

УДК 630.864.9

Ефрюшин Данил Дементьевич, к.х.н.
Андреева Алена Сергеевна, студент
Жогов Олег Вячеславович, студент
(АлтГТУ, г. Барнаул)
Danil D. Efryushin, PhD in Chemistry
Alena S. Andreeva, student
Oleg V. Zhogov, student
(AltSTU, Barnaul)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНИНОВ СМЕСЬЮ «АЦЕТИЛХЛОРИД - ПИРИДИН»

STUDY OF THE POSSIBILITY OF THE ACYLATION REACTION LIGNINS WITH A SYSTEM "ACETYL CHLORIDE - PYRIDINE"

При помощи квантово-химического расчета рассмотрена возможность протекания реакции ацилирования лигнинов системой на основе пиридина и ацетилхлорида. Реализовано практическое применение системы на примере ванилинового спирта.

The possibility of the reaction of acylation of lignins with a system based on pyridine and acetyl chloride is considered using quantum-chemical calculations. The practical application of the system is realized on the example of vanillin alcohol.

Химическая переработка древесины чаще основана на получении целевых продуктов на основе целлюлозы. Лигнин же не вызывает практического интереса и потому считается отходом образующимся в крупнотоннажном объёме. На территории РФ значительные запасы технических лигнинов находятся в отвалах. Одним из распространённых отходов является сульфатный лигнин, лигносульфонаты и гидролизный лигнин. Отвалы технических лигнинов занимают большие площади и подкисляют почву, что наносит вред окружающей среде. Одним из возможных путей использования лигнина является его химическое модифицирование, в частности ацилирование, как алифатических, так и фенольных OH-групп.

На кафедре «Химическая технология» АлтГТУ им. И.И. Ползунова проводятся исследования, связанные с поиском новых перспективных ацилирующих систем, одной из которых является система «хлорангидрид карбоновой кислоты (в частности, ацетилхлорид) – пиридин». Согласно исследованиям [1], пиридин активно вступает в реакцию с ацетилхлоридом, образуя с ним ацилиевые соли, которые являются очень сильными ацили-

рующими агентами, превосходящими по силе ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот, а также в процессе реакции происходит нейтрализация образующегося в ходе реакции хлороводорода.

В качестве теоретического обоснования применения системы «ацетилхлорид – пиридин» в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантово-химический расчет с использованием программы PC GAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны энергии Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G для фенилпропановых, сирингилпропановых и гвяцилпропановых единиц лигнина [2,3].

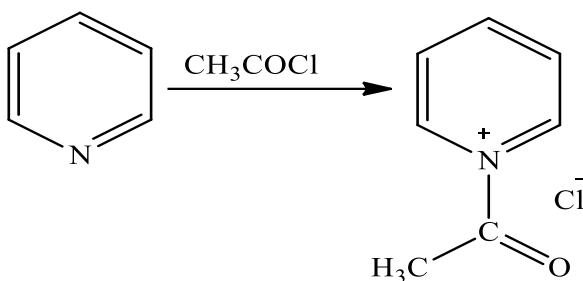


Рисунок 1 – Реакция образования ацилиевой соли

В результате расчета подтверждена возможность самопроизвольного протекания реакции ацилирования лигнина ацилиевой солью. Обнаружено что реакция ацилирования с равной долей вероятности может протекать во всех положениях OH-групп структурных единиц лигнина.

