



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ «ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

Данил Дементьевич Ефрюшин ¹, Александр Анатольевич Беушев ²

^{1,2} ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»,
г. Барнаул, Россия

² baa7@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0233-3805>

Аннотация. Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе, однако его сложная сетчатая структура, нерегулярное строение и сложный состав существенно ограничивают области применения данного материала. Одним из вариантов использования данного сырья является ацилирование, т.е. введение в макромолекулы лигнина ацильного остатка карбоновых кислот (в частности, уксусной), что потенциально позволяет получать продукты с заданным комплексом свойств: термопластичность, адсорбционная активность, биологическая активность и многих других. В данной работе рассмотрены следующие аспекты проведения реакции ацилирования / ацетилирования: квантово-химическое обоснование возможности проведения процесса; проверка возможности проведения процесса на модельных соединениях; получение ацетилированных продуктов сульфатного лигнина. Также определены оптимальные условия проведения процесса и подтверждено строение полученных продуктов.

Ключевые слова: структурные единицы лигнина, модифицирование лигнина, ацилирование, ацетилирование, квантово-химический расчет, ацилирующая система, димерные структуры.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России на создание и развитие инженерингового центра в рамках реализации федерального проекта «Развитие инфраструктуры для научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты».

Для цитирования: Ефрюшин Д. Д., Беушев А. А. Изучение процесса ацетилирования сульфатного лигнина в среде «тионилхлорид – толуол – серная кислота» // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 141–150. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.018. EDN: <https://elibrary.ru/YYMVPI>.

Original article

STUDYING THE ACETYLATION PROCESS OF SULFATE LIGNIN IN THE “THIONYL CHLORIDE - TOLUENE - SULFURIC ACID” ENVIRONMENT

Danil D. Efrushin ¹, Aleksandr A. Beushev ²

^{1, 2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

² baa7@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0233-3805>

Abstract. Lignin is the second most common existing biopolymer. However, its complex network, irregular structure, and complicated composition significantly limit the application scope of this material. One of the options is acylation - the introduction of an acyl group of carboxylic acids (in particular, acetic acid) into lignin macromolecules. We believe this option allows obtaining products with a given set of properties: thermoplasticity, adsorption activity, biological activity, etc. The paper considered the following aspects of the acylation/acetylation reaction: (1) proposed a quantum-chemical substantiation of whether the process is possible; (2) checked the possibility of conducting the process on model compounds; (3) examined the obtaining of acetylated products of sulfate lignin. We also determined the optimal conditions for the process and confirmed the structure of the obtained products.

Keywords: lignin structural units, lignin modification, acylation, acetylation, quantum-chemical calculation, acylating mixture, dimeric structures.

Acknowledgements: The work was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the creation and development of an engineering center within the framework of the federal project "Development of infrastructure for Research and Training" of the national project "Science and Universities".

For citation: Efrushin, D. D. & Beushev, A. A. (2022). Studying the acetylation process of sulfate lignin in the “thionyl chloride - toluene - sulfuric acid” environment *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 141-150. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.018. EDN: <https://elibrary.ru/YYMVPI>.

ВВЕДЕНИЕ

Лигнин – второй по распространенности биополимер в природе. По своему составу он представляет собой полифенольную структуру, состоящую из фенилпропановых единиц, содержащих заместители: карбонильные, карбоксильные, эфирные, гидроксильные и другие органические группы [1, 2]. Из-за своего сложного нерегулярного строения и сшитой разветвленной надмолекулярной структуры его весьма трудно перерабатывать. Основные направления его химической переработки связаны либо с получением низкомолекулярных веществ, либо с химической модификацией функциональных групп.

Проведенные ранее исследования показали, что лигнин в составе древесного комплекса достаточно активно вступает в реакции ацилирования, т.е. присоединения остатка карбоновой кислоты. При этом в реакцию вступают преимущественно алифатические гидроксильные группы. Введение в лигнин ацильного остатка придает ему потенциальную термопластичность, биоразлагаемость, а также повышает адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых и поливалентных металлов [3, 4].

В настоящее время универсальных систем и условий проведения процесса для получения ацилированных производных лигнина не установлено, что делает их поиск весьма актуальной проблемой для химии древесины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования данной работы является химическая модификация технического (сульфатного) лигнина смесью «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота». Данный процесс можно отнести к процессу ацетилирования, что является частным случаем процесса ацилирования.

