

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ЛИГНИНОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лигнин является крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности. Благодаря своей уникальной структуре, лигнин имеет значительный потенциал для химической переработки в ценные продукты, в том числе для производства химикатов фенольной и ароматической природы [1]. Одним из наиболее актуальных направлений в данной области исследований является целенаправленная химическая модификация лигнина в востребованные химические вещества, функциональные биополимеры [2-3].

Перспективным является синтез сульфатированных и азопроизводных лигнинов. Так, производные крафт-лигнина, содержащие диазобензол, имели зависящее от pH изменение цвета в растворе и светочувствительные свойства, возникающие в результате цис-транс-фотоизомеризации диазобензольной группы [5-6].

В данной работе впервые получен водорастворимый сульфатированный лигнин пихты путем обработки этаноллигнина древесины пихты хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии основного катализатора мочевины. Наибольшее значение содержания серы в полученном продукте сульфатирования этаноллигнина (7,8-8,2 % мас.) достигается в процессе сульфатирования этаноллигнина в диоксане в течение 3,0 часов при температуре 90-100 °C, соотношении этаноллигнин:сульфатирующий комплекс 1:1,5÷2,0 (моль:моль).

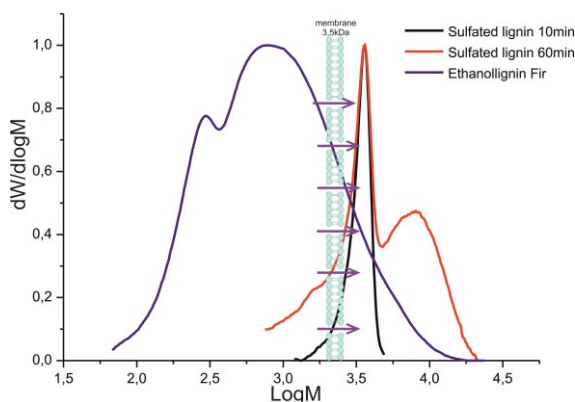


Рис. 1. Кривые ММР этаноллигнина пихты и сульфатированных производных

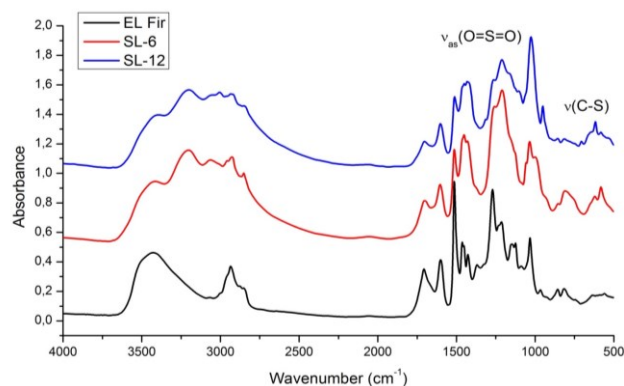


Рис. 2. ИК-спектры этаноллигнина и сульфатированных производных

На основе анализа данных гель-проникающей хроматографии установлены кинетические закономерности сульфатирования лигнинов (рис. 1). Так, повышение молекулярной массы продуктов сульфатирования лигнинов при температуре 80 – 100 °C наблюдается в интервале 0-3 часа. После 4 часов обработки происходит значительное увеличение количества высокомолекулярных продуктов, что отрицательно сказывается на качестве сульфатированного лигнина в целом, так как происходит повышение дисперсности. Состав и строение синтезированных сульфатированных производных этаноллигнина пихты

подтверждено результатами элементного анализа и методами ИК- и двумерной ЯМР-спектроскопии, ГПХ (рис. 1, 2).

Из образцов этаноллигнина пихты и сульфатированного этаноллигнина пихты путем реакций азосочетания с помощью сульфаниловой кислоты и п-нитроанилина синтезированы новые азопроизводные органосольвентных лигнинов пихты.

По данным ИК- и 2D ЯМР-спектроскопии установлено изменение строения в структуре исходных образцов в результате азотирования. В ароматической области HSQC-спектров азотированного этаноллигнина выделены пики, свидетельствующие о том, что N=N присоединение происходит в орто-положение гваяцильного фрагмента ($\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ 8,0-8,4/123-126). По данным ГПХ показано, что в сравнении с исходным этаноллигнином пихты, его азопроизводные имеют более высокую молекулярную массу, вследствие ввода новых функциональных групп в структуру лигнина.

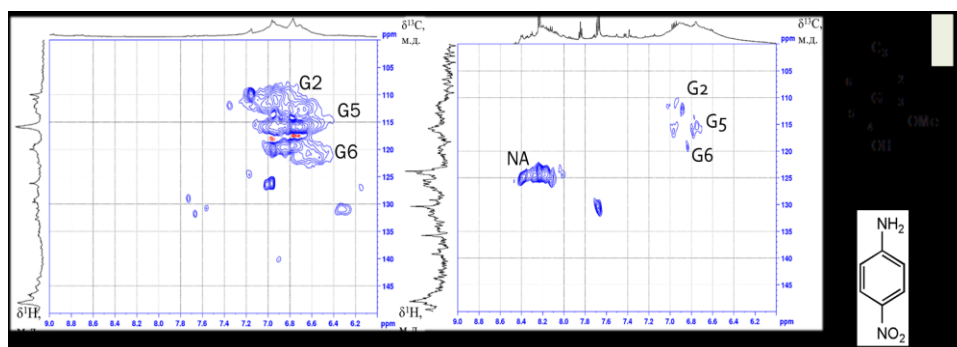


Рис. 3. Ароматическая область 2D ЯМР HSQC-спектров а) исходный этаноллигнин пихты; б) азотированный п-нитроанилином этаноллигнин пихты

Установлено, что для перевода соединений в транс-конфигурацию необходимо облучать растворы светом с длиной волны 470 нм в течении 1 мин, а для получения цис-изомера – 365 нм в течении 1 часа. Для обратной изомеризации необходимо облучать растворы в течении 2 мин при длине волны 470 нм.

Список литературы

1. Azadi P., Inderwildi O. R., Farnood R., King D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review.// *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013. Vol. 21, P. 506–523.
2. Laurichesse, S., Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Progress in Polymer Science.* 2014. Vol. 39. Issue 7. P. 1266-1290
3. Duval, A., Lange, H., Lawoko, M., Crestini, C. Modification of Kraft Lignin to Expose Diazobenzene Groups: Toward pH- and Light-Responsive Biobased Polymers// *Biomacromolecules.* 2015, Vol. 16. N. 9. P. 2979-2989.