



Полуэмпирические расчёты с оптимизацией геометрии методом РМ6 (МОРАС2009) (для простой модели без краун-эфирного фрагмента) с учётом конфигурационного взаимодействия, включающего 4 граничные орбитали, приводят к минимумам на ППЭ, отвечающим структурам, изображённым на рис. 2. Изомер **3-П** более устойчив, чем изомер **3-Д**, на 2,7 ккал/моль. Для конформера **3-П** наблюдается попадание групп CH_2 -4,5,6 в область анизотропного влияния бензольного кольца, что объясняет сдвиг соответствующих сигналов в сильнопольную область. Кроме того, в отличие от **3-Д**, **3-П** обладает более протяжённой π -системой, что объясняет наличие в его ЭСП длинноволновой полосы поглощения (см. рис. 3)

Оценены константы превращения конформеров друг в друга. Изучено влияние кислот, а также катионов металлов на состав данной смеси конформеров, а также на скорость превращения **3-Д** (белый конформер) $\rightarrow$ **3-П** (красный конформер). Показано, что добавление протонов, а также ионов переходных металлов (например, Fe^{2+}), приводит к значительному ускорению данного процесса.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00550а.

Библиографические ссылки

1. Wood T. E., Thompson A. // Chem. Rev., 2007. V. 107. № 5. P. 1831-1861.
2. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. // Angew. Chem.-Int. Edit., 2008. V. 47. № 7. P. 1184-1201.
3. Izatt R. M., Pawlak K., Bradshaw J. S., Bruening R. L. // Chem. Rev., 1995. V. 95. № 7. P. 2529-2586.

УДК 547-313

Д.С. Хлопов, М.А. Мартынова, В.Ф. Швец, Е.В. Варламова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА

Process of lactide preparation from oligomers of butyl ester of lactic acid is considered. Various reactors for synthesis for this process are compared. Optimum conditions for the preparation of lactide in the most productive reactor are presented.

В работе исследован процесс синтеза лактида из олигомера бутилового эфира молочной кислоты. Рассмотрены и сравнены различные варианты аппаратного оформления реакционного узла. Найдены оптимальные условия получения лактида в наиболее производительном реакторе.

В настоящее время одним из самых актуальных направлений химической технологии является разработка синтеза биоразлагаемых полимеров на основе возобновляемого растительного сырья.



С успехами в этой области научных исследований человечеству перестала бы угрожать опасность истощения традиционных сырьевых источников основного органического синтеза – нефти, угля и газа.

Развитие этой отрасли выглядит еще более необходимым, если учесть мировую экологическую обстановку. Продукты переработки нефти, а также отходы товаров народного потребления, полученные на их основе, оказывают отрицательное воздействие на экологию. Основную опасность представляют сейчас неразлагаемые, инертные пластмассы. Их мировое производство, по данным последних лет, составляет 130 млн. т/год, причем чуть меньше половины из них (41 %) используется как упаковочный материал и выбрасывается сразу после вскрытия упаковки [1]. Они загрязняют окружающую среду, водные ресурсы и почву и составляют почти 40% городского мусора [2]. Обычные пластмассы трудно поддаются переработке и редко используются повторно.

Полимерные материалы на основе растительного сырья – зерновых, древесины, сахаридов – сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем разлагаются на полностью безопасные компоненты: воду, диоксид углерода и другие естественные природные соединения, то есть обеспечивают абсолютную экологичность процессов утилизации. А запасы растительного сырья могут возобновляться вечно. Сейчас доступными считаются более 30 различных биополимеров, которые находят широкое применение не только на рынке упаковки, но и в текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, строительстве.

Самое активное на сегодня направление – производство полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот. Еще в 1925 году ученые обнаружили, что полигидроксимасляная кислота – очень хорошая питательная среда для хранения различных видов микроорганизмов, а это значит, что проблемы ее утилизации просто не существует. Совершенно такие же свойства имеют полиэфиры других гидроксикарбоновых кислот: гликолевой, молочной, валериановой или капроновой. [1]

Один из самых перспективных биodeградируемых пластиков для упаковки – продукт конденсации молочной кислоты – полилактид.

