

Е.Е.ЕРГОЖИН, Н.Н.ЧОПАБАЕВА, А.Т.ТАСМАГАМБЕТ

АНИОНITY НА ОСНОВЕ ХЛОРАЛКИЛПРОИЗВОДНОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Аминированием хлоралкилпроизводного гидролизного лигнина синтезированы азотсодержащие производные. Установлен состав, физико-химические свойства препаратов и рассчитаны их развернутые эмпирические формулы. Показано, что в реакции с алифатическими полиаминами кроме подвижных атомов хлора участвуют и карбонильные группы лигнина.

Анализ современного состояния и перспектив развития исследований в области синтеза сорбентов на основе технических лигнинов показал значительные успехи, достигнутые в этом направлении /1/. Разработан широкий арсенал новых методов их модификации, позволивших направленно регулировать состав и свойства про-

изводных путем введения в макромолекулу различных функциональных групп или реакционноспособных фрагментов.

Цель данной работы – синтез и изучение новых полифункциональных анионообменников с заранее заданными свойствами на основе гидролизного лигнина (ГЛ).

Таблица 1. Изменение состава и физико-химических свойств анионитов на основе ГЛ в зависимости от природы и массовой доли аминов в реакционной смеси ($T_{\text{амин}} = 80^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{амин}} = 3 \text{ ч}$).

Амин	[Л-ОЭХГ]: [амин], масс.ч.	СОЕ, мг-экв/г, по 0,1н растворам		ПОЕ, мг-экв/г	Элементный состав, %		$V_{\text{уд}}$, мл/г	$\Upsilon, \%$
		HCl	NaCl		$N_{\text{элем}} / N_{\text{типр}}$	Cl		
ПЭИ	1,0:0,50	2,75	0,50	3,25	6,36/4,55	1,93	3,75	180,0
	1,0:1,00	4,97	0,60	5,57	9,47/7,80	0,77	4,50	240,0
	1,0:1,50	6,60	0,80	7,40	12,59/10,36	—	5,25	270,0
	1,0:2,00	6,62	0,75	7,37	12,94/10,32	—	5,25	274,3
ПЭПА	1,0:0,50	2,50	0,40	2,90	5,23/4,06	2,86	3,50	167,5
	1,0:1,00	4,25	0,40	4,65	8,81/6,51	1,18	4,30	227,3
	1,0:1,50	5,20	0,40	5,60	10,21/7,84	—	4,75	248,8
	1,0:2,00	5,30	0,40	5,70	10,39/7,98	—	4,80	252,4
2ВП	1,0:0,50	—	0,61	0,61	1,10/0,85	6,42	1,50	100,8
	1,0:1,00	—	2,25	2,25	4,20/3,15	4,57	2,50	170,0
	1,0:1,50	—	3,28	3,28	6,00/4,59	1,63	3,50	200,0
	1,0:2,00	—	3,35	3,35	6,07/4,69	1,70	3,50	201,7

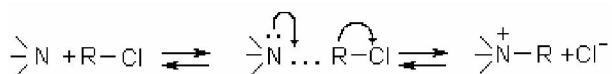
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Иониты получали конденсацией хлорпроизводного ГЛ хлопковой шелухи Шымкентского гидролизного завода полиэтиленнимином (ПЭИ), полиэтиленполиамином (ПЭПА), 2-винилпиридином (2ВП) в различных условиях с последующим отверждением сшитых продуктов в течение 10 ч при 80°C . Хлорлигнин синтезировали обработкой ГЛ олигомером эпихлоргидрина (ОЭХГ) согласно /2/.