Предметом исследования являются ацетилированные продукты сульфатного лигнина.

Лигнин обладает сложной нерегулярной структурой лигнина, что затрудняет процесс изучения точного механизма взаимодействия реагентов со структурными единицами, а также нет единого мнения об очередности протекания процессов.

Для поиска пути протекания реакции ацетилирования был произведен квантово-химический расчет методами компьютерной химии с использованием теории функционала

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

плотности (DFT). В данной теории химические вещества рассматриваются как единая система, состоящая из множества равноценно взаимодействующих между собой электронов, удерживаемых ядерной решёткой. В основе теории лежит понятие электронной плотности в основном состоянии, описываемое одночастичным уравнением Шрёдингера [5, 6].

Вычисления проводились при помощи специализированного программного обеспечения с использованием метода DFT/B3LYP в рамках базиса 6-31G для димерных структур гваяцилпропановых (G- или ГПЕ) единиц, т.к. на практике мы производим ацетилирование лигнина хвойных пород древесины, где преобладают G-единицы [7].

ГПЕ могут соединяться в димерные структуры различными способами [8]: посредством простой эфирной связи β -O-4 (рис. 1), ковалентной одинарной связью β -5 (рис. 2), либо образуя дифенильную структуру 3-5 (рис. 3). Данные структуры также могут хаотично сочетаться, образуя сложную сетчатую систему.

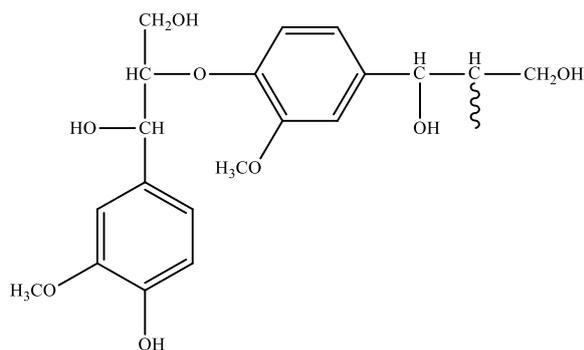
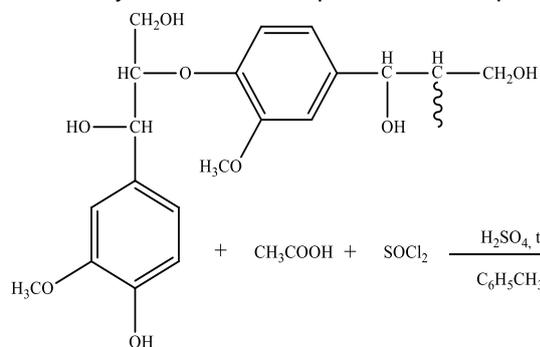


Рисунок 1 – Димерная структура на основе ГПЕ, образованная посредством простой эфирной связи β -O-4

Figure 1 - Dimeric structure on the basis of HPE formed by means of a simple ether bond β -O-4



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -23,96 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 4 – Ацетилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи β -O-4

Figure 4 - Acetylation of a dimeric structure based on HPE formed by a simple β -O-4 ether bond

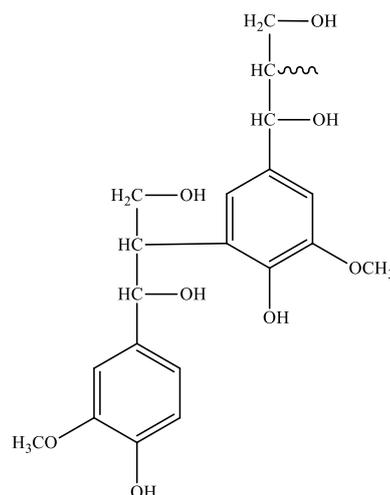


Рисунок 2 – Димерная структура на основе ГПЕ, образованная посредством ковалентной одинарной связи β -5

