

Рисунок 1 – ИК-спектры сульфатного лигнина (1), ацилированного ПАБК (2), МАБК (3), оАБК (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов показана возможность получения химически модифицированных продуктов лигнина, содержащих в своём составе связанные ароматические аминокислоты с применением ацилирующей смеси «ААК – толуол – тионилхлорид», с увеличением температуры и продолжительности синтеза увеличивается степень превращения в полученных продуктах реакции ацилирования. Степень превращения по ПАБК составляет от 0,04 до 0,27, по оАБК от 0,15 до 0,70, по МАБК от 0,004 до 0,38. Анализируя полученные данные, можно распо-

ложить ароматические аминокислоты в ряд по возрастанию реакционной способности: МАБК – ПАБК – оАБК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3.
2. Протопопов А.В., Фролова Я.В., Радкина О.В.. Ацилирование сульфатного лигнина о-аминобензойной кислотой // Ползуновский вестник. – 2013, № 1.- С. 222-224
3. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М.. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Протопопов А.В., Клевцова М.В.

Исследована возможность получения сложных эфиров сульфатного лигнина с бензойной кислотой в среде «тионилхлорид - толуол». Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования и определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования и общая энергия активации процесса.

Ключевые слова: лигнин, продукты лигнина, ацилирование

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире получается около 70 млн. тонн технических лигнинов. Лигнин является ценным источником химического сырья. К сожалению, пока это сырье организа-

ционно, экономически и технически не слишком и не всегда доступно.

Лигнины вследствие особого характера процесса полимеризации, протекающего при их образовании, имеют очень сложную структуру, что значительно тормозит прогресс в этой области химический исследований по

сравнению с достижениями в изучении других природных и синтетических полимеров. С другой стороны, он потенциальный сырьевой ресурс для многих стран.

В настоящее время отсутствуют исчерпывающие технические решения по утилизации лигнинов, хотя обзор научной литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к этому сырьевому ресурсу[1].

Целью данной работы является получение модифицированных лигнинов бензойной кислотой и расчет кинетических закономерностей и термодинамических параметров активированного комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

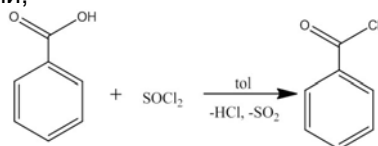
Проводимые на кафедре ТППиЭ АлтГТУ в течение нескольких лет исследования, показали возможность получения СЭЦ из целлюлозосодержащего сырья – древесины [2-3]. В связи с тем, что получение лигнина с ароматическими кислотами не исследовано, представлялось интересным изучить взаимодействие лигнина с ароматическими кислотами, в частности с бензойной кислотой.

Целью нашей работы было получение сложных эфиров лигнина с бензойной кислотой в среде «толуол - тионилхлорид».

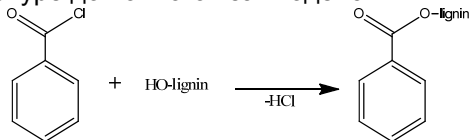
Взаимодействие лигнина с ароматическими кислотами позволяет получить практически значимые продукты лигнина, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства.

Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие бензойной кислоты с тионилхлоридом при интенсивном перемешивании;



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



По окончании реакции ацилированный лигнин, промывали до нейтральной среды, высушивали и доводили до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание связанной ароматической аминокислоты определяли методом потенциометрического титрования, определяли по методике приведенной в работе [3].

По данным потенциометрического титрования рассчитано количество прореагировавших гидроксильных групп в лигнине по следующей формуле:

$$C_{OH} = \frac{17 \times C / M_{AKK}}{1 - \frac{(M_{AKK} - 18) \times C}{M_{AKK} \times 100}}$$

где С – содержание связанной ароматической кислоты, %; M_{AKK} – молекулярная масса соответствующей ароматической кислоты, г/моль.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество прореагировавших гидроксильных групп в модифицированном лигнине

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)				
	25	35	45	55	65
2	0,24	1,12	1,60	1,62	1,77
3	0,43	1,36	2,21	4,74	5,04
4	1,63	4,85	5,00	6,38	6,58
5	2,54	5,15	6,26	7,25	7,94

Приведенные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в ацилированном лигнине. Количество связанных гидроксильных групп не превышает экспериментально установленного максимального количества ОН – групп в сульфатном лигнине. Это свидетельствует о том, что ацилируются только алифатические группы лигнина.

