

рактизовать, как достаточно избирательный и подходящий для получения целлюлозы с хорошим выходом, прочностными показателями и в падающем энергетическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникеенко Т.С. Исследование влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений фрагментов лигнина: Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. - Рига: ИХД АН Латв. ССР, 1979.
2. Кушнер М.А. Кинетика и механизм деструкции простых эфирных связей при органосольвентной делигнификации древесины: Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. - Рига: ИХД АН Латв. ССР, 1991.
3. Пальм А.А. Основы количественной теории органических соединений. - Л.: Химия, 1977.
4. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. - Пер. с англ. / Под ред. Кабачника М.И. - М.: Мир, 1968.

УДК 541.124+541.127+547.51

А.И.Ламоткин, доцент;

Г.С.Турук, ассистент

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПУТЕЙ КАРБОКАТИОННЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК ПРИ КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ α -ПИНЕНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Calculations in method of molecular mechanics a heats of formation carbocation ions and activations barriers of carbocations α -pinene rearrangement under the acid catalysis was made.

По современным представлениям классической карбоний-ионной теории, изомеризационные превращения терпенов в присутствии веществ кислого характера (кислот Бренстеда) протекают с промежуточным образованием карбениевых ионов, которые претерпевают различные внутримолекулярные перегруппировки - реакции, с 1, 2 миграцией различных мигрантов (H, алкил или алициклический фрагмент) к карбокатионному центру молекулы. Высокая лабильность терпенов, связанная с особенностями их строения, обуславливает многообразие путей таких перегруппировок, которые часто приводят к изменению углеродного остова молекулы [1].

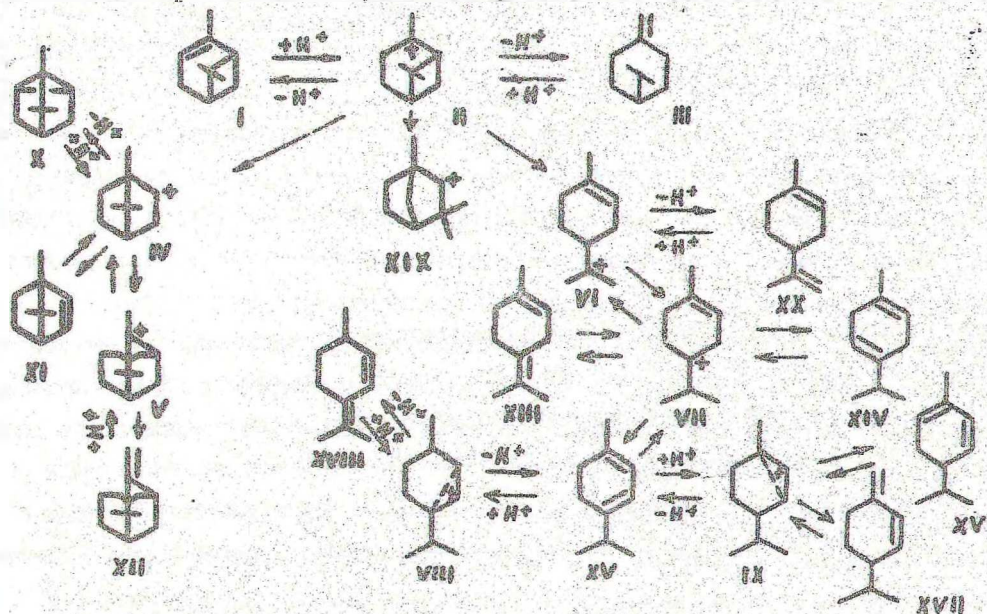
В настоящее время существует два подхода к изучению перегруппировок карбениевых ионов. Первый подход связан с изучением перегруппировок карбениевых ионов в суперкислых средах при пониженных температурах (-78°C и

ниже). Полученные данные по прямому наблюдению поведения карбокатионов в суперкислых средах можно использовать для прогнозирования путей их перегруппировок в условиях кислотного катализа [2,3].

Второй подход связан с применением различных расчетных методов молекулярной механики (ММ) [4] и квантовой химии [5]. При этом метод ММ имеет свои преимущества (по сравнению с квантовохимическими полуэмпирическими методами), как быстрота и надежность результатов для карбокатионов и углеводородов, попадающих в сферу имеющейся параметризации.

