

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА m-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТИОНИЛХЛОРИДА

А.В. Протопопов, М.В. Клевцова

Исследован процесс ацилирования древесины осины m-оксибензойной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины m-оксибензойной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования и общая энергия активации процесса.

ВВЕДЕНИЕ

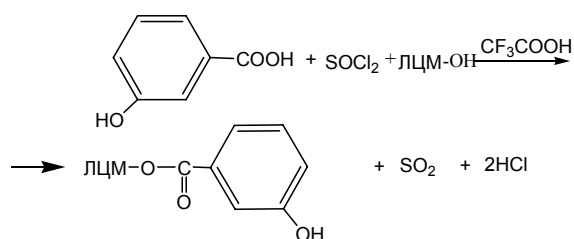
Несмотря на большое разнообразие полимерных материалов, сложные эфиры целлюлозы до настоящего момента не потеряли своего значения. Это обусловлено рядом факторов. В первую очередь это возможность возобновляемости древесного сырья. Также важное значение имеет приобретение ряда ценных свойств при введении в состав целлюлозы ацильных групп, таких как растворимость в большом количестве органических растворителей, гидрофобность, окрашиваемость, повышенной термостойкостью, устойчивостью к окислению, действию светопогоды и радиации.

В настоящее время одним из приоритетных направлений в научно-исследовательской и производственной технологии, является разработка новых методов переработки лесных ресурсов. Одной из таких методик является этерификация активных компонентов древесины системой "тионилхлорид – m-оксибензойная кислота (m-ОБК) - трифторуксусная кислота (ТФУК)".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве неводного растворителя целлюлозы в настоящее время большое значение приобретает ТФУК. Основным достоинством ТФУК является то, что она в процессе ацилирования целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья может использоваться как активирующий агент [1-3], катализатор [2, 3] и реакционная среда.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Ниже представлена схема реакции.



Полученный продукт осаждали в этанол и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание связанной m-ОБК методом потенциометрического титрования, определяли по методике приведенной в работе [2, 3].

По данным содержания связанной m-ОБК рассчитана степень замещения сложного эфира целлюлозы по следующей формуле:

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

где mОБК – содержание связанной m-ОБК в полученном продукте, в %;

162 – молярная масса глюкопиранозного звена в цепи;

M (mОБК) – молярная масса m-ОБК;

Данные расчетов представлены в таблице 1.

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

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

Таблица 1

Степень замещения полученных м-оксибензоатов целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,70	1,12	1,56	1,88
2	0,93	1,26	1,77	2,07
3	1,01	1,38	2,00	2,47
5	1,33	1,96	2,70	2,99

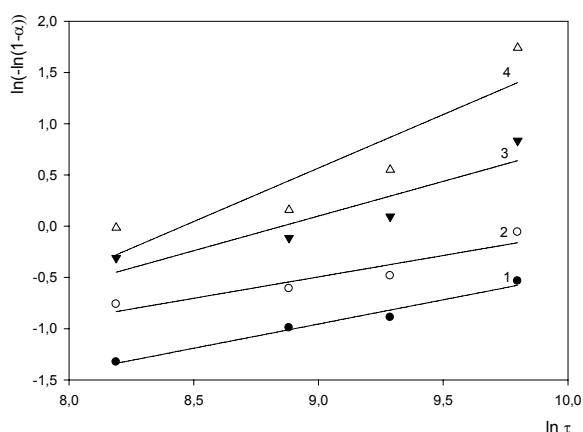


Рисунок 1. Кинетические закономерности реакции ацилирования ЛЦМ м-оксибензойной кислотой: 1) 25°C; 2) 35°C; 3) 45°C; 4) 55°C.

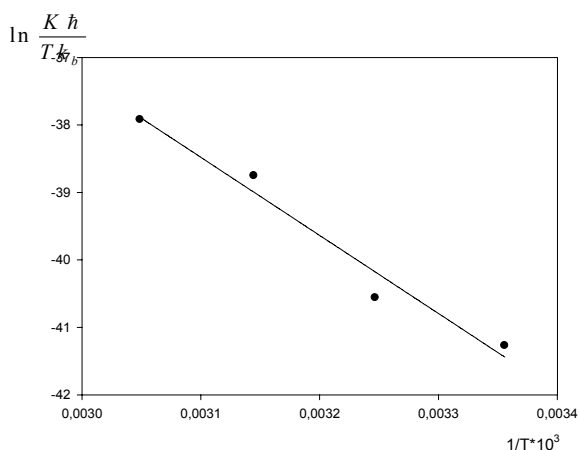


Рисунок 2. Зависимость константы скорости реакции ацилирования ЛЦМ м-оксибензойной кислотой от температуры.

