



ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ЛЕСОХИМИЯ И ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2002. 134 с.

(Труды Коми научного центра УрО Российской АН, No.167)

ISBN 5-89606-118-8.

Представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области химии природных высокомолекулярных соединений растительного происхождения, лесохимии и органического синтеза. Рассмотрены результаты изучения структурной организации одного из основных высокомолекулярных компонентов растительной ткани – лигнина, а также данные по трансформации химической структуры природных низкомолекулярных соединений. Часть работ посвящена получению и исследованию структуры и свойств новых лигноцеллюлозных материалов, обладающих сорбционными свойствами. Проведено изучение состава и свойств компонентов древесной зелени, побочных продуктов переработки растительного сырья, а также рассмотрена возможность получения практически важных веществ из выделенных продуктов с использованием методов органического синтеза. Предназначен для работников научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, специализирующихся в области химической переработки древесины и другого растительного сырья, химиков-органиков, аспирантов.

СОДЕРЖАНИЕ

Д.В.Белых, Л.П.Карманова, Л.В.Спирихин, А.В.Кучин.

Синтез амидных производных хлорина e_6 // ... С. 4-33.

По реакции нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода в положении 9 метилфеофорбида (а) с раскрытием экзоцикла был синтезирован ряд вторичных и третичных амидов хлорина e_6 . Методами ЯМР и ВЭЖХ показано, что третичные 6-амиды-7,9-диметиловые эфиры хлорина e_6 в растворе существуют в виде двух изомеров. Существование двух изомеров в случае вторичных амидов не наблюдается. Установлено, что при получении амидных производных хлорина e_6 , наряду с процессом нуклеофильного раскрытия экзоцикла, происходит обратимая изомеризация метилфеофорбида (а) в метилфеофорбид (а'). Показано, что реакционная способность метилфеофорбида (а) и метилфеофорбида (а') в реакции нуклеофильного раскрытия экзоцикла Е аминами практически одинакова.

Л.А.Кувшинова, В.А.Демин.

Отбелка лигноцеллюлозного порошкового материала // ... С. 34-38.

Изучено влияние последовательных стадий обработок лигноцеллюлозного порошкового материала щелочью, пероксидом водорода, диоксидом хлора на белизну и выход беленого продукта. Исследовано влияние концентрации массы при отбелке пероксидом водорода со стабилизатором и без него (оптимальная концентрация массы составила 30%), и влияние расхода щелочи на свойства лигноцеллюлозного порошкового материала. Выявлена наиболее эффективная схема отбелки для лигноцеллюлозного порошка из хвойных пород древесины.

Д.В.Кузьмин, М.Ф.Меркулова, О.В.Броварова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов.

Мхи и лишайники как сырье для получения сорбционных материалов // ... С. 39-44.

Приводятся данные по компонентному составу мха рода *Sphagnum* и лишайника *Cladonia alpestris* и значения удельной поверхности препаратов на их основе. Сделан вывод о том, что мхи и лишайники представляют собой перспективный сырьевой источник для получения сорбционных материалов. Благодаря экологической чистоте сорбенты из мхов и лишайников могут найти применение в пищевой промышленности, фармакологии, ветеринарии.

О.М.Лезина, С.А.Рубцова.

Окисление диэтил- и дибутилсульфидов диоксидом хлора // ... С. 45-53.

Представлены результаты окисления диэтил- и дибутил-сульфидов диоксидом хлора. Показано влияние соотношения реагирующих веществ, растворителя, температуры и способа подачи реагента на ход реакции.

И.В.Логинова, С.А.Рубцова.

Синтез и окисление кетосульфидов // ... С. 54-60.

Взаимодействием метилизобутолкетона, циклогексанона и ацетофенона с бензилмеркаптаноми формальдегидом в присутствии щелочи получены 3-бензилтиометил-4-метил-2-пентанон, 2-бензилтиометилциклогексанон, α, α -бис-(бензилтиометил)-ацетофенон. Полученные кетосульфиды окислены диоксидом хлора до соответствующих сульфоксидов.

А.В.Попов, С.А.Рубцова.

Окисление насыщенных спиртов диоксидом хлора // ... С. 61-38.

Изучены реакции окисления диоксидом хлора насыщенных спиртов в полярных органических растворителях (пиридин, уксусная кислота, ацетон). Установлена прямая зависимость конверсии субстрата от полярности растворителя.

М.Ф.Меркулова, Л.И.Данилова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов.

Характеристика лигнина травянистых растений семейства злаковых // ... С. 67-71.

Определен компонентный состав растительной ткани соломы ржи, овса и пшеницы. Отработаны методики селективного извлечения лигнина и целлюлозы из растений. Приводится элементный состав выделенных диоксанлигнинов. Результаты количественного анализа ИК-спектров позволили сделать вывод о композиционной однородности исследуемых лигнинов. Экспериментальные данные говорят о том, что лигнины, выделенные из растительной ткани соломы травянистых растений ржи, пшеницы и овса, мало отличаются друг от друга.

М.В.Сазонов, О.Н.Плоскова, В.А.Демин.

