

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).

Таблица 1

Термодинамические данные исходных, промежуточных веществ и продуктов реакции метанола с аминокислотами в присутствии ТХ и ТФУК

Соединение	ΔH , (а.е.)	ΔG , (а.е.)
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	-284,8	-284,8
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl}$	-669,1	-669,2
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe}$	-324,0	-324,1
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3$	-735,2	-735,2
SOCl_2	-1393,8	-1393,9
SO_2	548,6	548,674060
CF_3COOH	-526,9	-526,9
HCl	-460,8	-460,8
MeOH	-115,7	-115,7

Примечание. 1 а.е.=2626 кДж/моль [2]

Таблица 2

Термодинамические данные реакций, проходящих в процессе взаимодействия метанола с аминокислотами в присутствии ТХ и ТФУК в газовой фазе.

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$	54,38	12,92
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe} + \text{HCl}$	-177,19	-121,01
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3 + \text{HCl}$	-0,33	12,79
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3 + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe} + \text{CF}_3\text{COOH}$	-121,22	-133,84

Таблица 3

Энергии сольватации и полные энергии соединений в ацетонитриле, вычисленные методом B3LYP/6-311G* в приближении модели PCM

Соединение	ΔG_{sol} , кДж/моль	Полная энергия, а.е.
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	-245,12	-284,9
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl}$	-244,95	-669,3
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe}$	-216,86	-324,3
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3$	-236,84	-735,4
SOCl_2	21,53	-1393,9
SO_2	-1,71	-548,7
CF_3COOH	-1,42	-526,9
HCl	3,68	-460,8
MeOH	-5,60	-115,8

Таблица 4

Изменение свободной энергии изучаемых реакций в растворе ацетонитрила

Реакция	ΔG , кДж/моль
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$	58,52
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe} + \text{HCl}$	-84,31
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3 + \text{HCl}$	18,85
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3 + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOMe} + \text{CF}_3\text{COOH}$	-103,16

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

Квантово-химический расчет показывает, что растворитель качественно не меняет термодинамику реакций сравнительно с газовой фазой. Преобладающим маршрутом образования метилового эфира аминокислоты будет ацилирование хлорангидридом аминокислоты. С другой стороны, реакционная способность ангидрида $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOCOCF}_3$ как ацилирующего агента, более высока, чем у хлорангидрида $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COCl}$, что следует из сравнения величин зарядов на $\text{C}=\text{O}$ группах (ангидрид С 0,451, О -0,260; хлорангидрид С 0,204, О -0,220).

С целью уточнения строения промежуточно образующихся ацилирующих частиц, были сняты ИК-спектры исследуемых веществ в растворе ТФУК.

На рис. 1 представлен ИК-спектр раствора глицина в трифторуксусной кислоте, получаемый на первой стадии синтеза. Как предполагалось ранее, здесь происходит защита аминогруппы глицина трифторуксусной кислотой с образованием соли. Известно, что колебаниям карбонильной группы солей α -аминокислот соответствует полоса в области $1730\text{--}1755\text{ см}^{-1}$, на представленном спектре присутствует полоса 1748 см^{-1} . Полоса в области 1772 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям карбонильной группы соли аминокислоты $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. На спектре также присутствует полоса в области 1790 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной группы трифторуксусного остатка в соединении $\text{CF}_3\text{COOH}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$.

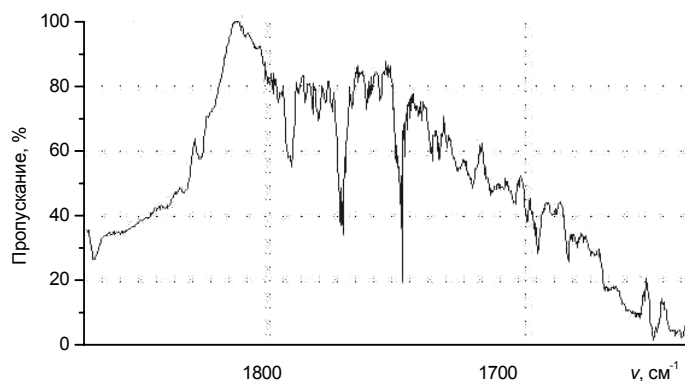


Рисунок 1 – ИК-спектр раствора глицина в трифторуксусной кислоте

Последняя полоса присутствует также и при добавлении к исследуемому раствору тионилхлорида (рис. 2). Колебаниям карбонильной группы в хлорангидридах кислот соответствует полоса в области 1772 см^{-1} , на спектре видно увеличение интенсивности данной полосы, что говорит об образовании

хлорангидрида. При этом практически исчезает полоса в области 1748 см^{-1} . Если предположить образование смешанного ангидрида аминокислоты и ТФУК, то в исследуемой области должна была появиться полоса при $1800\text{--}1840\text{ см}^{-1}$. Однако в этой области полос не наблюдается.