В ходе проведения анализа на содержание алифатических и ароматических гидроксильных групп, было установлено, что общее количество гидроксильных групп в сульфатном лигнине равно 11,8, при этом первичных (алифатических) ОН – групп в среднем составляет 9,1, а ароматических (кислых) гидроксильных групп – 2,7.

С применением уравнения Ерофеева-Колмогорова рассчитаны константы скорости реакции ацилирования (рисунок 1) [4]:

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

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

По уравнению Эйринга построена температурная зависимость (рисунок 2) для реакции

ацилирования и определены термодинамические параметры реакции ацилирования.

Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H = -8,03$ кДж/моль, энтропия активации $\Delta S = -296$ Дж/моль·К. По найденным параметрам рассчитана свободная энергия Гиббса активации переходного комплекса реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой, ее значение составляет 99,8 кДж/моль. Полученное значение энтальпии активации указывает на энергетические затраты, необходимые для диффузии ацилирующего агента к гидроксилам лигнина и образования переходного комплекса. Исходя из полученного значения энтропии активации, можно предположить, что происходит быстрое разрушение активированного комплекса с переходом в продукты реакции.

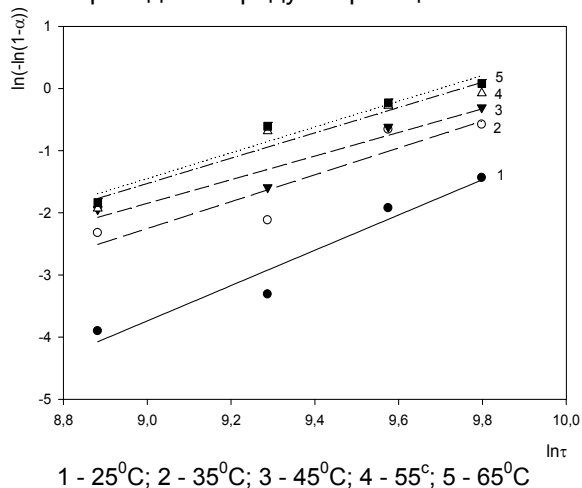


Рисунок 1 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой.

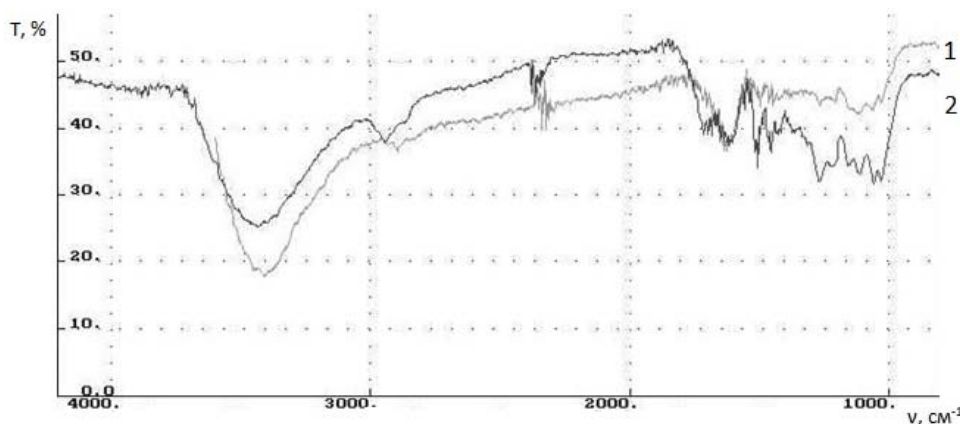


Рисунок 3 – ИК-спектры сульфатного лигнина (1), модифицированного бензойной кислотой (2).

