5. А.с. 1076295 СССР, М. [illegible] В 29 J 5/00. Способ производства древесноволокнистых плит / В.М.Резников, Т.В.Сухая, Т.П.Шкирандо (СССР).-350989/29-15; Заявлено 05.11.82; Опубл. 28.02.84. Бюл.8. - С.2.

УДК 547.992.3:541.128

Т.С.Селиверстова, доцент;
М.А.Кушнер, науч. сотр.;
Л.Г.Матусевич, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ЛЕЖАЩИХ В ОСНОВЕ КИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ, В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ СМЕСЯХ

There was investigated effect of aprotonic organic solvent acetone upon the rate of acid hydrolysis of ether bond of model compouds of lignin, lignocarbohydrate complex and cellulose.

Одним из перспективных способов получения целлюлозы является кислотная делигнификация древесины в смесях воды с органическими растворителями, такими, как ДМСО, диоксан, ацетон, сульфолан, уксусная кислота и др.

Необходимым этапом на пути создания технологических режимов варок древесины с органическими растворителями является исследование эффектов растворителя на химические реакции, лежащие в основе делигнификации.

Делигнификацию древесины можно представить как совокупность множества сложных и одновременно протекающих химических и физико-химических процессов с участием основных компонентов древесинного вещества. Среди этих процессов первостепенное значение имеют следующие химические реакции: 1) деструкция β-эфирных связей лигнина, ведущая к его фрагментации; 2) гидролитическое расщепление лигноуглеводных связей; 3) гидролиз гликозидных связей целлюлозы.

Ранее нами были проведены исследования по влиянию органических растворителей диоксана, ДМСО и уксусной кислоты на скорость и механизм этих реакций с использованием модельных соединений лигнина, лигноуглеводного комплекса и целлюлозы [1,2]. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных результатов и литературных данных по органосольвентным варочным процессам. В результате был предложен методологический подход к исследованию влияния растворителя на процесс делигнификации древесины, который заключается в изучении эффектов растворителя на кинетику и механизм трех реакций: реакции элиминирования бензилспиртовой группы этилгваяцилкарбинола (I), гидролиза О-гликозидной связи гваяцилглюкозида (II) и целлобиозы (III).

В настоящей работе изложены результаты кинетических исследований вышеназванных реакций в смесях воды с апротонным органическим растворителем ацетоном.