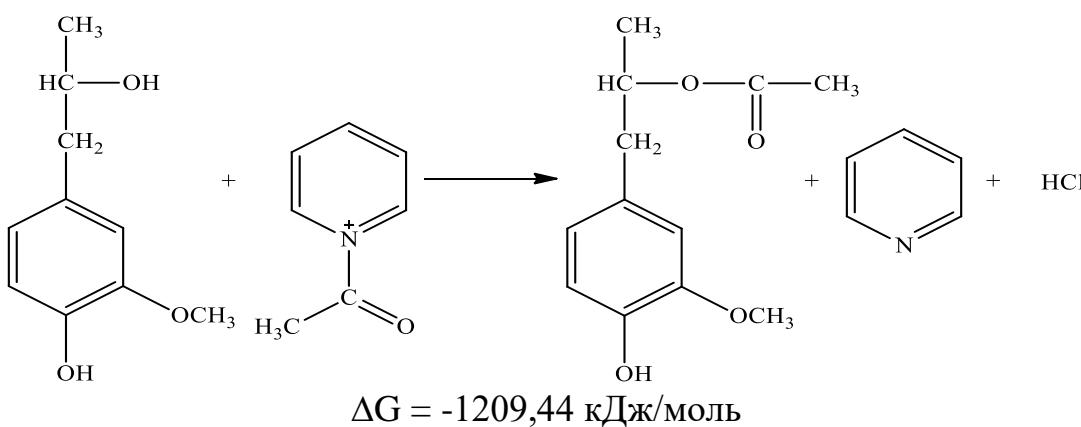


Рисунок 2 – Схема химической реакции сирингилпропановой (β -OH) структурной единицы лигнина с ацилиевой солью

В качестве практической реализации применяемой системы было проведено ацилирование модельного соединения лигнина на примере ванилинового спирта. Предварительный квантово-химический расчет показал, что данная химическая реакция может протекать самопроизвольно при стандартных условиях ($\Delta G = -1601,8 \text{ кДж/моль}$). Полученный ацилирован-

ный продукт был исследован на количество прореагировавших OH-групп. Было установлено, что при $T = 25$ °C и времени синтеза 2 часа связывается 39,50 % карбоновой кислоты, что соответствует 15,46 % прореагировавших OH-групп (степень превращения $\alpha = 0,72$). Строение ацилированного ванилинового спирта было подтверждено методом ИК-спектроскопии, где отчетливо наблюдается сильное увеличение интенсивности полос в области 1740 cm^{-1} (валентные колебания группы C=O остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи) и снижение интенсивности пропускания и изменение симметрии полосы поглощения в области 3600-3000 cm^{-1} (валентное колебание OH-групп).

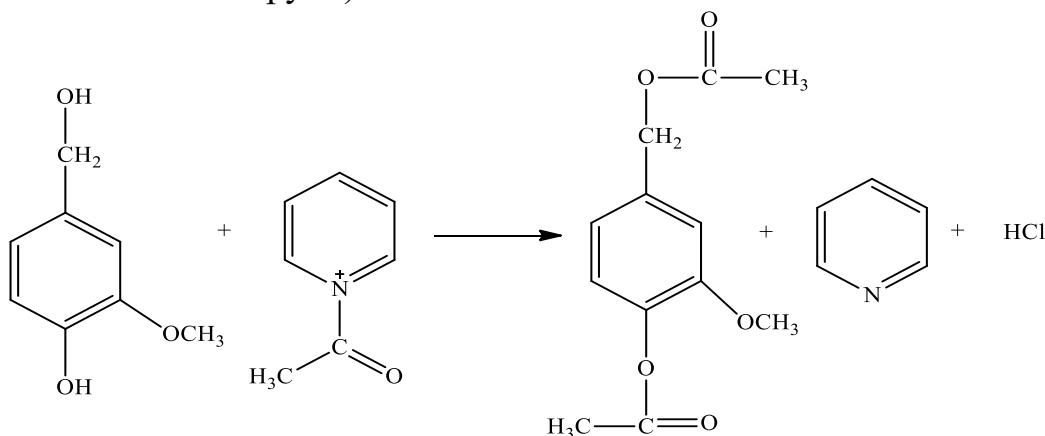


Рисунок 3 – Схема химической реакции ванилинового спирта с ацилиевой солью

Таким образом, согласно квантово-химическому расчёту, установлено, что реакция ацилирования ацетилхлоридом в среде пиридина протекает самопроизвольно и возможна во всех положениях OH-групп структурных единиц лигнина, что было подтверждено при ацилировании модельного соединения на примере ванилинового спирта.

Список литературы

- 1 Джоуль, Дж. К.Миллс. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. - М.: Мир, 2004. – 728 с.
- 2 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)
- 3 Schmidt, M.W. PC GAMESS / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – Р. 1347-1363.