

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

А.В. Протопопов, М.М. Чемерис, В.В. Коньшин, Н.Г. Крылова

Исследован процесс ацилирования древесины осины бензойной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины бензойной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры реакции ацилирования и энергия активации процесса.

ВВЕДЕНИЕ

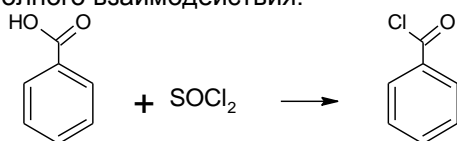
Наиболее значимый в настоящее время представитель сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами – это бензоат целлюлозы, обладающий многими ценными качествами делающими его значимым искусственным полимером, нашедшим широкое практическое применение [1, 2]. Бензоаты целлюлозы неоднократно синтезировались по различным методикам непосредственно из целлюлозы и представляло интерес получения бензоатов целлюлозы непосредственно из ЛЦМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

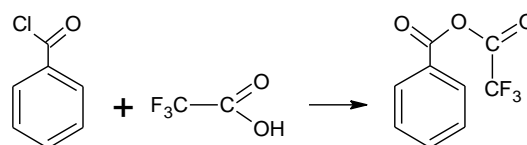
Ранее авторами [3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) *p*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой (БК) в присутствии 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:

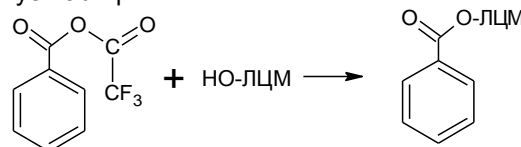
- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



- образовавшийся бензоилхлорид впоследствии взаимодействует с ТФУК:



- полученный смешанный ангидрид бензойной и трифторуксусной кислот взаимодействует с ЛЦМ



Полученный продукт осаждали в этанол и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

$$x = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Б.К.}}}{10 \cdot m}$$

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

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

$$C3 = \frac{\text{БК} \cdot 162}{M(\text{БК}) \cdot 100 - (M(\text{БК}) - 18) \cdot \text{БК}}$$

где БК – содержание связанной БК в полученном продукте, в %; 162 – молярная масса глюкопиранозного звена в цепи; $M(\text{БК})$ – молярная масса БК;

Данные расчетов представлены в таблице 1.

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

Таблица 1
Степень замещения полученных бензоатов целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,20	0,35	0,39	0,53
2	0,39	0,44	0,58	0,78
3	0,45	0,54	0,76	0,83
5	0,58	0,74	0,94	1,01

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

По полученным данным построены кинетические кривые и определены логарифмы констант скорости реакции (рисунок 1). По уравнению Эйринга построена температурная зависимость (рисунок 2) для реакции ацилирования. По данной зависимости определены термодинамические параметры реакции ацилирования ЛЦМ и рассчитана энергия активации процесса.

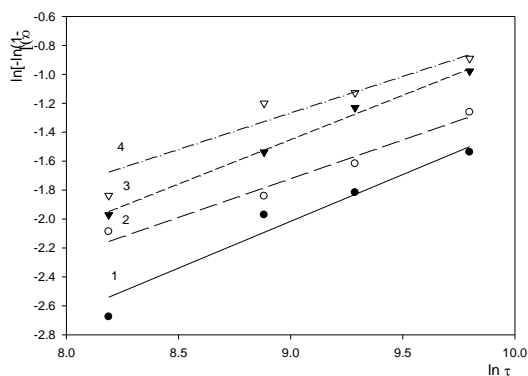


Рисунок 1. Кинетические закономерности реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой при: 1) 25⁰С; 2) 35⁰С; 3) 45⁰С; 4) 55⁰С

Анализ ацилированных ЛЦМ методом ИК – спектроскопии (рисунки 3, 4) показал наличие полос поглощения в области 3600-3400 см⁻¹ характерных для полос поглощения валентных колебаний ОН-групп.