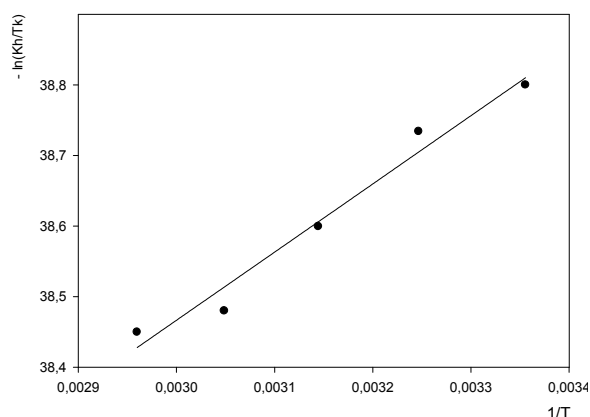


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой от температуры.

Исследование методом ИК-спектроскопии (рисунок 3) показало для всех полученных продуктов лигнина наличие полос поглощения в области 3600-3200 см^{-1} характерных для валентных колебаний ОН-групп. По сравнению со спектром чистого лигнина данная полоса смещается ближе к 3200 см^{-1} что говорит о появлении аминорупп. На всех ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в области 1730 - 1750 см^{-1} , характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирных связях лигнина. Данная полоса увеличивает свою интенсивность для продуктов при более высокой температуре и продолжительности синтеза, что подтверждает увеличение степени превращения. Наличие полос поглощения в областях 1610 – 1450 см^{-1} , ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием ацильного радикала введенной бензойной кислоты и структурными единицами лигнина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований показана принципиальная возможность получения химически модифицированного лигнина бензойной кислотой в среде «толуол-тионилхлорид». Получены продукты с количеством прореагировавших гидроксильных групп в лигнине от 0,24 до 7,94

Изучена кинетика ацилирования лигнина бензойной кислотой с применением уравнения Ерофеева-Колмогорова. Рассчитаны константы скорости реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой. Определены термодинамические параметры активированного комплекса по уравнению Эйринга. Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H = -8,03$ кДж/моль, энтропия акти-

вации $\Delta S = -296$ Дж/моль·К. По найденным параметрам рассчитана свободная энергия Гиббса активации реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой, ее значение составляет 99,8 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3.
2. А.В. Протопопов, Я.В. Фролова, О.В. Радкина. Ацилирование сульфатного лигнина о-аминобензойной кислотой // Ползуновский вестник. – 2013, № 1.- С. 222-224
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

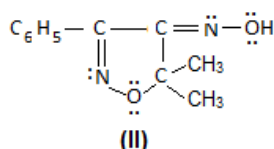
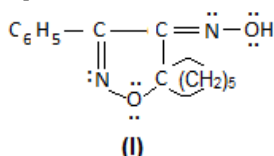
Малюта Н.Г., Ким Н.М., Чурилова Н.Н., Суховерская А.В.

Методом спектрофотометрии и ИК спектроскопии была исследована способность оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов к взаимодействию с катионами: Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sm^{3+} , Cu^{2+} . Показано, что строение оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов влияет на способность к комплексообразованию с катионами металлов различной природы.

Ключевые слова: оксимы, комплексообразование, спектрофотометрия, ИК спектроскопия

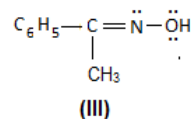
ВВЕДЕНИЕ

Оксимы 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона (I) и 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона (II), имеющие шесть неподеленных электронных пар на гетероатомах кольца и функции склонны к комплексообразованию [1, 2]:



Нами показано, что оксим ароматического кетона (ацетофенона) этой особенностью

не обладает, что, по-видимому, предопределено его строением:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние строения органических лигандов на их способность к комплексообразованию с катионами металлов I A, II A и других групп исследовано методами спектрофотометрии и ИК спектроскопии.

Спектры ЭМИ сняты на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ с кварцевыми кюветами.

ИК спектры спиртовых растворов солей и оксимов сняты на приборе ФСМ-1202 в области частот $4000-400$ см⁻¹, ИК спектры комплексов выполнены в диске с бромидом калия.