Подготовку анионитов к испытаниям и определение физико-химических свойств: статической обменной емкости (СОЕ), полной обменной емкости (ПОЕ), равновесной степени набухания (Υ), удельного объема ($V_{\text{уд}}$) осуществляли по методике /3/. Функциональный состав и структуру соединений устанавливали на основании данных элементного, химического анализов /4/ и ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR» в таблетках с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что амины являются нуклеофильными реагентами и могут взаимодействовать с соединениями, содержащими насыщенный атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, с вытеснением рядом стоящего заместителя /5/:



В этом случае весь процесс осуществляется исключительно за счет подачи электронов с тыльной стороны молекулы, что является классичес-

кой S_N2 реакцией. Она облегчается в тех случаях, когда подход реагента к атому, при котором происходит замещение, стерически не затруднен и взаимодействующий реагент обладает высокой нуклеофильностью, которая зависит от его основности, электроотрицательности и поляризумости. Мерой основности является значение рК. Чем она ниже, тем выше основность. Амины, используемые для модификации хлорсодержащего сополимера Л-ОЭХГ, в порядке возрастания основных свойств можно расположить следующим образом: 2ВП < ПЭПА < ПЭИ. Следует полагать, что их реакционная способность с учетом конформационных и конфигурационных эффектов будет меняться в аналогичном порядке. Результаты аминирования хлоралкилпроизводного ГЛ в зависимости от природы модифицирующего агента и условий процесса подтверждают это предположение (табл. 1,2). При взаимодействии ГЛ-ОЭХГ с алифатическими полиаминами при $80-100^{\circ}\text{C}$ в соотношении 1:1,5 масс.ч. происходит полное замещение галогена на азот. Реакция протекает быстро и практически полностью завершается за 1 час. Это свидетельствует о том, что ПЭИ, ПЭПА обладают большой нуклеофильностью и химические превращения с их участием протекают в кинетической области с исключением влияния внутренних диффузионных процессов.

2ВП является слабым основанием, поэтому в ряду использованных аминов проявляет наименьшую активность. Конверсия хлора ниже, чем при действии ПЭИ и ПЭПА. При его полуторакратном избытке количество непрореагировавше-

Таблица 2. Влияние температуры и продолжительности аминирования хлорпроизводного ГЛ на СОЕ и другие характеристики ионитов ([ГЛ-ОЭХГ]:[амин] = 1:1,5 масс.ч.).

Амин	Условия аминирования		СОЕ, мг-экв/г, по 0,1н растворам		ПОЕ, мг-экв/г	Состав, %				$V_{уд}$, мл/г	Y, %
	T°, C	τ, ч	HCl	NaCl		N _{злем}	N _{злем} *	N _{титр}	Cl	CO/CO*	
ПЭИ	40	3	4,46	0,30	4,76	9,29/8,79	6,66	1,25	4,52/6,14	4,30	225,0
	60	3	5,90	0,50		10,86/9,76	8,96	0,48	3,91/6,24	4,75	257,4
	100	3	6,57	0,80		12,88/11,49	10,32	—	1,35/5,64	5,25	271,2
	80	0,5	6,10	0,4		10,91/9,73	9,10	0,22	2,63/6,36	4,75	265,5
		1,0	6,50	0,6		11,64/10,34	9,94	—	1,68/5,79	5,25	278,0
		1,5	6,60	0,70		12,34/11,12	10,22	—	1,55/5,88	5,25	277,9
	ПЭПА	40	3	3,46		7,25/6,70	5,26	2,00	4,15/6,20	4,00	210,7
ПЭПА	60	3	4,40	0,30	4,70	9,12/8,49	6,58	1,05	3,60/5,90	4,30	230,2
	100	3	5,20	0,40		10,15/8,97	7,84	—	1,20/5,77	4,75	250,9
	80	0,5	4,80	0,40		9,61/8,90	7,28	0,15	2,17/6,10	4,50	242,0
		1,0	5,18	0,40		10,37/9,47	7,81	—	1,49/6,00	4,75	252,0
		1,5	5,22	0,40		10,44/9,56	7,88	—	1,45/5,75	4,75	248,8
	2ВП	40	3	—		1,87	1,87	3,08	2,62	5,63	6,80
	60	3	—	2,18		2,18	3,87	3,05	4,57	6,72	2,50
2ВП	100	3	—	3,35	3,35	5,87	4,69	1,55	6,88	3,50	205,9
	80	0,5	—	2,30		2,30	4,22	3,22	4,33	6,92	2,60
		1,0	—	2,90		2,90	4,91	4,06	3,20	6,85	3,00
		1,5	—	3,30		3,30	6,06	4,62	1,42	6,60	3,50
		2,0	—	3,40		3,40	6,10	4,76	1,35	6,70	3,50
	ПЭИ	40	3	—		—	—	—	—	—	210,5