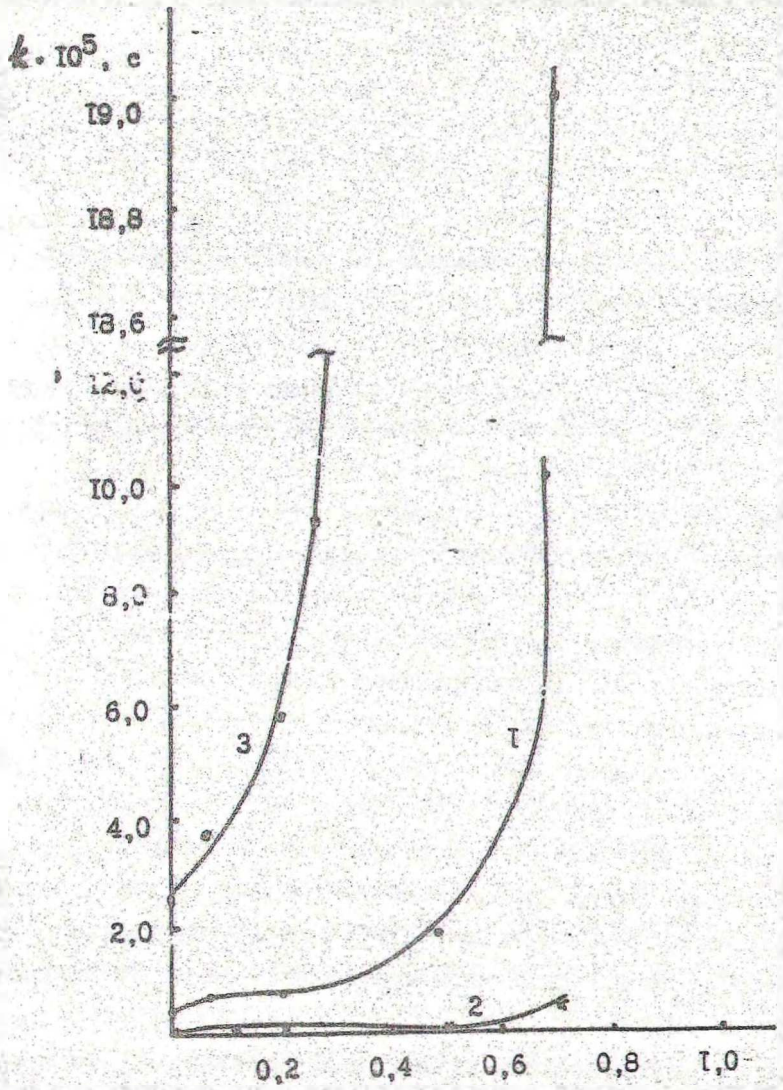


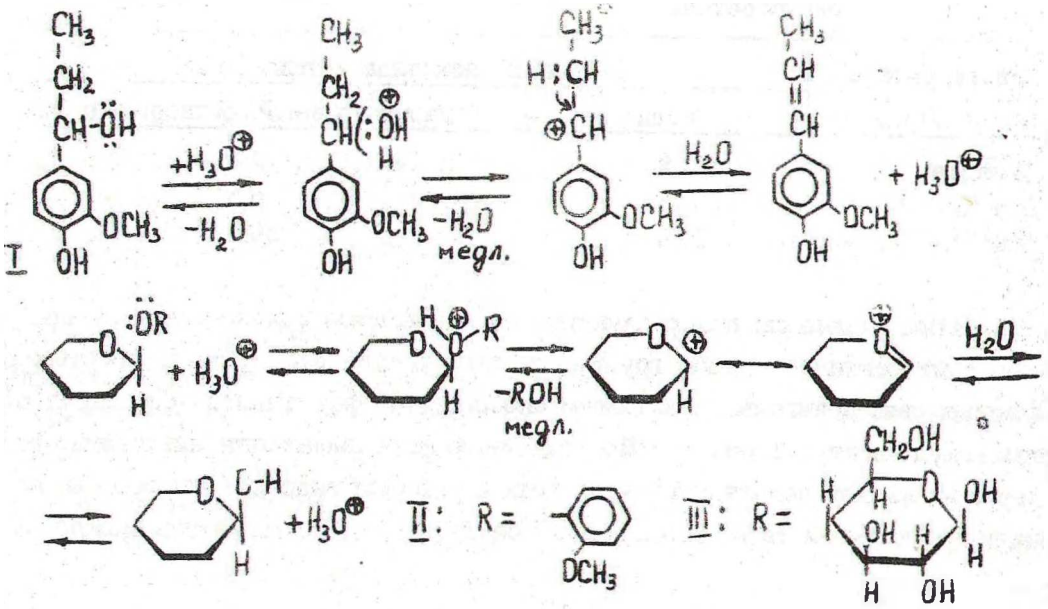
Рис. Зависимость константы скорости кислотного гидролиза гваяцилглюкозида (1), целлобиозы (2) и элиминирования бензилспиртовой группы (3) от состава смешанного водно-ацетонового растворителя

На рис. приведены зависимости константы скорости исследуемых реакций от состава смешанного водно-ацетонового растворителя. Как видно из рис., зависимость константы скорости исследуемых кислотно-каталитических реакций имеет сложный характер. Закономерность изменения константы скорости от состава растворителя для элиминирования бензилспиртовой группы I и для гидролиза О-гликозидных связей II и III одинакова. Вначале при добавлении к воде небольших количеств ацетона наблюдается некоторое увеличение скорости ре-

акции вплоть до X_s = 0,3-0,4 мольн. доли. При более высоких концентрациях ацетона в смешанном растворителе эффект ускорения возрастает.