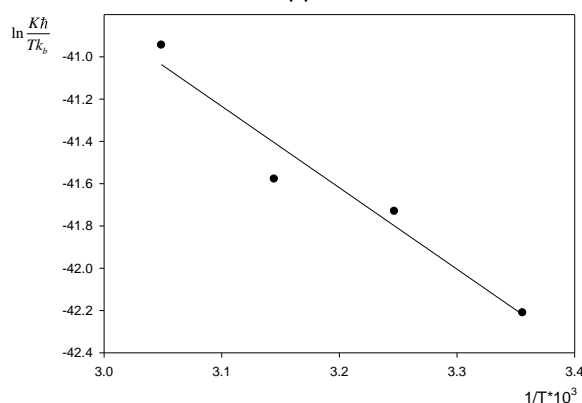


Рисунок 2. Зависимость константы скорости реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой от температуры

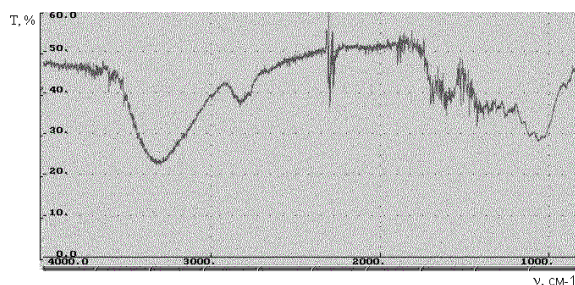


Рисунок 3. ИК-спектр сложного эфира целлюлозы с бензойной кислотой, полученного при температуре 25⁰С в течении 1 часа

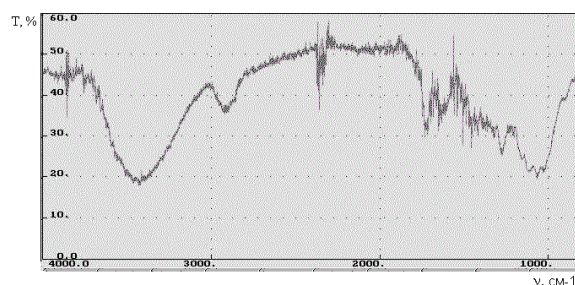


Рисунок 4. ИК-спектр сложного эфира целлюлозы с бензойной кислотой, полученного при температуре 55⁰С в течении 5 часа

При увеличении температуры синтеза происходит смещение полосы поглощения в область 3400 см⁻¹ и увеличение интенсивности полос поглощения в области 2900 см⁻¹, характерных для колебаний С–Н связи в ароматическом кольце. Полоса поглощения в области 1730 - 1750 см⁻¹, характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, увеличивает свою интенсивность с увеличением времени синтеза. Присутствие полос поглощения в областях 1610 – 1450 см⁻¹, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием

структурных единиц остаточного лигнина и введенной кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены однозамещенные бензоаты целлюлозы при температуре синтеза 55⁰С и продолжительности 5 часов. Выявлена зависимость увеличения степени замещения с ростом температуры и продолжительности реакции ацилирования, исходя из этого можно предположить возможность получения более высокозамещенных бензоатов целлюлозы при увеличении продолжительности реакции. Значения термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H^\ddagger=32.04$ кДж/моль, энтропии активации $\Delta S^\ddagger=-243,51$ Дж/(мольК) (коэффициент корреляции 0,97). По найденным параметрам рассчитана энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой, которая составила 108,25 кДж/(мольК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С.

47

2. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер 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 // Журнал прикладной химии. – 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. – 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Н. Ермоленко, Н.А. Чемерис, Л.В. Киреева

Осуществлен процесс взаимодействия предгидролизованной древесины осины (лигноцеллюлозного материала) с ϵ -аминокапроновой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Проведено исследование кинетических закономерностей этой реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -АКК) (например, с глицерином) широко применяется в качестве компонента мазей для смягчения кожи, а также замедляет распад лекарственной субстанции. Кроме биологических аспектов применения некоторые соединения ϵ -АКК (в частности, полифторалкиловые сложные эфиры) могут использовать-

ся как модификаторы поли- ϵ -капроамида, применяемого в производстве литевых композиций, текстильной и кордной нитей, шовного хирургического материала [1]. В связи с этим, актуальной задачей является разработка методов целенаправленного синтеза сложных эфиров ϵ -АКК с различными гидроксилсодержащими соединениями.