Примечание: * – содержание азота и CO-групп после обработки 5% HCl.

го галогена снижается до 1,63%. Содержание остаточного Cl в продукте не меняется с увеличением концентрации 2ВП, температуры и продолжительности взаимодействия. Реакция прекращается за 1,5 ч при 80°C и дальнейшее варьирование условий процесса не приводит к увеличению полноты ее протекания. Очевидно, за снижение степени превращения CH_2Cl -групп при обработке полимера 2ВП ответственна не только природа амина, но и пространственные факторы. По-видимому, введенные пиридиновые циклы блокируют соседние хлорметильные группы и препятствуют их замещению.

Полная обменная емкость (ПОЕ) ионитов и их набухаемость варьируются симбатно содержанию азота в их структуре (табл. 1,2). В оптимальных условиях синтеза: массовом соотношении ГЛ-ОЭХГ:амин, равном 1:1,5 масс.ч., температуре 80°C и продолжительности процесса 1–1,5 ч емкости аминолигнинов с группами ПЭИ, ПЭПА и 2ВП составляют 7,1; 5,58; 3,3 мг-экв/г при содержании азота 11,64; 10,37; 6,06% соответственно. Значения $V_{уд}$ модифицированных препаратов сопоставимы с величинами $V_{уд}$ известных синтетических ионитов и находятся в пределах 5,25 – 3,50 мл/г, что указывает на их

приемлемую набухающую способность и механическую прочность.

В ИК-спектрах аминопроизводных ГЛ, содержащих группы ПЭИ и ПЭПА, исчезают полосы поглощения ν_{CH} (1301 см^{-1}), δ_{CH} (1433 см^{-1}) CH_2Cl , а также характеристические частоты $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ галогенпроизводного при 747 см^{-1} . Появление новой полосы при 1653 см^{-1} , соответствующей δ_{NH} , указывает на присутствие в ГЛ первичных и вторичных аминогрупп. Об их высоком содержании в полимерах свидетельствует повышение интенсивности частот C–N-связей при 1272 см^{-1} , снижение интенсивности δ_{OH} и $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ спиртовых и простых эфирных групп при 1200 , 1100 – 1000 см^{-1} , а также повышение разрешенности полос δ_{asCH} в CH_3 , $\text{O}-\text{CH}_3$ (1450 см^{-1}) или CH (1353 см^{-1}). Последнее, по-видимому, связано с наложением поглощения аналогичных групп в аминах (δ_{asCH} CH_3 , CH_2 1458 , 1461 см^{-1} , δ_{sCH} CH_3 , CH 1335 , 1349 см^{-1}).

В спектре лигнопиридина прослеживаются несколько иные изменения в формах и интенсивностях частот прежних и вновь образованных функциональных групп. Так, интенсивности полос δ_{asCH} CH_3 , $\text{O}-\text{CH}_3$, CH_2 -групп (1475 см^{-1}), δ_{CH} при $\text{C}=\text{C}$ -связях ГЛ (940 см^{-1}) возрастают за счет наложения частот $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}}$ пиридинового кольца