При исследовании реакций, протекающих в смешанных растворителях, следует иметь в виду, что на скорость и механизм процесса могут оказывать существенное влияние специфическая и неспецифическая сольватация переходного состояния и реагирующих частиц [3], а также полярность среды и другие эффекты растворителя. Согласно [3] для реакций в смешанных растворителях зависимость lnk от мольной доли одного из компонентов смеси должна быть прямолинейной, если оба компонента вступают в однотипное сольватационное взаимодействие. Если компоненты бинарной смеси способны к специфической сольватации, наблюдается отклонение от прямолинейности. Нами были построены зависимости lnk от мольной доли ацетона в смешанном растворителе. Отклонения от прямолинейности полученных зависимостей указывают на специфические взаимодействия в смешанном растворителе. Способность к специфической сольватации проявляет очевидно ацетон, так как при увеличении его содержания в смеси кривая зависимости спрямляется, что объясняется сдвигом сольватационных равновесий.

Наряду со специфической сольватацией на скорость реакции в смешанных растворителях большое влияние может оказывать полярность среды [4]. Поэтому нами для исследованных реакций построены зависимости lnk от 1/ε. Прямолинейный участок этой зависимости имеет положительный наклон, что свидетельствует в пользу участия в лимитирующей стадии положительного иона и, следовательно, о карбонийионном механизме реакции (El - элиминирования I и Al - гидролиза глюкозидов) в смешанных водно-ацетоновых средах.



Как видно из представленных схем реакций, активной кинетической частицей в исследуемых превращениях является протонированная форма субстрата, и скорость реакции определяется ее концентрацией. Концентрация протонированной формы тем выше, чем больше константа основности субстрата и выше активность ионов водорода. Последние в смесях воды с апротонным растворителем ацетоном возрастает вследствие разрушения сольватных оболочек, что и приводит к увеличению скорости реакций.

Таким образом, обнаружено, что апротонный растворитель ацетон увеличивает скорость реакций, лежащих в основе кислотной делигнификации древесины. Однако эффект ускорения для реакций элиминирования спиртовой группы I, гидролиза гликозидной связи II и III различен. Это наглядно видно из рис. Наибольшее увеличение скорости при переходе от воды к смешанному водно-органическому растворителю с содержанием ацетона X_s = 0,69 мольн. доли наблюдается для реакции элиминирования I - в 87 раз (практически на 2 порядка), гидролиза II - в 22 раза, гидролиза III- в 15 раз. Следует отметить, что в водно-ацетоновом растворителе повышается также соотношение констант скоростей гидролиза гликозидной связи арилгликозида II и целлобиозы III, то есть возрастает селективность процесса. Так, в воде это соотношение равно 20, а в водно-ацетоновом растворителе с X_s = 0,69 мольн. доли оно равно 30. Если сравнить селективность действия ацетона и других исследованных нами апротонных органических растворителей на гликозидную связь арилгликозида и углевода, то их можно расположить в ряд ацетон > ДМСО > диоксан, т.е. ацетон действует наиболее избирательно (табл.).

Таблица. Зависимость соотношения констант скоростей гидролиза гваяцилглюкозида и целлобиозы от состава смешанного растворителя.

Растворитель	k гваяцилглюкозида/ k целлобиозы	
	вода	вода:апротонный растворитель 9:1
Диоксан	8,8	2,4
ДМСО	8,8	6,5
Ацетон	20,0	30,1

Итак, можно сделать следующий вывод. Ацетон сильно ускоряет элиминирование бензилспиртовой группы, лимитирующей расщепление простых β-эфирных связей лигнина, тем самым способствуя эффективной деградации полимолекул лигнина, приводящей к ускорению делигнификации, аналогично действует на лигноуглеводные связи и, хотя и ускоряет гидродиз целлюлозы, но в значительно меньшей степени. В этой связи данный растворитель можно оха-

рактеризовать, как достаточно избирательный и подходящий для получения целлюлозы с хорошим выходом, прочностными показателями и в щадящем 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 carbonium ions and activations barriers of carbocations α-pinene rearrangements 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 - реакций, с 1, 2 миграцией различных мигрантов (Н, алкил или алициклический фрагмент) к карбкатионному 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°С и