Получение целлюлозных порошковых материалов из отходов переработки древесной зелени пихты // ... С. 72-77.

Проведена двухступенчатая обработка отходов щелочной экстракции древесной зелени пихты, включающая в себя окислительную делигнификацию раствором пероксиуксусной кислоты и щелочную экстракцию окисленных продуктов. Выявлены оптимальные условия обработки, позволяющие уменьшить содержание лигнина с 33,1 до 12,6-11,8 %. Определено значение удельной поверхности полученных образцов лигноцеллюлозных материалов.

Е.Г.Смыкова, В.А.Демин.

Получение порошковых целлюлоз // ... С. 78-83.

Исследована отбелка лигноцеллюлозного порошка на основе лиственной сульфатной целлюлозы. Проведено сравнение результатов обработок двумя последовательными стадиями в кислой среде (гидролиз H_2SO_4 – отбелка диоксидом хлора) и тремя стадиями – с промежуточной щелочной экстракцией (гидролиз H_2SO_4 – щелочная экстракция – отбелка диоксидом хлора). Разработана новая схема получения порошковой целлюлозы путем гидролитической деструкции лиственной сульфатной целлюлозы и последующей отбелки лигноцеллюлозного материала.

Е.В.Удуратина, В.А.Демин.

Влияние температуры на кинетику делигнификации сульфатной целлюлозы в системе "диоксан-вода-HCl" // ... С. 84-88.

Проведено изучение процесса сольволитической делигнификации сульфатной (лиственной и хвойной) целлюлозы в системе "диоксан-вода-HCl". Исследовано влияние температуры обработки на кинетику делигнификации целлюлозы в этой системе растворителей. Показано, что повышение температуры интенсифицирует процесс делигнификации: скорость и глубина ее возрастают. Рассчитаны кинетические параметры процесса делигнификации: константы скорости, эффективная энергия активации (26 кДж/моль – для лиственной и 51 кДж/моль – для хвойной).

Е.В.Удуратина, В.А.Демин.

Сольволитическая активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы в среде "этанол-вода-HCl" при отбелке пероксидом водорода // ... С. 89-94.

Приведены результаты исследования влияния концентрации кислотного катализатора (HCl) при этанолизе остаточного лигнина лиственной сульфатной целлюлозы на делигнификацию ее пероксидом водорода. Показано, что процесс этанолиза остаточного лигнина сульфатной целлюлозы может вызвать как активацию лигнина, так и его пассивацию, в зависимости от количества кислоты в системе. Исследованы кинетика делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в системе "этанол-вода-HCl" и кинетика растворения лигнина при последующей обработке целлюлозы пероксидом водорода.

С.В.Фролова, В.А.Демин.

Электроповерхностные характеристики порошковой целлюлозы, полученной в результате деструкции под действием кислот Льюиса // ... С. 95-101.

По данным потенциометрического титрования рассчитан полный поверхностный заряд образцов порошковых целлюлоз, полученных в результате каталитической деструкции лиственной белой целлюлозы с использованием кислот Льюиса в безводных средах при обработке 30 мин. Исследовано влияние деструктирующей среды на величину полного поверхностного заряда образцов и смещение точки нулевого заряда. На примере системы 0,1% $TiCl_4$ в среде C_6H_{14} показано, что процесс деструкции целлюлозы сопровождается увеличением количества карбоксильных групп, обеспечивающих увеличение абсолютного значения отрицательного заряда поверхности порошков. Также показано, что с увеличением времени обработки образцов возрастает значение их полного поверхностного заряда.

И.Ю.Чукичева, А.В.Кучин, Л.В.Спирихин, О.Я.Борбулевич.

Алкилирование фенолов терпеновыми углеводородами // ... С. 102-116.

Исследованы перегруппировка фенилизоборнилового эфира и алкилирование фенолов монотерпенами в присутствии различных катализаторов. Установлено, что селективным катализатором для этих реакций является фенолят алюминия.

И.Н.Шамшина, А.П.Карманов.

Вязкость и температурное поведение макромолекул гваяцилсирингильных лигнинов в диметилформамиде // ... С. 117-120.

Проведено исследование температурной зависимости характеристической вязкости образцов лигнина гваяцилсирингильного типа, выделенных из древесины лиственных пород. Показано, что с повышением температуры характеристическая вязкость снижается, что указывает на уменьшение гидродинамического радиуса макромолекул. Определены значения констант Хаггинса и установлено, что с повышением температуры наблюдается тенденция к повышению их значений.

Т.П.Щербакова, В.А.Демин.

Кинетическое поведение остаточного лигнина сульфатной хвойной целлюлозы в процессах отбелки пероксидом водорода // ... С. 121-128.

Исследовано кинетическое поведение остаточного лигнина сульфатной хвойной целлюлозы под действием стабилизированного пероксида водорода. Для описания кинетики реакции делигнификации были применены топохимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева и уравнение первого порядка. Установлено, что процесс делигнификации сульфатной целлюлозы можно описать, по крайней мере, двумя четко выраженными стадиями. Показано, что повышение температуры способствует интенсификации и углублению процесса.