Figure 2 - Dimeric structure based on HPE formed by covalent single bond β -5

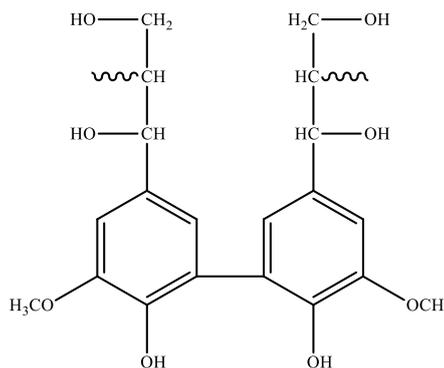


Рисунок 3 – Димерная дифенильная структура на основе ГПЕ

Figure 3 - Dimeric diphenyl structure based on HPE

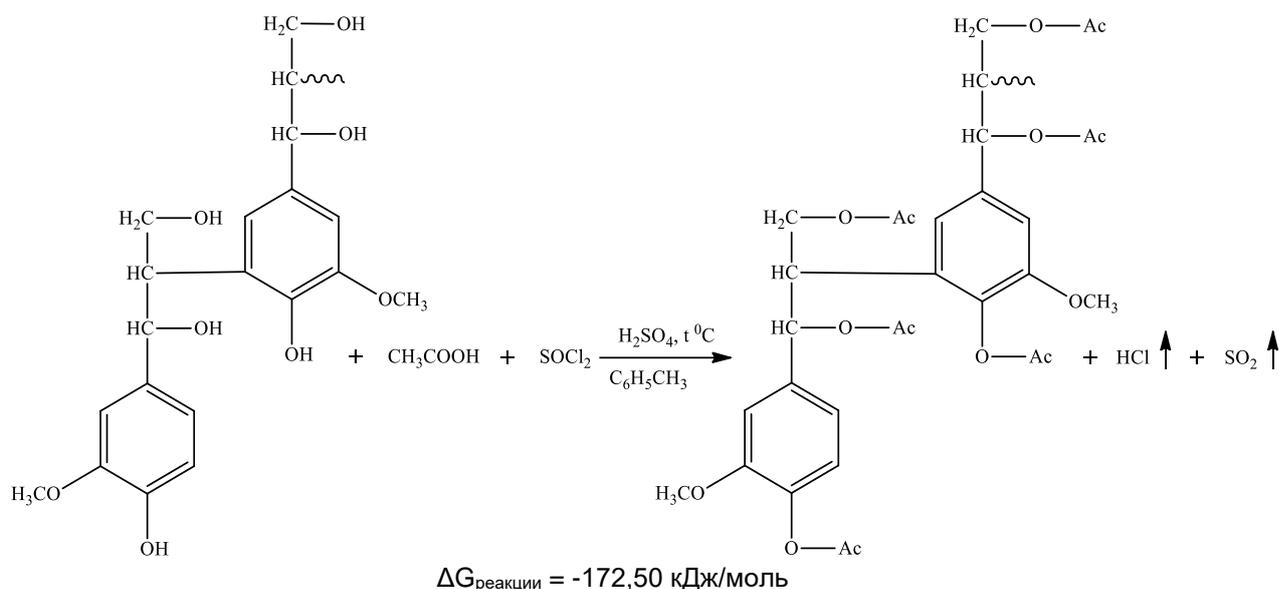


Рисунок 5 – Ацетилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством ковалентной одинарной связи β -5

Figure 5 - Acetylation of a dimeric structure based on HPE formed by a co-valence single bond β -5