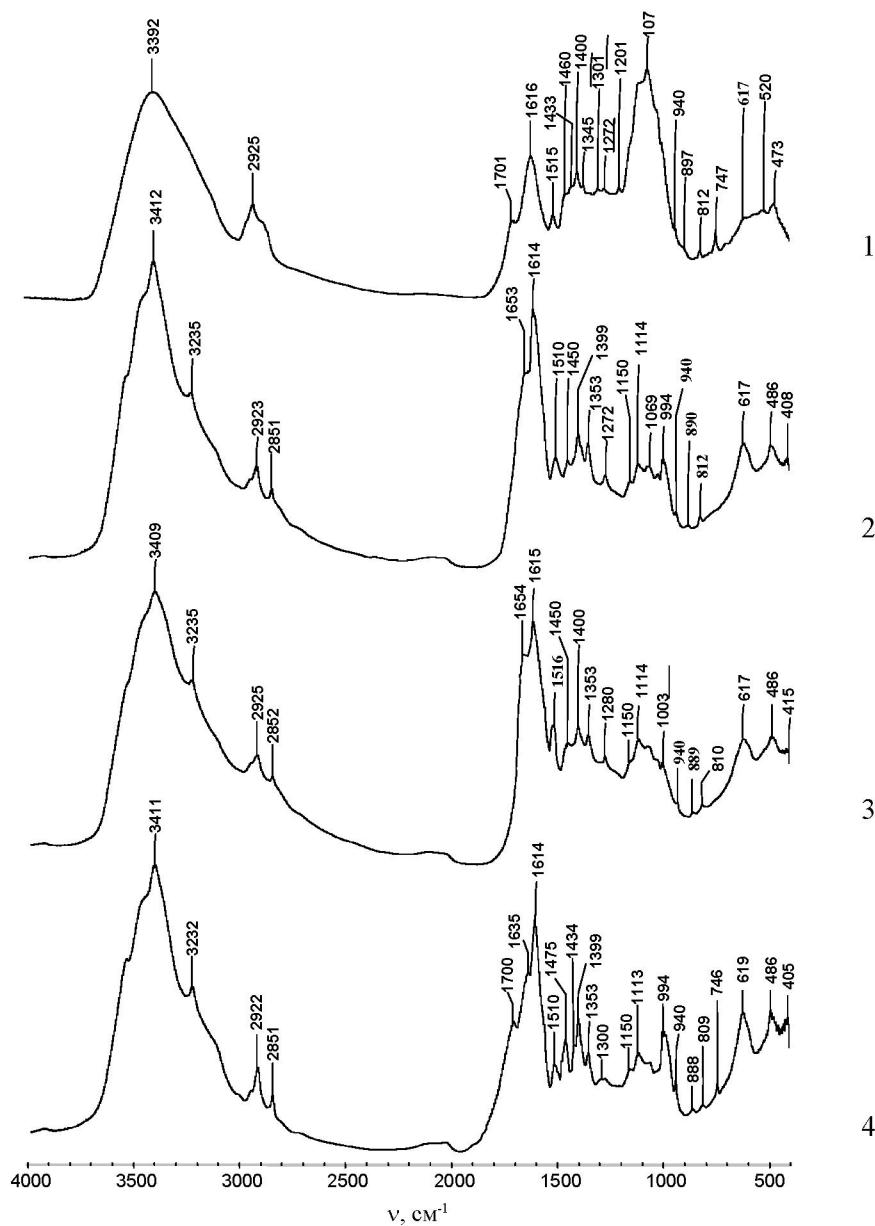


Рис. 1. ИК-спектры ГЛ-ОЭХГ (1) и анионитов на его основе с группами ПЭИ (2), ПЭПА (3), 2ВП (4).