Метод ММ имеет дело с изолированной молекулой, и полученные результаты можно сопоставлять лишь с различными газофазными данными. Однако, как показали Арнетт и Пиента [6], сопоставляя данные по энтальпиям образования карбокатионов в газовой фазе и в SO_2FCl , наблюдается хорошая корреляция между значениями ΔH_f° , (R^+ , газ) и ΔH_f° , (R^+ , SO_2FCl). Эти результаты говорят об отсутствии специфической сольватации катионов со средой, что позволяет использовать результаты расчетов методами ММ и квантовой химии. Впервые метод ММ для расчета карбениевых ионов был использован в работе Глейчера и Шлейера [7]. Позднее была разработана аддитивная схема расчета газофазных теплот образования карбокатионов. Необходимая параметризация силового поля MM2 для расчета карбениевых ионов была выполнена Мюллером [8].

В данной работе, с помощью программного пакета по ММ "PCMODE" с применением силового поля MMX, были рассчитаны энтальпии образования карбениевых ионов и углеводородов, образующихся при кислотной изомеризации бициклического терпена α -пинена (2,6,6-триметилбидикло [3,1,1]-гепт-2-ена). С позиций карбоний-ионного механизма [9], изомеризационные превращения α -пинена протекают следующим образом:



Из схемы видно, что образование изомерных продуктов идет через промежуточное образование карбениевого иона (II), дальнейшие превращения которого связаны с его перегруппировкой в другие ионы и реакциями депротонирования.

Необходимо подчеркнуть, что образование тех или иных изомерных продуктов зависит от характера перегруппировок иона (II). Так, образование бициклических терпенов - борнилена (XI), камфена (XII), трициклена (X) связано с последовательной перегруппировкой иона (II) в ионы (IV) и (V), классифицируемой как перегруппировка В-М, при этом происходит изменение углеродного остова молекулы α -пинена (I). Ещё один путь, приводящий к образованию незначительных количеств бициклических терпенов ряда фенхана, связан с перегруппировкой иона (II) в ион (XIX).

Образование моноциклических терпенов - дипентена (XX), терпинолена (XIII), изотерпинолена (XVIII), α -терпинена (XV), γ -терпинена (XIV), α -фелландрена (XVI) связано с перегруппировкой карбениевого иона (II) в ион (VI), которая протекает как реакция дециклизации циклобутанового кольца в ионе (II) по связи C₁ - C₆. Дальнейшая перегруппировка иона (VI) в ион (VII) осуществляется посредством 1,2 сдвига водородного мигранта. В процессе кислотной изомеризации α -пинена протекают также и межмолекулярные реакции протонирования и депротонирования олефинов, что характерно для условий кислотного катализа. Так, протонирование α -терпинена (XV) может привести к образованию аллильных карбокатионов (VIII) и (IX), при депротонировании которых образуются изотерпинолен (XVIII), α - и β -фелландрены (XVI) и (XVII).

Таким образом, анализ вышеприведенной схемы позволяет нам сделать вывод о том, что образование моноциклических и бициклических терпенов будет зависеть от наиболее вероятных путей перегруппировок карбениевого иона (II), образовавшегося при протонизации двойной связи α -пинена (I).

С термодинамической точки зрения, направления перегруппировок карбениевых ионов будут определяться относительной стабильностью перегруппировывающегося и образующегося ионов, которую можно оценить на основании стандартных энтальпий образования этих ионов. Наиболее вероятный путь будет приводить к более стабильному катиону. Основываясь на теории переходного состояния, общая энергетика процесса будет определяться также величиной активационного барьера такой перегруппировки.

Исходя из вышесказанного, нами были рассчитаны газофазные теплоты образования карбениевых ионов - интермедиатов процесса кислотной изомеризации α -пинена, представленных на схеме, с целью предсказания наиболее вероятных путей их перегруппировок. Результаты расчета представлены в табл. I.

Табл. 1. Результаты расчета карбениевых ионов с применением силового поля ММЖ (газовая фаза)

Карбениевый ион	ΔH_f° , кДж/моль	Стерическая энергия, кДж/моль	Энергия напряжения, кДж/моль
II	753,85	186,61	165,17
IV	774,43	128,67	104,47
V	692,70	123,51	101,06
VI	703,42	35,76	24,12
VII	688,26	33,24	21,60
IX	542,22	36,21	24,8
VIII	542,30	36,30	24,85

