

УДК 547.992.3:547.918

*Т. С. Селиверстова, Л. Г. Матусевич, М. А. Кушнер,
В. М. Резников*

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА СКОРОСТЬ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ О-ГЛИКОЗИДНЫХ СВЯЗЕЙ

Ранее нами было изучено влияние апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений, представляющих основные реакционные группы и связи лигнина [1—6]. В то же время в процессе делигнификации древесины в органических растворителях в кислой среде возможно расщепление лигноуглеводных связей и деструкция целлюлозы. Выяснение влияния растворителей на эти реакции имеет определенный интерес, поскольку, как следует из обзора литературы [7], качество и степень деструкции целлюлозы также зависят от состава смешанного растворителя. Восполнение этого пробела внесло бы большую ясность в понимание процессов получения целлюлозы в органических растворителях. Кроме того, изучение реакций кислотного расщепления О-гликозидных связей в смешанных водно-органических растворителях представляет и чисто теоретический интерес, так как, несмотря на обширнейший материал по кинетике и механизму кислотного гидролиза О-гликозидных связей [8], в обзорах литературы не содержатся сведения о влиянии апротонных растворителей на эти реакции.

В настоящей работе нами изучено влияние апротонного растворителя диоксана на кислотно-каталитические реакции расщепления О-гликозидных связей. В качестве моделей использованы гваяцил- β -D-глюкопиранозид, как соединение, содержащее одну из наиболее вероятных лигноуглеводных связей — арилгликозидную [9], и 4-О-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкопираноза (лактоза), содержащая характерную для целлюлозы 4-О- β -гликозидную связь. Кинетика реакций расщепления обоих соединений исследована при температуре 90°C и концентрации катализатора (соляной кислоты) 0,2 моль/л в смесях вода—диоксан переменного состава. Обе реакции, так же как и в воде, в смешанных водно-органических растворителях удовлетворительно описываются уравнениями для реакции 1-го порядка (рис. 1).

Как видно из рис. 2, добавление диоксана приводит к увеличению скорости расщепления как арилгликозида, так и дисахарида. Важно отметить, что полученные зависимости подобны аналогичным зависимостям $k_{\text{эксн}}$ от состава растворителя, обнаруженным нами для реакций кислотно-каталитического элиминирования бензилспиртовой группы и расщепления β -алкиларилэфирной связи димерной модели лигнина, протекающих по E1-механизму. Вначале небольшие добавки диоксана увеличивают константу скорости, затем это изменение становится более плавным, а по достижении концентрации диоксана 0,32 мол. доли константа скорости резко увеличивается.

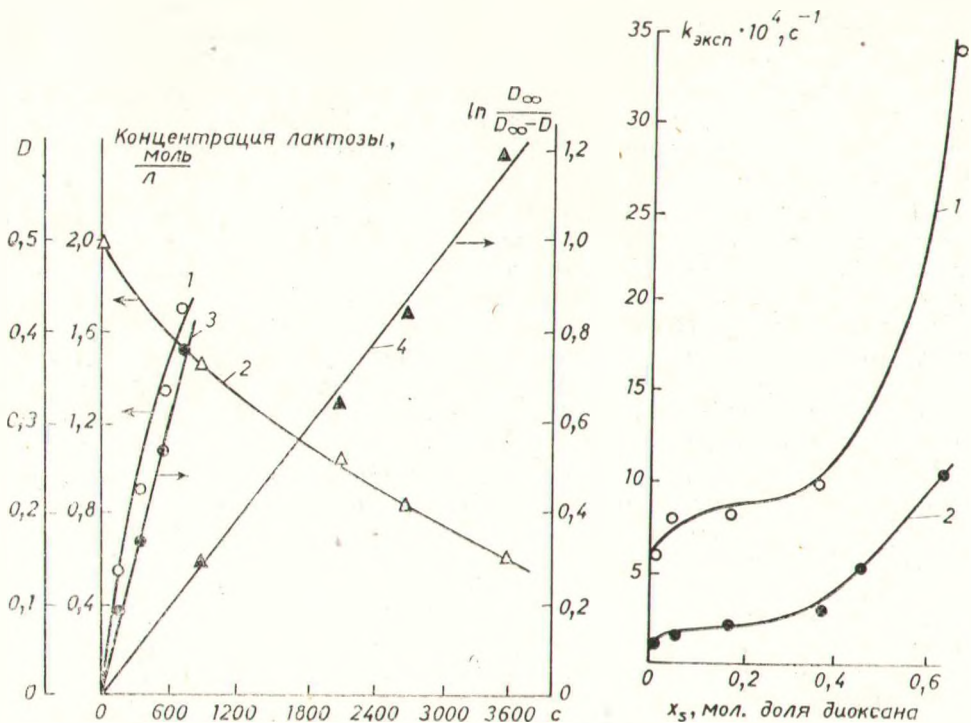
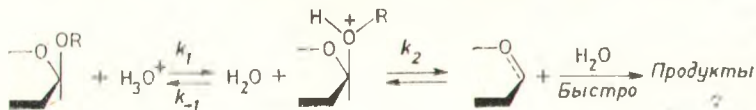


Рис. 1. Кинетические кривые реакций деструкции гликозидных связей гваяцилглюкозида (1) и лактозы (2) и их полулогарифмические анаморфозы (3 и 4 соответственно).

Рис. 2. Зависимость константы скорости кислотного гидролиза гваяцилглюкозида (1) и лактозы (2) от состава смешанного растворителя диоксан—вода.