Полилактид исключительно хорош с экологической точки зрения: в компосте он разлагается за один месяц, а также вполне переваривается микробами морской воды.

Синтез лактида из олигомера бутилового эфира молочной кислоты протекает по реакции, представленной на рисунке 1. Предварительно в качестве исходного сырья был получен олигомер бутилового эфира молочной кислоты с молекулярной массой 500÷600 и содержанием катализатора (октоат олова) 0,9% масс.

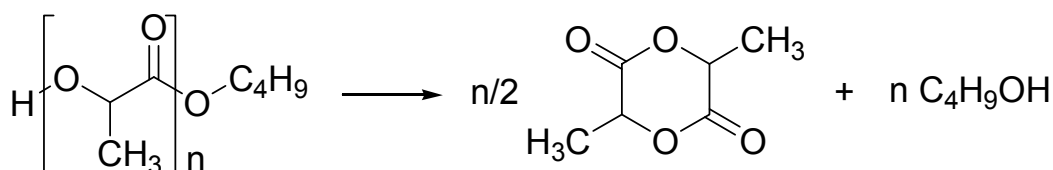


Рис. 1. Схема получения лактида из олигомера бутилового эфира молочной кислоты



При выполнении данной работы было испытано 3 варианта оформления реакционного узла синтеза лактида:

1) Роторно-пленочный испаритель, работающий в периодическом режиме, схема установки представлена на рисунке 2.

Олигомер загружался в колбу-реактор 1 с поверхностью 0.025 м^2 роторно-пленочного испарителя. Колбу погружали в масляную баню 2 с температурой масла 250°C , которая регулировалась при помощи термометра 7 и реле 8. Процесс проводили под вакуумом 10-15 мм рт.ст. при постоянном вращении роторного механизма со скоростью 60 об/мин (RPM). Вакуум создавался мембранным насосом через линию 9. Образующиеся в пленке пары лактида, покидали реакционную зону колбы приемника 1, конденсировались в холодильнике 5 и собирались в приемнике 6.

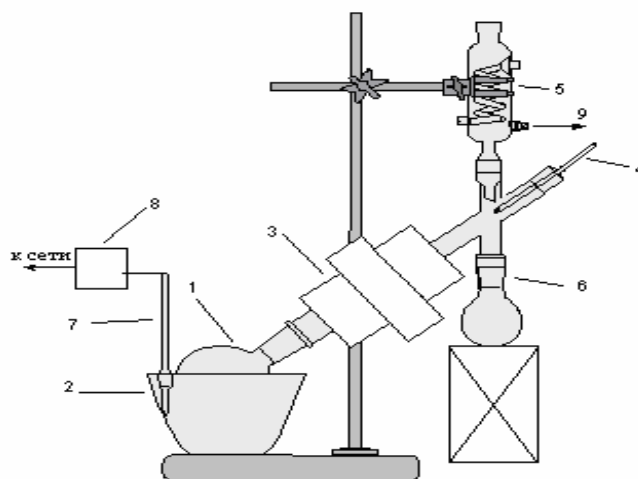


Рис. 2 Схема установки получения лактида из олигомера бутыллактата в РПИ (периодический процесс): 1 - колба (реактор) с олигомером, 2 - колбонагреватель, - роторный механизм, 4 - термopapa, 5 - обратный холодильник, 6 - колба-приемник, 7 - термopapa, 8 - регулятор температуры (реле)

Процесс осуществляли до полного прекращения выделения лактида из колбы-реактора.

После этого разбирали установку, выгружали лактид-сырец из колбы приемника (6) и определяли состав и количество, а также количество не превращенного олигомера в колбе-реакторе (1). Рассчитывали конверсию исходного олигомера, делили её на время эксперимента, определяя среднюю скорость конверсии. Состав лактида-сырца определяли при помощи газовой хроматографии.

2) Реактор смешения, работающий в периодическом режиме, схема установки представлена на рисунке 3. Олигомер загружался в колбу-реактор 4 с поверхностью 0.015 м^2 . Температура в колбе 4 поддерживалась 250°C при помощи электроплитки 5 и термометра 1. Реакция протекает в пленке, которая создается на стенках реактора при помощи магнитной мешалки 3.