Как уже отмечалось выше, для количественной оценки наиболее вероятных путей перегруппировок карбениевых ионов важен не только термодинамический фактор (ΔH_f°), но и величина активационного барьера (ΔG^\ddagger) таких перегруппировок. В настоящее время разработаны подходы, позволяющие с разной степенью приближенности рассчитывать высоты активационных барьеров 1,2 сдвига мигрантов для различных карбениевых ионов [10,11]. Используя данные подходы, мы попытались оценить активационные барьеры перегруппировок карбениевых ионов, протекающих в процессе изомеризационных превращений α -пинена. Для расчета активационных барьеров перегруппировок бициклических карбениевых ионов (II, IV и V) использовали методику, предложенную авторами работы [10], свободную энергию активации рассчитывали по формулам:

$$\Lambda = \Lambda_0 / \cos \varphi ; \quad (1)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Lambda (1 + \Delta H_f^\circ / 4\Lambda)^2, \quad (2)$$

где Λ_0 - внутренний барьер 1,2 сдвига, при нулевом торсионном угле φ ; ΔH_f° - разность величин (ΔH_f°) образующегося и перегруппировывающегося ионов, кДж/моль; φ - торсионный угол между вакантной орбиталью карбониевого центра и орбиталью связи углерод-мигрант. Торсионный угол для перегруппировки В-М, по данным Соренсена [2] принимали равным 20° , внутренние барьеры (Λ_0) 1,2 сдвига из работы [11].

Для расчета активационного барьера 1,2 сдвига водородного мигранта, при перегруппировке моноциклического иона (VI) в ион (VII), использовали другой подход. Авторы работы [11] установили, что энергетический барьер выроджденных 1,2 сдвига мигрантов зависит от величины хюккелевского заряда (g_{π_x}) на атоме, к которому смещается мигрант и константы основности (K_i) это-

го центра в углеводороде, образующимся при отрыве мигранта. Была предложена следующая зависимость для расчета:

$$\Delta G_{\text{H}}^{\ddagger} = 15,33 - 10,79 \xi_{\pi_x} + 0,232 \lg K_i, \text{ ккал/моль}, \quad (3)$$

Константу основности (K_i) можно рассчитать по следующим формулам:

$$\lg K_i = -108,9 + 0,528 \text{PA}, \text{ ккал/моль}; \quad (4)$$

$$\text{PA} = 367,2 + \Delta H_f^{\circ} (\text{олефина}) - \Delta H_f^{\circ} (\text{R}^+), \text{ ккал/моль}, \quad (5)$$

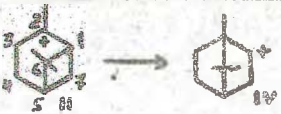


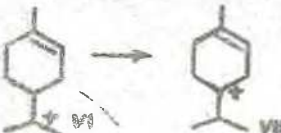
где PA - сродство к протону.

Приняв $\xi_{\pi_x} = 1$ для моноциклических карбениевых ионов, по формулам (3-5) был рассчитан активационный барьер 1,2 сдвига при перегруппировке иона (VI) в ион (VII).

Что касается перегруппировки иона (II) в ион (VI), осуществляемой в результате реакции дециклизации циклобутанового кольца в ионе (II), то в этом случае можно лишь приблизительно оценить активационный барьер раскрытия цикла. Для этого необходимо предположить, что процессы разрыва связи и перегруппировка В-М начинаются и идут сходным образом, достигая при этом одинакового по энергетике переходного состояния. Затем по уравнению (2), принимая внутренний барьер 1,2 сдвига $\Lambda = 20,9$ кДж/моль [2] можно рассчитать (ΔG^{\ddagger}) для раскрытия цикла в ионе (II).

Результаты расчета активационных барьеров 1,2 сдвигов мигрантов в карбениевых ионах представлены в табл.2.

Табл. 2. Активационные барьеры 1,2 сдвига мигрантов в карбениевых ионах (газовая фаза)

Тип перегруппировки карбокатионов	Мигрант	$\Delta H_f^{\circ}, \text{R}^+$ кДж/моль	Λ_0 , кДж/моль	ΔG^{\ddagger} , кДж/моль
	C ₁ - C ₆	20,6	20,9	33,9
	C ₁ - C ₆	- 81,7	20,9	0,2
	-	- 50,4	20,9	5,02
	H	- 15,2	-	15,3

Проанализируем полученные результаты. Прежде всего отметим, что расчетные данные по энтальпиям образования карбокатионов, полученные с применением силового поля MMX, хорошо согласуются с общими представлениями о стабильности карбениевых ионов. Так, наибольшей стабильностью обладают аллильные и третичные ионы (VI, V, VII, XVIII, XI). Более низкую стабильность третичного иона (II) можно объяснить наличием в его структуре высоконапряженного циклобутанового кольца.