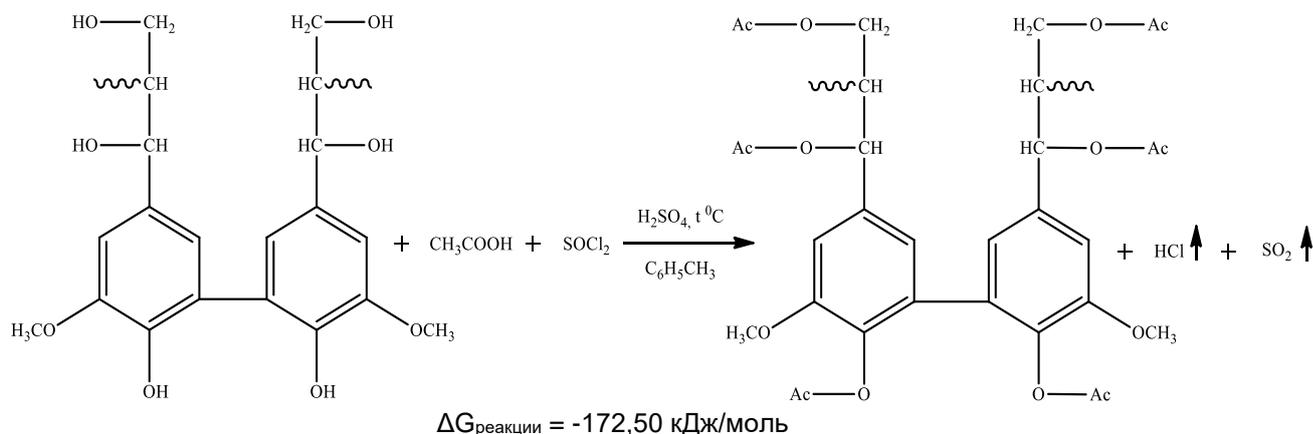


Рисунок 6 – Ацетилирование димерной дифенильной структуры на основе ГПЕ

Figure 6 - Acetylation of dimeric diphenyl structure based on HPE

Исходя из указанных димерных структур, предполагается, что реакция ацетилирования может протекать по следующим направлениям, указанным на рисунках 4–6 (где Ac – ацильный остаток уксусной кислоты CH_3CO).

С помощью квантово-химического расчёта можно определить энергии Гиббса реакции, что указывает на возможность их протекания. В случае если она отрицательная,

процесс может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

Согласно литературным данным [1], преобладающим типом связей в сульфатном лигнине выступают β -O-4, которые являются неустойчивыми. На основании этого нами выдвинуто предположение, что данные структуры подвергаются деструкции в процессе ацилирования в кислой среде по схеме на рисунке 7.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

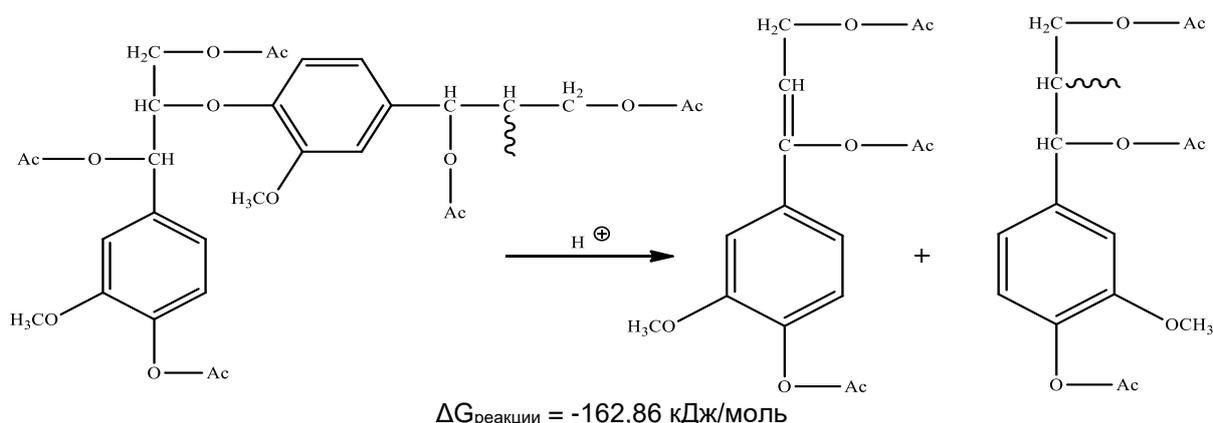


Рисунок 7 – Схематический процесс деструкции ацелированной димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи β -O-4

Figure 7 - Schematic process of destruction of an acetylated dimeric structure based on HPE formed by means of a simple β -O-4 ether bond

На основании расчета установлено, что химическая реакция взаимодействия с образующимся в ходе процесса ацетилхлоридом и димерных структур протекает самопроизвольно при стандартных условиях. Первыми в реакцию ацелирования вступают димерные дифенильные структуры и структуры, образованные посредством ковалентной одинарной связи β -5. Преобладающие в лигнине структуры, образованные связью β -O-4, вероятнее всего подвергаются деструкции в кислой среде по схеме на рисунке 7.