Образующиеся в пленке пары лактида, покидали реакционную зону колбы 4, конденсировались в холодильнике 6 и собирались в колбе приемнике 7.

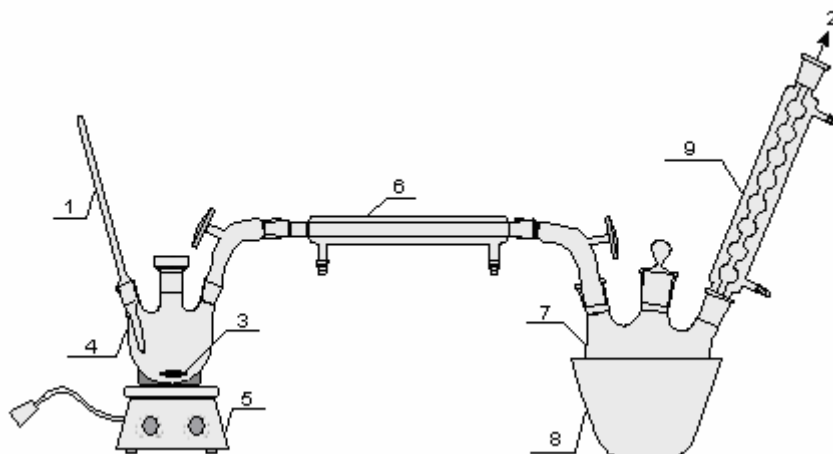


Рис. 3. Схема установки получения лактида из олигомера бутиллактата в реакторе смешения (периодический процесс): 1 - термометр, 2 - линия вакуума, 3 - магнитная мешалка, 4 - колба - реактор, 5 - плитка с перемешивающим устройством, 6,9 - холодильник, 7 - колба-приемник, 8 - ледяная баня

Процесс проводили под вакуумом 10-15 мм рт.ст., который создавался вакуумным мембранным насосом через линию 2 до полного прекращения выделения лактида из колбы-реактора 4. Для предотвращения попадания паров лактида в линию вакуума использовали ледяную баню 8 и холодильник 9.

После этого разбирали установку, выгружали лактид-сырец из колбы приемника (7) и определяли состав и количество, а также количество не превращенного олигомера в колбе-реакторе (4). Состав лактида-сырца определяли при помощи газовой хроматографии.

3) Роторно-пленочный испаритель, работающий в непрерывном режиме, схема установки представлена на рисунке 4. Полученный олигомер бутилового эфира молочной кислоты загружается в, подогреваемую капельную воронку 13 с рубашкой, через которую циркулирует масло по линиям 10 и 11. Далее олигомер подается по линии 6 в пленочный реактор, в котором при помощи роллерной мешалки 5 на стенках реактора 2 создается пленка. Расход с которым олигомер подается в реактор регулировался при помощи вентиля 9. Образующийся по реакции бутанол испарялся из пленки и конденсируясь в холодильнике 8 стекал в приемник 12. В холодильнике 8 циркулировала холодная вода. Температура реакции поддерживалась в интервале 240-250⁰С при помощи циркуляции масла в рубашке 1 по линиям 3 и 4. Реакция проводилась под вакуумом 10-15 мм.рт.ст., который создавался через линию 7 при помощи вакуумного масляного насоса. Время реакции варьировалось от эксперимента к эксперименту и зависело от скорости подачи олигомера в реактор. Оставшийся в пленке непрореагировавший олигомер стекал в приемник 14. Далее содержимое приемников 12 и 14 анализировались при помощи газовой хроматографии. Наилучшие результаты были получены в роторно-пленочном испарителе периодического действия.



Производительность данного реактора (отнесенная к единице поверхности реакционного пространства) составляет $2,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что почти в два раза превышает показатели в других реакторах.