(1472 cm^{-1}) и внеплоскостных $\delta_{\text{CH}_2} > \text{CH}=\text{CH}_2$ -групп 2ВП (929 cm^{-1}). Отчетливыми становятся полосы δ_{CH} ароматических ядер лигнина, замещенных в 1,2,4-положениях (1150 cm^{-1}), и $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, δ_{OH} спиртовых и эфирных группировок (994 cm^{-1}) в результате перекрывания с сильными частотами δ_{CH} кольца (1149, 989 cm^{-1}) и внеплоскостных δ_{CH} олефиновых групп 2ВП (989 cm^{-1}). Ввиду неполного замещения хлора полосы CH_2Cl -групп сохраняются (1434, 746 cm^{-1}). Однако их интенсивности не снижаются, что обусловлено наложением частот скелетных колебаний гетероцикла (746 cm^{-1}) и ножничных колебаний концевой

метиленовой группы при винильной связи 2ВП ($\delta_s \text{CH}_2$ 1434 cm^{-1}). Уширение полосы, соответствующей $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, δ_{OH} C—O—C, C—O—H-групп лигноПиридинов (1280 cm^{-1}) происходит из-за их перекрывания с частотами маятниковых колебаний метиновых групп при C=C-связях 2ВП (ρ_{CH} 1296–1307 cm^{-1}) и w_{CH} CH_2Cl -фрагментов сополимера (1301 cm^{-1}). Наиболее характеристические высокointенсивные полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}}$ (1587, 1564 cm^{-1}), а также частоты, соответствующие кватернизованныму пиридиниевому кольцу (1597 cm^{-1}) сливаются с частотами скелетных колебаний самого ароматического ядра лигнина (1614, 1510 cm^{-1}).

Таблица 3. Состав хлор- и азотсодержащих производных лигнина

Препарат	Элементный состав, %					Функциональный состав, %			Эмпирическая формула
	C	H	O	N	Cl	OCH ₃	OH	CO	
ГЛ-ОЭХГ	54,92	6,71	27,06	1,34	9,97	5,60	3,70	6,90	$\text{C}_9\text{H}_{12,09}\text{O}_{2,14}\text{N}_{0,20}\text{Cl}_{0,58}$ $(\text{OCH}_3)_{0,37}(\text{OH})_{0,45}(\text{O}_{\text{CO}})_{0,51}$
ГЛ-ОЭХГ-ПЭИ	57,89	7,96	22,51	11,64	—	5,46	4,00	1,68	$\text{C}_9\text{H}_{13,89}\text{O}_{1,81}\text{N}_{1,61}(\text{OCH}_3)_{0,34}$ $(\text{OH})_{0,46}(\text{O}_{\text{CO}})_{0,12}$
ГЛ-ОЭХГ-ПЭПА	58,46	7,54	23,63	10,37	—	5,32	4,11	1,49	$\text{C}_9\text{H}_{12,95}\text{O}_{1,94}\text{N}_{1,42}(\text{OCH}_3)_{0,33}$ $(\text{OH})_{0,46}(\text{O}_{\text{CO}})_{0,10}$
ГЛ-ОЭХГ-2ВП	64,15	6,89	21,48	6,06	1,42	5,40	3,80	6,60	$\text{C}_9\text{H}_{10,66}\text{O}_{1,23}\text{N}_{0,75}\text{Cl}_{0,07}$ $(\text{OCH}_3)_{0,30}(\text{OH})_{0,39}(\text{O}_{\text{CO}})_{0,41}$

Колебания винильной группы 2ВП и α -СО ГЛ проявляются в виде совместной полосы с δ_{NH} при 1653 cm^{-1} . Частота β -СО-групп аналогично спектру исходного хлорпроизводного находится при 1701 cm^{-1} .

Отсутствие β -карбонильного поглощения (1700 cm^{-1}) в спектрах лигнинов, аминированных алифатическими полиаминами, указывает на то, что реакция протекает не только по подвижным атомам хлора, но и по другим группам. Анализ результатов определения функционального состава препаратов показывает, что с увеличением температуры реакции количество СО-групп снижается (табл.2), что может являться следствием их расщепления с образованием соединений типа шиффовых оснований, солей иммония или енаминов. Обнаружить полосы адсорбции этих групп в спектре соединений довольно сложно, так как они перекрываются поглощением других групп ГЛ. Имидные группы, например, не имеют характеристических частот поглощения. Согласно /6/, наиболее часто их колебания проявляются в интервале 1690 – 1640 cm^{-1} и в данном случае они маскируются δ_{NH} аминопроизводных при 1653 cm^{-1} . Остаточные количества карбонилов, по-видимому, приходятся на α -кетогруппы (1637 cm^{-1}) и частично хиноидным структурам (1690–1640 cm^{-1}), частоты которых также попадают в область адсорбции NH. Поскольку, хиноны вступают в ряд обычных для кетонов реакций, следует полагать, что они также как и β -СО-группы взаимодействуют с аминами с образованием иминов (1625 cm^{-1}).