Чтобы подтвердить возможность протекания реакции с рассматриваемой ацилирующей системой на практике было произведено ацелирование фенола, ванилинового и бензилового спиртов (рис. 8), дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-3) (рис. 9), гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-2) (рис. 10). Указанные вещества являются модельными соединениями лигнина.

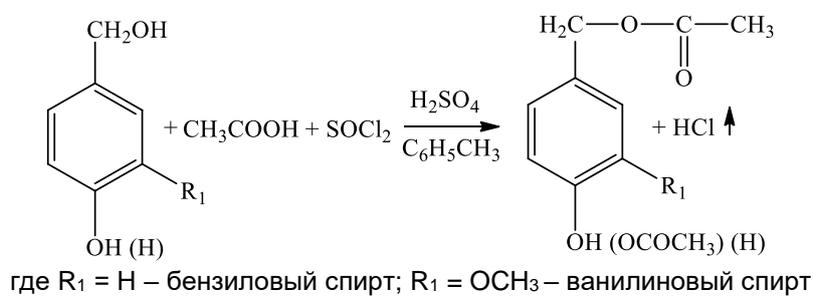


Рисунок 8 – Ацилирование бензилового / ванилинового спирта

Figure 8 - Acylation of benzyl / vanillin alcohol

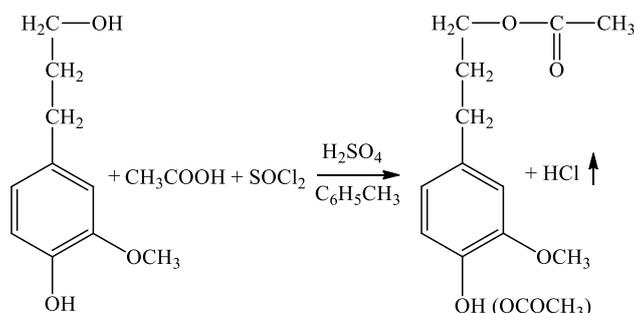


Рисунок 9 – Ацилирование дигидрокониферилового спирта

Figure 9 - Acylation of dihydroconiferyl alcohol

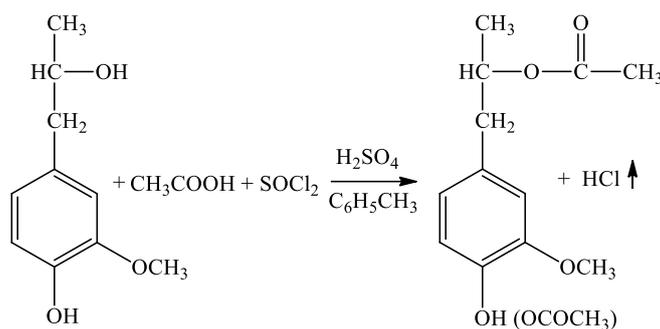


Рисунок 10 – Ацилирование гваяцилпропанола-2

Figure 10 - Acylation of guaiacylpropanol-2

Полученные продукты ацетилирования модельных соединений были изучены методом химического анализа, на основании которого было установлено, что в синтез не вступают все OH-группы, причем степень превращения фенола, имеющего только OH-группу, связанную с бензольным кольцом, гораздо ниже, чем в у бензилового спирта, содержащего в своем составе первичный алифатический гидроксил.

Аналогичная ситуация наблюдается и у других модельных соединений, что позволяет предположить, что в реакцию ацетилирования наиболее активно вступают алифатические первичные и вторичные OH-группы. Поведение фенольных гидроксилы при этом можно охарактеризовать как дробное, поэтому на схемах 8–10 в скобках указано их возможное участие в реакции.

Таблица 1 – Результаты анализа модельных соединений лигнина, ацилированных системой «уксусная кислота – толуол – тионилхлорид – серная кислота» (температура 40 °С, продолжительность 4 ч)

Table 1 - Results of the analysis of model lignin compounds acylated by the system "acetic acid - toluene - thionyl chloride - sulfuric acid" (temperature 40 °С, duration 4 h)

Соединение	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших OH-групп, %	Степень превращения, α
Фенол	20,9	6,9	0,39
Бензиловый спирт	22,5	7,6	0,48
Ванилиновый спирт	41,3	16,5	0,75
Гваяцилпропанол-2 (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-2)	45,8	16,1	0,87
Дигидрокониферильный спирт (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-3)	45,2	15,8	0,85

Анализ ИК-спектров [10] (рис. 11) ацетилированного ванилинового спирта (указан в качестве примера ацетилированного модельного соединения) показал значительное уменьшение интенсивности полос пропускания в области валентных колебаний OH-групп (3600–3000 см⁻¹), а также наблюдается характерная полоса пропускания валентных коле-

баний группы С = О, что свидетельствует о наличии сложноэфирной связи.

