

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ α -ОКСИКИСЛОТ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2. Коньшин В.В., Беушев А.А., Шабалин В.Г., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование реакции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. - № 4. – С. 92-98.
3. Мусько Н.П., Чемерис М.М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. АлтГТУ им.И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004., с. 36.
4. Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Зеваков А.Г. Определение содержания связанных карбоновых кислот в сложных смешанных эфирах целлюлозы. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 9. – С. 1542-1544.
5. Краткая химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: «Советская энциклопедия», 1964., т. 3., с. 1112.

АЦИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТИОНИЛХЛОРИДА

А.В. Протопопов, М.М. Чемерис

Исследован процесс ацилирования древесины осины 5-аминосалициловой 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 5-аминосалициловой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида.

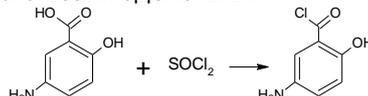
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) *p*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики ацилирования древесины осины 5-аминосалициловой кислотой (АСК) в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) и тионилхлорида (ТХ).

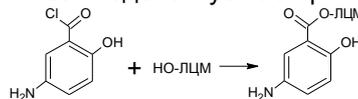
Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд

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 осаждали 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:

$$x = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{10 \cdot m} \cdot \xi_{\text{СК}},$$

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,

$\text{Э}_{\text{С.К.}}$ - 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 обработке полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [5]:

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

где α – степень превращения;

τ – время проведения синтеза.

Таблица 1

Степень замещения полученных сложных эфиров целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,65	0,52	0,51	0,40
2	0,80	0,54	0,51	0,43
3	0,83	0,69	0,52	0,45
5	0,89	0,76	0,65	0,54

По полученным данным построены кинетические кривые и определены логарифмы констант скорости реакции. По найденным значениям констант реакции определена энергия активации с применением уравнения Аррениуса. Значение энергии активации составляет 33,85 кДж/моль. С применением уравнения Эйринга рассчитана энтропия активации, которая составляет -95,66 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о протекании реакции ацилирования в кинетической области. Следовательно надмолеку-

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

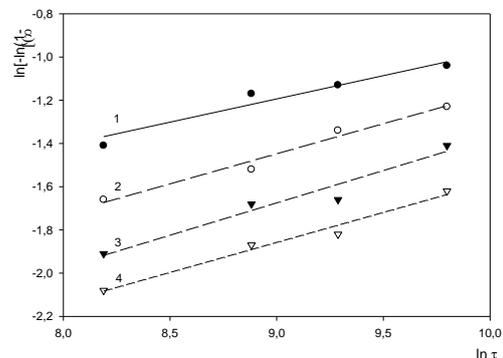


Рисунок. Кинетические закономерности реакции ацилирования ЛЦМ 5-аминосалициловой кислотой при: 1) 25°C; 2) 35°C; 3) 45°C; 4) 55°C

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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., Минский К.С. и др. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Владимир: ОАО НПО ПОЛИМЕРСИНТЕЗ, 2002. 107 с.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Ацилирование древесины осины и целлюлозы п-аминобензойной кислотой в трифторуксусной кислоте и тионилхлориде // Журнал прикладной химии. – С.-Петербург: Изд-во «Наука» РАН, 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.
4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
6. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.