Отщепление части введенного азота при обработке образцов разбавленной соляной кислотой и увеличение концентрации СО-групп в обработанных аминолигнинах подтверждает их участие в конденсации с полиаминами с образова-

нием енамидо-, иминогрупп, гидролизующихся в кислой среде до исходных карбонильных и аминосоединений. Незначительная потеря азота, обусловленная отрывом атомов N, включенных в состав указанных групп, по-видимому, является следствием цепочечного строения аминов и поливариантности их присоединения к хлоралкил-производному ГЛ.

На основании элементного и химического анализов для анионитов рассчитаны развернутые эмпирические формулы (табл.3). Сопоставление данных функционального анализа и ИК-спектроскопии позволяет заключить, что благодаря нежестким условиям синтеза модификация хлорсодержащего сополимера лигнина протекает без деструктивных явлений. Количество метоксильных и гидроксильных групп, приходящихся на одну фенилпропановую структурную единицу (ФПСЕ) практически не меняется и составляет 0,34–0,30 и 0,39–0,46 соответственно. В зависимости от природы амина в 100 ФПСЕ входит от 75 (2ВП) до 161 (ПЭИ, ПЭПА) атомов азота, тогда как известные иониты, полученные аминированием лигнина или продуктов его хлорирования или хлорметилирования элементарным хлором или HCl в присутствии формалина содержат от 21 до 56 атомов N и имеют несоизмеримую с количеством N низкую емкость (0,88–3,71 мг-экв/г) /7/, что указывает на большой процент неактивного азота в их структуре. Процесс протекает со значительной потерей метоксильных групп /7/.

Рассчитанные из кривых потенциометрического титрования (рис.2) константы диссоциации функциональных групп (табл.4) аминолигнинов показывают, что производные, содержащие группы алифатических аминов, относятся к типу среднеосновных анионитов, образцы, имеющие в составе группы пиридиниевых оснований, – к

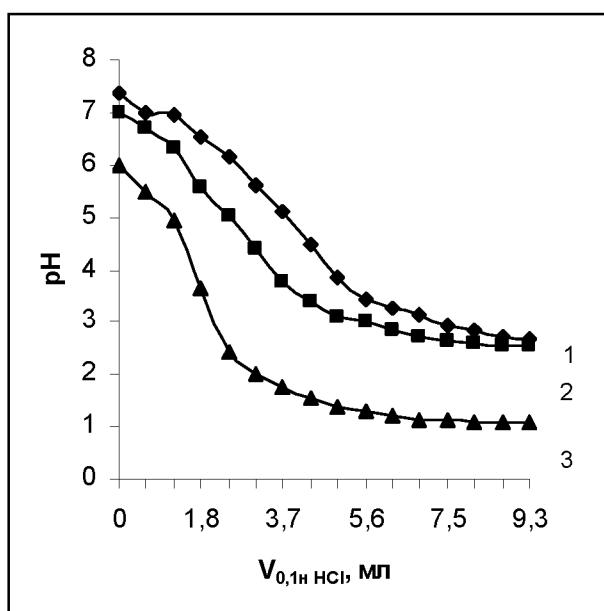


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования анионитов на основе хлорлигнина, аминированного ПЭИ (1), ПЭПА (2), 2ВП (3).