Интерпретация полученных зависимостей возможна на основе сольватационных представлений в рамках общепринятого механизма кислотного гидролиза О-гликозидных связей (А-1) [8]:



Как видно из схемы реакции, в случае кислотного гидролиза О-гликозидов активной кинетической частицей является протонированная форма субстрата, и скорость реакции определяется ее концентрацией. Отношение протонированной и непротонированной форм субстрата выражается уравнением [10]:

$$\frac{\Gamma\text{H}^+}{\Gamma} = k_b \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\Gamma}}{\gamma_{\Gamma\text{H}^+}}$$

где k_b — константа основности гликозида;
 a — активность;
 γ — коэффициент активности.

Из уравнения следует, что концентрация протонированной формы тем выше, чем больше константа основности субстрата и выше активность ионов водорода. Активность ионов водорода в смесях воды с диоксаном возрастает вследствие разрушения гидратных оболочек, что приводит к увеличению скорости реакции.

Подтверждением тесной связи между сольватацией ионов водорода и их каталитической активностью является тот факт, что данные об изменении константы скорости кислотного расщепления О-гликозидной

связи в зависимости от содержания диоксана хорошо согласуются с данными работы [11], в которой показано, что первые порции диоксана резко уменьшают свободную энтальпию сольватации ионов водорода (HCl) вплоть до достижения содержания диоксана $x_s = 0,15$ мол. доли. Далее это изменение происходит плавно, и только после достижения концентрации диоксана 0,32 мол. доли энтальпия снова снижается.

Гидролиз О-гликозидных связей, с одной стороны, является желательным процессом, поскольку расщепление арилгликозидных связей лежит в основе делигнификации древесины, с другой стороны — нежелательным, так как приводит к снижению молекулярной массы и качества целлюлозы. Из полученных нами данных видно, что при переходе от воды к смешанному водно-органическому растворителю с содержанием диоксана $x_s = 0,64$ мол. доли (объемное отношение диоксан—вода 9:1) константа скорости гидролиза гваяцилглюкозида увеличивается в 5 раз, лактозы в 10 раз.

Таким образом, апротонные растворители ускоряют не только реакции кислотного гидролиза лигнина и лигноуглеводных связей, но и деструкцию целлюлозы. Однако константа скорости гидролиза β -алкиларилэфирных связей лигнина, приводящего к глубокой деструкции и удалению лигнина, увеличивается в 25—30 раз [7], а константа скорости гидролиза дисахарида всего в 10 раз, т. е. соотношение скоростей деструкции лигнина и целлюлозы при добавлении диоксана изменяется в пользу первого процесса.

Приготовленную реакционную смесь заливали в ампулы. Начальная концентрация гваяцилглюкозида $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, лактозы $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Ампулы запаивали и помещали в предварительно нагретый до 90°C термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, быстро охлаждали и в реакционной смеси определяли концентрацию углеводного компонента. Определение последнего проводили спектрофотометрически по реакции с *o*-толуидиновым реагентом [12]. Оптическую плотность окрашенного раствора определяли при длине волны 630 нм на спектрофотометре СФ-4А.

Константу скорости гидролиза гваяцилглюкозида рассчитывали согласно уравнению первого порядка интегральным методом по накоплению глюкозы, константу скорости гидролиза лактозы — по расходованию исходного вещества [10].

При исследовании кинетики гидролиза лактозы исходное вещество (дисахарид) и продукты реакции (моносахариды) дают окраску с *o*-толуидиновым реагентом. Исходя из различия численных значений коэффициентов экстинкции дисахарида и моносахаридов и учитывая, что из одной молекулы лактозы образуются две молекулы моносахаридов — глюкозы и галактозы, имеющих близкие значения коэффициентов экстинкции [12], мы вывели расчетную формулу для определения текущей концентрации лактозы:

$$C_{л} = \frac{D - 2\varepsilon_{г}C_{0л}}{\varepsilon_{л} - 2\varepsilon_{г}}$$

где D — оптическая плотность раствора при длине волны 630 нм;

$C_{0л}$ — исходная концентрация лактозы;

$\varepsilon_{л}$, $\varepsilon_{г}$ — коэффициенты экстинкции лактозы и глюкозы, вычисленные по калибровочным графикам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеенко Т. С., Резников В. М., Матусевич Л. Г. Исследование некоторых реакций нуклеофильного замещения у α -углеродного атома этилгваяцилкарбинола в смеси апротонный растворитель—вода. — Химия древесины, 1975, № 1, с. 30—33.
2. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. I. Влияние диоксана на скорость превращения этилгваяцилкарбинола в кислой среде. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 18—21.
3. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. II. Влияние диоксана на скорость расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 22—23.

4. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. III. Влияние диметилсульфоксида на скорость элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1977, № 5, с. 87—89.
5. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. IV. Влияние диоксана и диметилсульфоксида на кислотно-каталитическое расщепление бензильных связей. — Химия древесины, 1978, № 3, с. 62—66.
6. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Влияние апротонных растворителей на конкуренцию нуклеофильного замещения и элиминирования бензильной спиртовой группы 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1. Деп. ОНИИТЭХИМ № 988 хп-Д80.
7. Аникеенко Т. С. Исследование влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений фрагментов лигнина. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1979. 154 с.
8. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Т. Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М., 1978. 177 с.
9. Грушиников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
10. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Т. Курс химической кинетики. М., 1974. 400 с.
11. Гринева Н. Ф. Термодинамика хлористого водорода и его кислотность в смесях диоксана с водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1974. 22 с.
12. Усов А. И., Яроцкий С. В. Раздельное количественное определение гексоз и пентоз при помощи *o*-толуидинового реагента. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 4, с. 877—890.

Поступило 6 III 1984