

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТИОНИЛХЛОРИДА

М.М. Чемерис, В.В. Коньшин, А.В. Протопопов

Исследована кинетика ацилирования древесины осины салициловой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Сделана оценка энергии активации и определены некоторые закономерности реакции ацилирования.

ВВЕДЕНИЕ

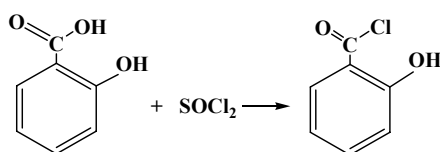
Сложные эфиры целлюлозы с оксикислотами используются в качестве наполнителей и связующих материалов для придания ряда ценных свойств в строительных смесях и плитных материалах, а также представляют большой практический интерес с точки зрения создания биологически активных веществ пролонгированного действия [1-2]. Для получения заключения о механизме протекания реакции необходимо знание кинетических закономерностей. В связи с этим представляет интерес исследование кинетики реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала салициловой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

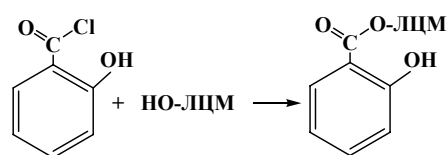
Ранее авторами [3] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими аминокислотами при ацилировании лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) *п*-аминобензойной кислотой. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики ацилирования древесины осины салициловой кислотой (СК) в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) и тионилхлорида (ТХ).

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Синтез можно представить следующей схемой:

– добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



– образовавшийся хлорангидрид СК впоследствии взаимодействует с ЛЦМ:



Полученный продукт высаживали в воду и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным содержания связанной СК, определяемого методом потенциометрического титрования, была рассчитана степень замещения. Содержание связанной СК вычисляли по формуле:

$$x = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}) \cdot \mathcal{E}_{\text{СК}}}{10 \cdot m},$$

где x – содержание связанной СК, % N_{NaOH} – нормальность раствора NaOH, V_{NaOH} – объем раствора NaOH, V_{HCl} – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, N_{HCl} – нормальность соляной кислоты, $\mathcal{E}_{\text{СК}}$ – эквивалентная масса СК, m – масса навески.

По данным содержания связанной СК рассчитана степень замещения сложного эфира целлюлозы по следующей формуле:

$$CЗ = \frac{СК \cdot 162}{M(СК) \cdot 100 - (M(СК) - 18) \cdot СК}$$

где СК – содержание связанной СК в полученном продукте, в %; 162 – молярная масса глюкопиранозного звена в цепи; $M(СК)$ – молярная масса СК;

Данные расчетов представлены в таблице 1.

По данным степени замещения полученных эфиров целлюлозы проведены расчеты кинетических закономерностей реакции ацилирования. Ацилирование древесины протекает в гетерогенной среде, поэтому обработ-

ку полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [4]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K,$$

где α – степень превращения; τ – время проведения синтеза.

Данные по степени превращения и $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ представлены в таблице 2.

По полученным данным построены кинетические кривые и определен логарифм константы скорости реакции.

Таблица 1

Содержание связанной СК в сложных эфирах целлюлозы (в % по отношению к целлюлозе) / степень замещения)

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	22,5 / 0,33	42,6 / 0,79	61,7 / 1,56	71,7 / 2,24
2	24,8 / 0,37	53,5 / 1,17	65,5 / 1,79	75,0 / 2,53
3	29,0 / 0,46	49,3 / 1,01	67,8 / 1,94	77,1 / 2,75
5	33,3 / 0,55	63,1 / 1,64	75,7 / 2,60	78,2 / 2,87

Таблица 2

Время проведения синтеза (ч)	Степень превращения α / $\ln[-\ln(1-\alpha)]$			
	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,100/-2,25	0,263/-1,19	0,520/-0,31	0,747/0,32
2	0,123/-2,03	0,390/-0,70	0,597/-0,30	0,843/0,62
3	0,153/-1,80	0,337/-0,89	0,647/0,04	0,917/0,91
5	0,183/-1,60	0,547/-0,23	0,867/0,70	0,957/1,15