Таблица 4. Основные свойства анионитов на основе ГЛ

Анионит на основе Л-ОЭХГ и аминов	ПЭИ	ПЭПА	2ВП
pK _a	6,20	5,65	2,15
K _m	$6,30 \cdot 10^{-7}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
m	1,22	1,38	0,60

высокоосновным. Значения коэффициента m , учитывавшего межзвеньевое взаимодействие полимерной цепи, наиболее высоки для ионитов на основе Л-ОЭХГ-ПЭИ и Л-ОЭХГ-ПЭПА, что, очевидно, обусловлено большой концентрацией аминогрупп в их составе, полимерной природой аминов, а также гибкостью и подвижностью их макромолекул.

Таким образом, впервые конденсацией хлоралкилпроизводного ГЛ ПЭИ, ПЭПА, 2ВП син-

тезированы аниониты, обладающие высокой ионообменной способностью (3,3–7,3 мг-экв/г). Показано, что в разработанных условиях модификации молекула ГЛ не подвергается деструктивным процессам и реакция протекает не только по атомам хлора, но и β -кетогруппам, и возможно, карбонилам хиноидной природы.

ЛИТЕРАТУРА

- Ергожин Е.Е., Чопабаева Н.Н. Сорбенты на основе технических лигнинов: успехи, проблемы, перспективы // Хим. журн. Казахстана. 2008. №3. С. 5 – 67.
- Ергожин Е.Е., Чопабаева Н.Н., Тасмагамбет А.Т. Алкилирование гидролизного лигнина олигомером 3-хлор-1,2-эпоксипропана // Хим. журн. Казахстана. 2007. Спец. Выпуск. С. 341 – 344.
- Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошико З.Ю., Чупахин О.Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Изд-во Уральского политехн. ин-та, 1966. 149 с.
- Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
- Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.:Мир, 1965. 124 с.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Ин. Лит, 1963. 591 с.
- Яунземс В.Р., Можейко Л.Н., Сергеева В.Н. Азотсодержащие производные лигнина. IV. Ионообменная способность некоторых азотсодержащих производных лигнина // Химия древесины. 1968. №2. С. 115 – 118.

Резюме

Гидролиздік лигниннің хлоралкилтуындысын аминдеу арқылы азотқұрамды туындылары синтезделді. Препараттардың күрамы, физикалық-химиялық қасиеттері және олардың толық эмпирикалық формулалары анықталды. Алифатикалық полиаминдермен әрекеттескенде лигниннің қозғалмалы хлор атомдарынан басқа карбонил топтары қатысадының көрсетілді.

Институт химических наук
им. А.Б.Бектуррова
г. Алматы

Поступила 23.08.2008 г.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н на я кол л е г и я:

доктор химических наук **З. А. Мансуров** (зам. главного редактора),
доктор химических наук **Ж. А. Абилов**,
академик НАН РК **С. М. Адекенов**,
академик НАН РК **В. К. Биншимбаев**,
академик НАН РК **А. М. Газалиев**,
доктор технических наук **У. Ж. Джусипбеков**,
доктор химических наук **К. Д. Досумов**,
академик НАН РК **Е. Е. Ергожин**,
академик НАН РК **Б. А. Жубанов**,
академик НАН РК **З. М. Мулдахметов**,
академик НАН РК **Н. К. Надиров**,
доктор технических наук **М. К. Наурызбаев**,
академик НАН РК **К. Д. Пралиев**,
кандидат химических наук **Д. Х. Чурина** (ответственный секретарь),
академик НАН РК **Е. М. Шайхутдинов**

А д р е с р е д а к ц и и:

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 213, тел. 291-60-42, факс 291-57-22, E-mail:orgcat@nursat.kz

Редакторы *Н. Ф. Федосенко, Ж. М. Нургожина*
Верстка *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 10.10.2008 г.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
5 п. л. Тираж 300. Заказ 37.

*Национальная академия наук РК
050028, Алматы, ул. Шевченко 28, т. 291-27-14*