При анализе твердофазного ЯМР ¹³С-спектра (рис. 12) ацетилированного ванилинового спирта можно установить пик в области ~180 м.д., что также свидетельствует о наличии сложноэфирной связи (карбонильный атом углерода в сложноэфирной группе) [10].

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

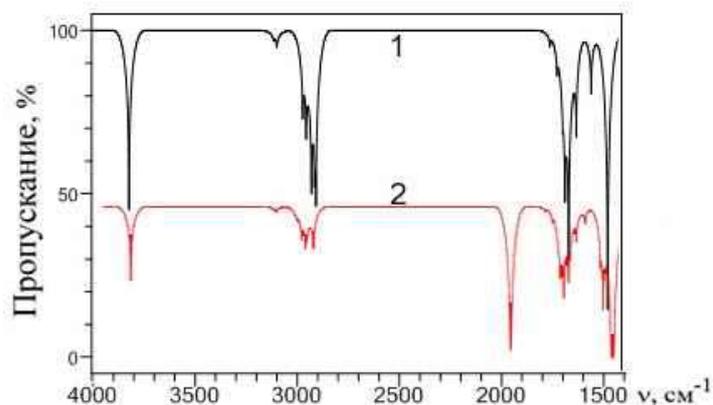


Рисунок 11 – ИК–спектр исходного (1) и ацелированного ванилинового спирта (2)

Figure 11 - IR spectrum of the initial (1) and acetylated vanillin alcohol (2)

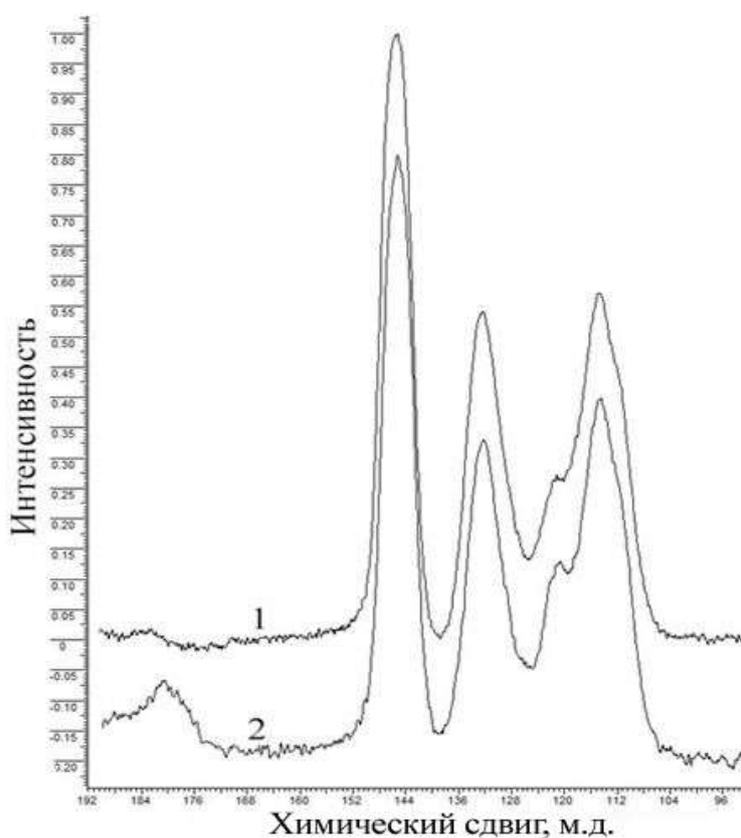


Рисунок 12 – Фрагмент твердофазного ЯМР ¹³C–спектра исходного (1) и ацелированного ванилинового спирта (2)

Figure 12 - Fragment of the solid-phase NMR ¹³C spectrum of the initial (1) and acetylated vanillin alcohol (2)

После успешного проведения реакции ацелирования на модельных соединениях был проведен ряд синтезов с использованием технического сульфатного лигнина, который предварительно очищался от талловых масел методом экстракции спиртобензольной смесью и высушивался до воздушно-сухого состояния.