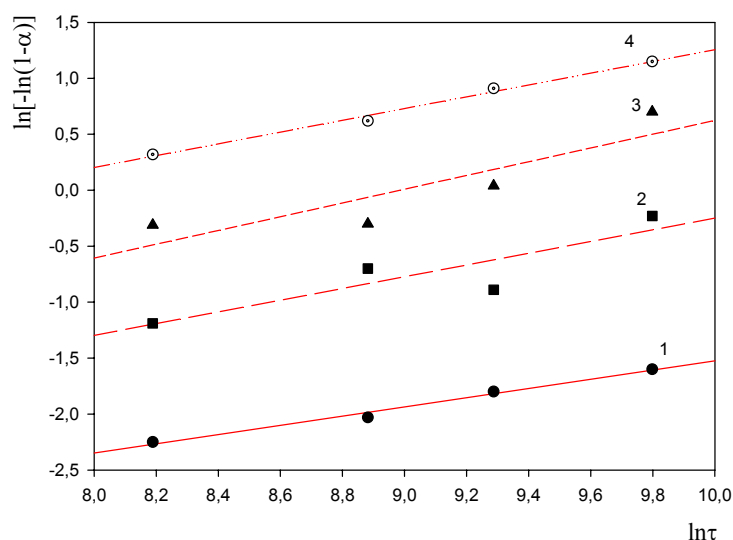


Рисунок 1 – Кинетические зависимости реакции ацилирования древесины салициловой кислотой при различных температурах: 1 – 25 °C; 2 – 35 °C; 3 – 45 °C; 4 – 55 °C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По найденным значениям констант реакции определена энергия активации с применением уравнения Аррениуса. Значение

энергии активации составляет 186,85 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о протекании реакции ацилирования в кинетической области. Следовательно

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТИОНИЛХЛОРИДА

но, надмолекулярная структура древесины и скорость ее разрушения не влияют на общую скорость реакции, которая, следовательно, зависит от скорости химической реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиценко Я., Печеный Б. Возможности применения сложных эфиров целлюлозы в сухих строительных смесях // Материалы VIII региональной конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Том первый. Естественные

и точные науки. Технические и прикладные науки. Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – 212 с.

2. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Владимир: ОАО НПО ПОЛИМЕРСИНТЕЗ, 2002. – 107 с.

3. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Ацилирование древесины осины и целлюлозы п-аминобензойной кислотой в трифторуксусной кислоте и тионилхлориде // Журнал прикладной химии. – С.-П.: Наука РАН, 2005. т. 78, вып. 10. – С. 1748-1749.

4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. – 220 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ СМЕСЬЮ «АЛИФАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА»

В.В. Коньшин, А.А. Беушев, Н.А. Чемерис, В.Д. Филимонов

Методом ИК-спектроскопии и с помощью квантово-химических расчетов рассмотрены некоторые закономерности механизма ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью: «алифатическая аминокислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота».

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами исследован механизм взаимодействия целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) со смесью: «карбоновая кислота – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)» [1]. Для изучения применимости механизма к алифатическим аминокислотам было проведено исследование методами квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии ацилирующей смеси: «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модели, описывающей процесс ацилирования ЛЦМ, исследована реакция взаимодействия метанола с аминокислотами в присутствии ТХ в среде ТФУК. Для анализа данной реакции был выбран неэмпирический метод Density Functional Theory (DFT) B3LYP/6-311G* [2], расчет проводился с использованием программы Gaussian-98.

Для подтверждения полученных данных было проведено исследование механизма реакции с применением ИК-спектроскопии. Спектры были сняты в растворе методом

раздавленной капли [3] с компенсацией ТФУК в интервале 1900-1600 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов веществ, участвующих в реакции метанола с аминокислотами в присутствии ТХ в среде ТФУК в газовой фазе представлены в таблицах 1 и 2.

Согласно проведенным расчетам термодинамически наиболее вероятным в газовой фазе оказывается маршрут реакции ацилирования через хлорангидрид аминокислоты.

Методом B3LYP/6-311G* в рамках модели поляризуемого диэлектрика (Polarizable Continuum Method, PCM, модель Томази) проведено вычисление сольватационных характеристик компонентов реакций в ацетонитриле, наиболее близком из доступных методу растворителей (таблица 3).

На основании полученных данных вычислены термодинамические характеристики соответствующих реакций в растворе ацетонитрила (таблица 4).