Об этом свидетельствует и высокое значение энергии напряжения для этого иона (163,17 кДж/моль). С увеличением размера цикла, деформации валентных углов и связей в бициклических ионах уменьшаются, что приводит к снижению энергии напряжения для ионов (IV) и (V), примерно на 60 кДж/моль (табл. 1).

Данные табл. 2 позволяют нам сделать вполне обоснованный вывод о наиболее вероятных путях перегруппировок карбениевого иона (II). Расчеты показали, что наиболее легко должна протекать реакция дециклизации иона (II) с образованием третичного моноциклического иона (VI), его дальнейшая перегруппировка в ион (VII) также выгодна с термодинамической точки зрения. Обе перегруппировки протекают с активационным барьером не более 15 кДж/моль. Этот путь приводит к образованию моноциклических терпенов при изомеризации α -пинена. Перегруппировка иона (II) в ион (IV) с термодинамической точки зрения будет менее выгодной, так как приводит к образованию менее стабильного карбениевого иона и проходит с более высоким активационным барьером. Дальнейшая перегруппировка иона (IV) в ион (V), согласно расчетам, протекает достаточно легко и приводит к образованию камфена (XII). Таким образом, расчеты показали, что изомеризация α -пинена в моноциклические терпены более выгодна с термодинамической точки зрения, чем его изомеризация в бициклические терпены. Такой вывод был сделан на основании прогноза наиболее вероятных путей перегруппировок карбениевых ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. де Майо. Терпеноиды. Пер. с англ. / Под ред. В. Ф. Кучерова. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Sorensen T.S. Terpene Rearrangements from a Superacid Perspective // Accounts Chem. Res., - 1976, - V.9 - P.257-265.
3. Ryonosuke M., Yohko Y., Kasuo T., Shoolery S.W. Acid-catalyzed rearrangements of the pinyl system // J. Org. Chem., - 1988, - Vol.53, - N.2, - P.358-360.
4. Буркерт У., Элленджер Н. Молекулярная механика. - М.: Мир, 1986.
5. Бурштейн К.Я., Щорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. - М.: Наука, 1989.

6. Arnett E.M., Pienta N.L. Stabilities of carbonium ions in solution. 10. A thermochemical comparison of the relative stabilities of longlived 2-norbornyl and butyl cations in sulfuric acid / antimony pentafluoride // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - V.102. - P.3329-3332.
7. Gleicher G.J., Schleyer P.R. Conformational Analysis of Bridgehead Carbonium Ions // J. Am. Chem. Soc. - Vol.89. - N.3. - P.582-593.
8. Muller P.M., Blans J., Mareda J. Steric Effects on Reaction Rates. Part.IX. Force-Field Parameters for Bridgehead and Rigid Tertiary Carbonium Ions // Helv. Chim. acta. - 1986. - V.69. - P.227-231.
9. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры. - М.: Лесная промышленность, 1976.
10. Гатилов Ю.В., Корчагина Д.В., Багрянская И.Ю. и др. Стабильные карбокатионы из терпеноидов. Перегруппировки 1-замещенных кариолонов в суперкислотах // Журн. орг. хим. - 1985. - Т.21. - С.7-23.
11. Морозов С.В., Шубин В.Г., Коптюг В.А. Об электронном влиянии структуры аренииевых ионов на скорость вырожденных 1,2 - сдвигов атома водорода и метильной группы // Журн. орг. химии. - 1989. - Т.25 - С.889-899.

УДК 647.817-41

И.А.Хмызов, ассистент;
Т.В.Соловьева, доцент;
В.Б.Снопков, доцент;
Т.П.Шкирандо, научн. сотр.

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ КАРБАМИДОМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

It is proved that the use of dry carbamide reduces effectively the viscosity and surface tension of ligno-sulfonate. It improves their distribution on the surface of wood fractions in the production of particale-board.

В настоящее время в Республике Беларусь на 7 предприятиях ежегодно может производиться до 360 тыс.м² древесностружечных плит (ДСтП). При этом на их изготовление требуется порядка 45 тыс.тонн карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО), являющихся дефицитными и дорогостоящими ввиду отсутствия в республике производства формалина. Поэтому проблема сокращения потребления этого продукта в производстве ДСтП весьма актуальна. Одним из наиболее реальных путей снижения удельного расхода КФО является частичная их замена на модифицированные технические лигносульфонаты (ТЛС). Разработанная авторами технология включает последовательную обработку древесной стружки ТЛС и КФО [1]. Технология позволяет сократить на 20% расход КФО и снизить их токсичность до класса эмиссии формальдегида Е-2.