Сам процесс ацилирования проводился при температурах 30–60 °С для определения оптимальных условий реакции. Полученные продукты сульфатного лигнина высаживались в воду для удаления непрореагировавших реагентов – остатков уксусной кислоты и тионилхлорида,

промывались до нейтральной реакции водой и высушивались.

Продукты ацелированного сульфатного лигнина были исследованы методом хими-

ческого анализа, который позволяет определить полноту протекания реакции по количеству связанной кислоты / прореагировавших ОН-групп (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты химического анализа ацелированных продуктов сульфатного лигнина при различных температурах

Table 2 - Results of chemical analysis of acetylated products of sulfate lignin at various temperatures

Время синтеза, ч	Количество связанной кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
30 °С		
1	22,56	7,58
2	29,42	10,49
3	31,05	11,23
4	28,58	10,11
5	32,30	11,81
6	32,83	12,06
40 °С		
1	21,50	7,17
2	28,90	10,26
3	34,00	9,49
4	27,15	10,07
5	28,50	11,74
6	32,10	12,65
50 °С		
1	22,75	7,66
2	31,31	11,35
3	31,39	11,39
4	30,62	11,03
5	36,40	12,66
6	34,07	13,83
60 °С		
1	37,23	10,87
2	30,28	14,25
3	38,32	14,82
4	38,94	15,16
5	43,00	17,42
6	41,00	16,28

На основании данных анализа можно установить, что повышение температуры и продолжительности синтеза увеличивает количество прореагировавших ОН-групп лигнина вплоть до 60 °С / 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности нецелесообразно, т.к. вероятен процесс вторичного сшивания деградированных единиц. Это отражено в таблице: при 60 °С / 6 часов снижает-

ся количество реагирующих ОН-групп, т.к. свободные гидроксилы могут участвовать в образовании эфирных связей между структурными единицами.

Анализ методами ЯМР ¹³С и ИК-спектроскопии (рис. 12) показали аналогичные модельным соединениям области спектров, что подтверждает строение полученных соединений.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ «ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

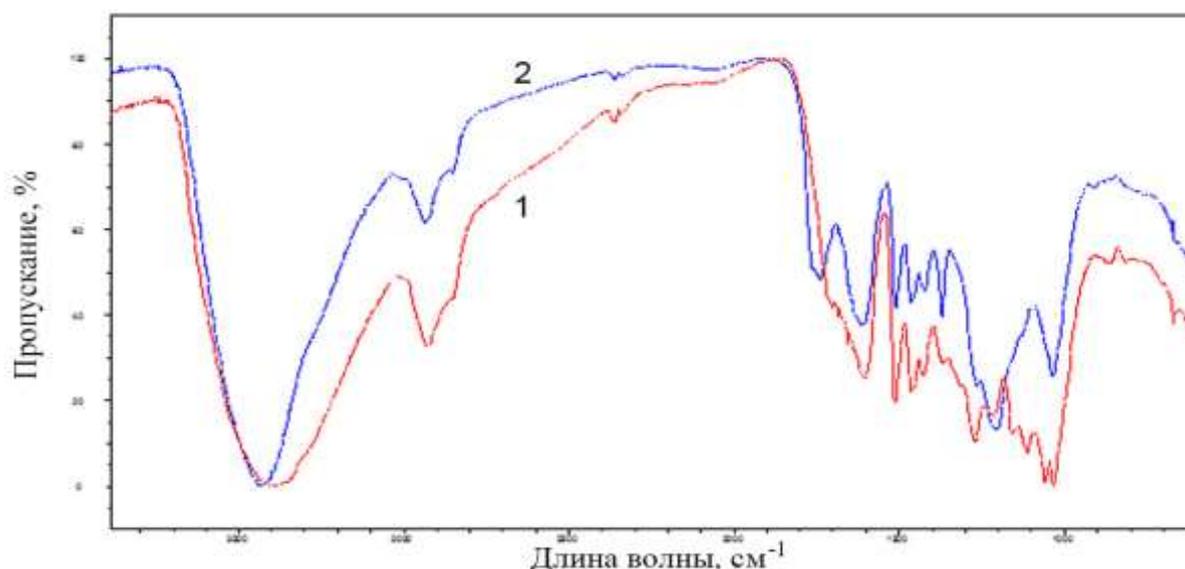


Рисунок 13 – ИК-спектр исходного (1) и ацелированного сульфатного лигнина (2) ($\tau = 6$ ч, $T = 40$ °С)