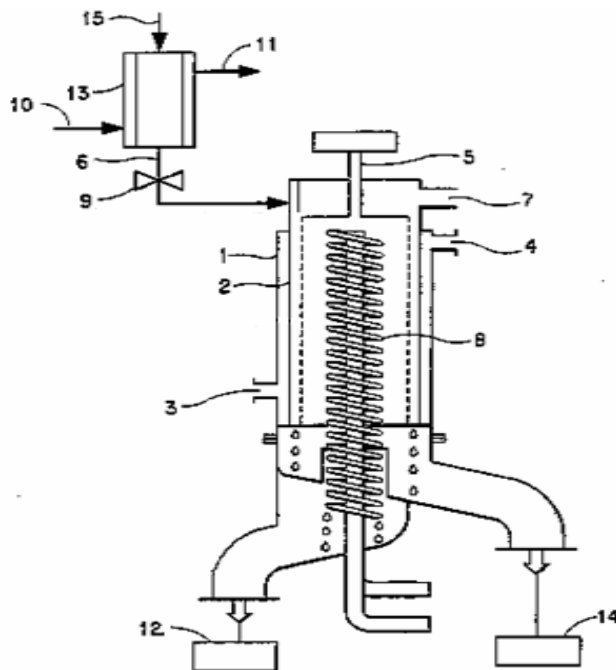


Рис. 4. Схема установки получения лактида из олигомера бутиллактата в РПИ (непрерывный процесс): 1 – рубашка реактора, 2 – реактор, 3,4 – линии циркуляции теплоносителя в рубашке реактора, 5 – роллерная мешалка, 6 – линия подачи олигомера в реактор, 7 линия вакуума, 8 – холодильник, 9 – вентиль, 10,11 – линии подачи теплоносителя в рубашку капельной воронки, 12,14 – приемники, 13 – капельная воронка, 15 – линия подачи свежего олигомера

Одним из основных критериев влияющих на выбор реактора для синтеза лактида является количество и состав примесей, получающихся в ходе реакции. В таблице 1 приведено сравнение реакторов по качеству и количеству образующихся примесей.

Табл. Сравнение реакторов по качеству и количеству образующихся примесей

Примеси, % масс.	РПИ непрерывный процесс	РПИ периодический процесс	Реактор смешения
Мезо-лактид	10	3	8
Бутиллактат	8	9	4
Димер бутиллактата	10	8	6
Бутанол	1	1,5	1

Из таблицы видно, что по общему количеству примесей лучшие показатели получаются в реакторе смешения, но содержание мезо-лактида при этом больше чем в 2 раза превышает данный показатель в роторно-пленоч-



ном испарителе периодического действия. Здесь нужно отметить, что мезо-лактид является самой нежелательной примесью, так как данная форма лактида является не биоразлагаемой и его очень трудно отделить от целевого продукта. Все остальные примеси можно рециркулировать для получения нового количества лактида.

Для роторно-пленочного испарителя периодического действия были найдены оптимальные параметры синтеза лактида-сырца:

- температура 250⁰С;
- вакуум 10-15 мм.рт.ст.;
- скорость вращения ротора 60 об/мин

Библиографические ссылки

1. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, Химия и жизнь, 2005г., №7
2. Перепелкин К.Е. Полилактидные волокна – новые волокна будущего, ЛегПромБизнес-Директор, 2002г., №1.
3. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. – Chem. Rev. 2007, 107.
4. Sun X., Wang Q., Zhao W., Ma H., Sakata K. Extraction and purification of lactic acid from fermentation broth by esterification and hydrolysis method. – Separation and Purification Technology, 49, 2006.

УДК 547.829

Д.В. Бердникова, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

НОВЫЕ БИССТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ ФЕНИЛАЗАДИТИА-15-КРАУН-5-ЭФИРА: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Novel symmetrical bis(styryl) dyes containing two phenylazadithia-15-crown-5 ether moieties were prepared by two-step synthesis. Complex formation studies of these compounds with transition metal cations were performed by using of optical spectroscopy methods.

В результате двухстадийного синтеза получены новые симметричные бисстириловые красители, содержащие два фрагмента фенилазадитиа-15-краун-5-эфира. С помощью методов оптической спектроскопии изучено комплексообразование данных соединений с катионами переходных металлов.

Катионы металлов играют важную роль во многих биологических и промышленных процессах, кроме того, соли тяжелых металлов являются опасными загрязнителями окружающей среды. В этой связи особо актуальным становится создание сенсоров, способных к селективному и высокочувствительному распознаванию катионов металлов, для использования в био-