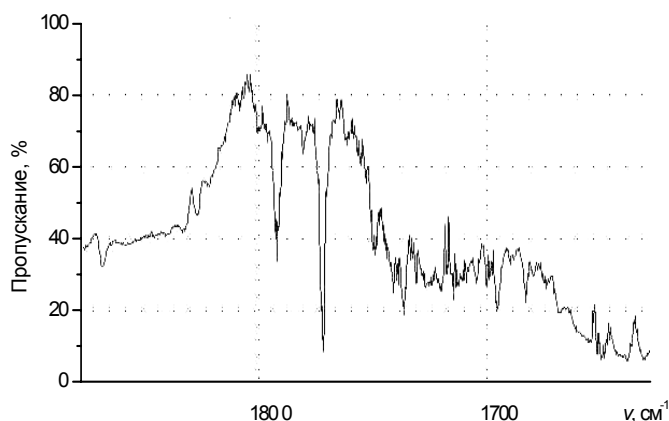


Рисунок 2 – ИК-спектр раствора глицина в трифторуксусной кислоте с добавлением тионилхлорида

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают выводы квантово-химических расчетов о том, что реакция ацилирования древесины алифатическими аминокислотами, в отличие от карбоновых кислот, идет преимущественно через образование хлорангидрида аминокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коньшин В.В., Беушев А.А., Шабалин В.Г., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование реак-

ции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. – № 4. – С. 92-98.

2. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – С. 104.

3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. – С. 240.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, О.С. Беушева

Представлены результаты исследования структурных изменений целлюлозы в древесине, происходящие при действии ацилирующей смеси и трифторуксусной кислоты, входящей в состав ацилирующей смеси в качестве растворителя. Показано, что разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы под действием ацилирующей смеси является результатом совокупного действия трифторуксусной кислоты и ацетилирующего агента и в большей степени зависит от протекания химической реакции, чем от действия органического растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности структуры целлюлозы в ряде случаев делают невозможным получение высокозамещенных однородных по структуре и свойствам ацетатов целлюлозы. Для получения качественных продуктов процесс должен сопровождаться ослаблением межмолекулярных связей, аморфизацией и последующим растворением целлюлозных волокон.

Химические превращения целлюлозы, находящейся в древесине, протекают более сложно и должны зависеть не только от структуры целлюлозы, но и от строения древесины в целом.

Изучение данного вопроса представляется важным в связи с тем, что очень привлекательной является идея получения сложных эфиров целлюлозы непосредственно из древесины, минуя стадию предварительного выделения целлюлозы.

Нами разработаны ацилирующие смеси, позволяющие получать сложные эфиры целлюлозы, используя принципиально новый подход, основанный на модификации древесины и последующем селективном растворении ацилированных компонентов в органических растворителях [1,2]. Происходящие под

действием реакционной смеси, состоящей из уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в среде трифторуксусной кислоты, структурные превращения должны влиять как на ход реакции ацилирования древесины, так и на свойства продуктов.

Трифторуксусная кислота, являясь сильной кислотой, должна оказывать существенное влияние на структуру целлюлозы в древесине, так как известно, что выделенная древесная целлюлоза при взаимодействии с трифторуксусной кислотой аморфизуется, частично трифторацетилируется и растворяется [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенографические исследования структурных изменений целлюлозы в древесине происходящих при действии на древесину трифторуксусной кислоты и ацетилирующей смеси, содержащей трифторуксусную кислоту, проводили на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием $\text{Cu K}\alpha$ - излучения, монохроматизированного никелевой пластиной.

В качестве объектов исследования использовали древесину осины и сосны, в виде брусочков размерами 10x15x2 мм.