Figure 13 - IR spectrum of the initial (1) and acetylated sulfate lignin (2) ($\tau = 6$ h, $T = 40$ °С)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы было установлено следующее:

- при помощи расчета методами компьютерной химии подтверждена возможность ацелирования димерных структур при стандартных условиях. Предполагается, что первыми в реакцию вступают димерные дифенильные структуры и структуры, образованные посредством ковалентной одинарной связи β -5. Преобладающие в лигнине структуры, образованные связью β -О-4, подвергаются деструкции;

- получены ацелированные производные модельных соединений лигнина. Их анализ показал, что в реакцию наиболее активно вступают алифатические первичные и вторичные ОН-группы. Поведение фенольных гидроксильных групп можно охарактеризовать как дробное;

- получены ацелированные производные технического сульфатного лигнина. Определены наиболее благоприятные условия проведения процесса: 60 °С / 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности нецелесообразно, т.к. вероятен процесс вторичного сшивания деструктурированных единиц;

- строение всех полученных продуктов подтверждено методами ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарканен, К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. – М. : Лесная промышленность, 1975. – 629 с.

2. Lourenço, A. Compositional variability of lignin in biomass / A. Lourenço, H. Pereira // Lignin – trends and applications. Intech Open. – 2018. – P. 65–98.

3. 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.

4. Problem of Modification of Technical Lignins Using Acylation Method / Andrey V. Protopopov, Danil D. Efyushin, Vadim V. Konshin // Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects // Apple Academic Press. – 2017. – P. 157–179.

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

6. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View / Е.В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.

7. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 370 с.

8. Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/depolymerization-and-activation-of-lignin-current-state-of-knowledge-and-perspectives> (20.09.2022).

9. Закис, Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина / Г.Ф. Закис. – Рига : Зинатне, 1980. – 288 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.

Информация об авторах

Д. Д. Ефрюшин – к.х.н., старший преподаватель кафедры ХТ АлтГТУ;

А. А. Беушев – к.х.н., доцент кафедры ХТ АлтГТУ.

REFERENCES

1. Sarkanen, K.V. & Ludwig, K.H. (1975). Lignins (structure, properties and reactions). M. : Lesn. prom-st. (In Russ).
2. Lourenço, A. & Pereira, H. (2018). Compositional variability of lignin in biomass. Lignin - trends and applications. Intech Open. 65-98.
3. Efyushin, D.D., Konshin, V.V., Protopopov, A.V. & Beushev, A.A. (2015). Modification of technical lignins by carboxylic acids. Chemistry of Natural Compounds. 51(5). 1007-1008. (In Russ).
4. Protopopov, A.V., Efyushin, D.D. & Konshin, V.V. (2017). Problem of Modification of Technical Lignins Using Acylation Method. Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects. Apple Academic Press. 157-179.
5. Schmidt, M.W. [et al.] (1993). PC GAMESS. J. Comput. Chem. (14), 1347-1363.
6. Butyrskaya, E.V. (2011). Computer chemistry: fundamentals of theory and work with Gaussian and Gauss View programs. M.: SOLON-PRESS (In Russ).
7. Nikitin, V.M., Obolenskaya, A.V., Shgolev V.P. (1978). Chemistry of wood and cellulose. M. : Lesn. prom-st. (In Russ).
8. Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives (2022). Retrieved from <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/depolymerization-and-activation-of-lignin-current-state-of-knowledge-and-perspectives>. (In Russ).
9. Zakis, G.F. (1980). Synthesis of model lignin compounds. Riga: Zinatne. (In Russ).
10. Kazitsina, L.A. & Kupletskaya, N.B. (1979). Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry. M. : Publishing House of Moscow University. (In Russ).

Information about the authors

D. D. Efyushin - PhD, senior lecturer of the Department of HT AltSTU;

A. A. Beushev - PhD, Associate Professor of the Department of HT AltSTU.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.