы».

8. Патент РФ № 2186784 «Способ получения сложного эфира целлюлозы»

9. Губен-вейль Методы органической химии. Методы анализа.// Пер. с немецкого В.Л. Анохина, А.С. Забродиной, Е.И. Марголиса и др. М.: Госхимиздат, 1963 г. Т. 2. 1032 с.

10. Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Зеваков А.Г. Определение содержания связанных карбоновых кислот в сложных смешанных эфирах целлюлозы. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 9. – С. 1542-1544.