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.

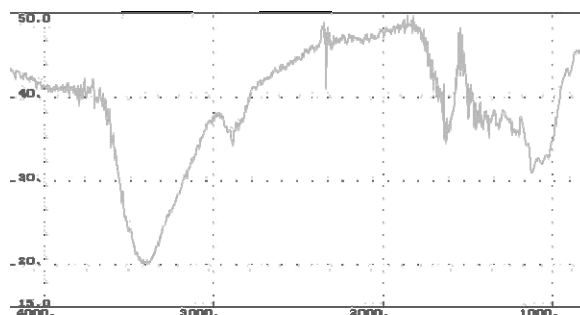


Рисунок 3. ИК-спектр м-оксибензоата целлюлозы, полученного при температуре 25°C в течении 1 часа.

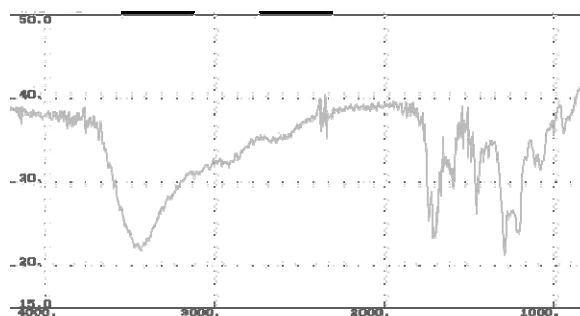


Рисунок 4. ИК-спектр м-оксибензоата целлюлозы, полученного при температуре 55°C в течении 5 часов.

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. 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 тризамещенные м-оксибензоаты целлюлозы при температуре синтеза 55⁰С и продолжительности 5 часов. Значения термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ м-оксибензойной кислотой составило: для теплового эффекта реакции $\Delta H^\ddagger = 96,276$ кДж/моль, энтропии активации $\Delta S^\ddagger = -21,55$ Дж/(мольК) (коэффициент корреляции 0,95). По найденным параметрам рассчитана свободная энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ м-оксибензойной кислотой, которая составила 103,02 кДж/моль. Полученное значение энтропии активации свидетельствует о быстром достижении переходного состояния акти-

вированного комплекса. В данном случае, вероятно, происходит образование межмолекулярных водородных связей м-оксибензойной кислоты с лигноцеллюлозным комплексом, сопровождаемое разрушением лигноуглеводных связей и аморфизацией целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С. 47
2. А.В. Протопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Журнал прикладной химии. – 2005. т. 78, Вып. 10. - С. 1748-1749.
3. А.В. Протопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
5. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2,7-ДИГИДРОКСИФЛУОРЕНОНА N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛХЛОРИДОМ В СИНТЕЗЕ ЛЕКАРСТВЕННОЙ СУБСТАНЦИИ ТИЛОРОНА

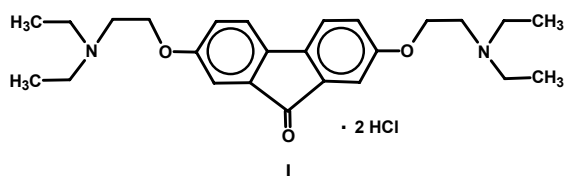
Ю.А. Крюков, К.К. Мурадов, И.А. Сурмачева, С.В. Сысолятин

Изучен процесс алкилирования дикалиевой соли 2,7-дигидроксифлуоренона раствором N,N-диэтиламиноэтилхлорида. Установлено образование монозамещенного эфира – 2-(N,N-диэтиламиноэтокси)-7-гидроксифлуоренона-9 в качестве промежуточного продукта реакции. В результате оптимизации процесса выход продукта увеличен до 87 %.

Ключевые слова: алкилирование, тилорон, 2,7-дигидроксифлуоренон, N,N-диэтиламиноэтилхлорид, 2-(N,N-диэтиламиноэтокси)-7-гидроксифлуоренон-9.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наряду с традиционными лекарственными средствами для лечения и профилактики вирусных и респираторно-вирусных инфекций все большее значение приобретают низкомолекулярные индукторы интерферона [1 – 3]. Наиболее широкое применение в настоящее время приобрел синтетический препарат тилорон – 2,7-бис[2(диэтиламино)этокси]-флуоренона-9 дигидрохлорид (I).



Помимо широкого спектра противовирусных свойств тилорон обладает ярко выраженным интерферониндуцирующим действием и внесен в Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств [4]. Применяется препарат в виде различных лекарственных форм под разными торговыми марками (тилорон, амиксин, лавомакс) для