

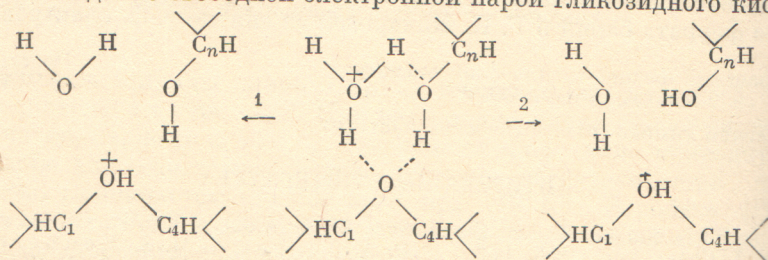
УДК 661.728+541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КиргССР В. И. ИВАНОВ, В. А. АФАНАСЬЕВ,
Р. И. САРЫБАЕВА

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ГЛИКОЗИДНЫХ СВЯЗЕЙ И КИНЕТИКА КИСЛОТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

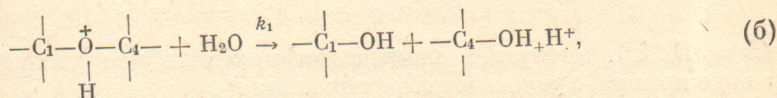
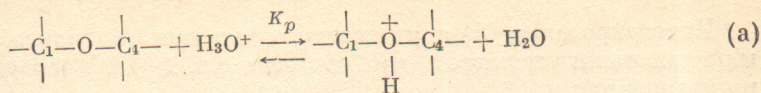
До настоящего времени влияние водородных связей на кинетику кислотно-катализируемой деструкции целлюлозы рассматривалось преимущественно с точки зрения стерических препятствий, создаваемых водородными мостиками (¹). Между тем, принимая во внимание донорно-акцепторный характер водородных связей (²), следует полагать, что они могут оказывать и непосредственное влияние на электронное состояние О-гликозидных связей. Очевидно, что включение ацетального кислорода в слабую водородную связь приводит к уменьшению электронной плотности на ацетальном кислороде, вследствие чего уменьшается вероятность протонизации его в условиях кислотного катализа. С другой стороны, для случая сильных водородных связей оказывается возможным индуцированный перенос протона, участвующего в образовании водородного мостика, при атаке внешнего кислотного агента на гидроксильный кислород (аналог «эстабильного» переноса протонов в водных растворах (³)). С качественной стороны эффекты влияния водородной связи можно иллюстрировать схемой, предусматривающей конкуренцию двух потенциальных протонодоноров — ионов гидроксония и гидроксильных групп, включенных в водородную связь, за обладание свободной электронной парой гликозидного кислорода.



Таким образом, ацетальные кислородные атомы, вовлеченные в водородные связи, должны быть неравноценными по своим протонакцепторным свойствам. Из этого следует, что в условиях кислотного катализа О-гликозидные связи целлюлозы должны быть неэквивалентными по энергии активации. Это представление об энергетической неоднородности О-гликозидных связей позволяет объяснить аномалии в кинетике гетерогенной деструкции целлюлозы.

В гетерогенных условиях наблюдается аномально высокая скорость деструкции целлюлозы в начальный период, вследствие чего кинетика процесса не подчиняется уравнению первого порядка, выведенного в предположении о равноценности деструктируемых связей. Примером могут служить полученные нами кривые падения средней степени полимеризации (с. п.) хлопковой целлюлозы в процессе кислотного гидролиза (рис. 1). Эти кривые не спрямляются в полулогарифмических координатах, соответствующих линейаризованному уравнению первого порядка, что указывает на изменение константы скорости гидролиза при изменении глубины протекания гидролиза.

Для учета энергетической неоднородности гидролизующихся связей в уравнениях формальной кинетики рассмотрим основные стадии гидролиза в условиях кислотного катализа:



где k_1 — константа скорости расщепления гликозидной связи, K_p — константа равновесия протонизации гликозидного кислорода, связанная со свободной энергией протолитического акта уравнением:

$$\Delta F_H = -RT \ln K_p. \quad (1)$$

Используя выражение для константы равновесия протолитической стадии (а) и полагая, что в условиях кислотного катализа определяющей является

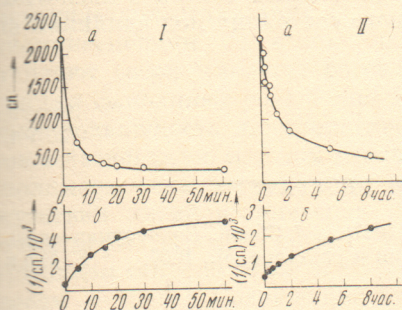


Рис. 1

Рис. 1. а — изменение с.п. хлопковой целлюлозы в процессе гидролиза 3% HCl при 96° (I) и при 76° C (II), б — то же в координатах уравнения первого порядка

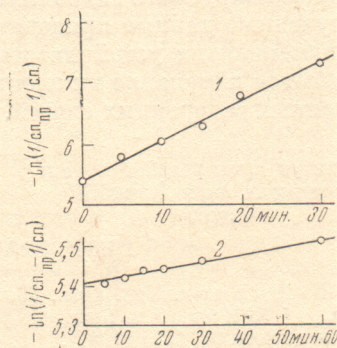


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика гидролиза хлопковой целлюлозы в 3% HCl при 96° (1) и в 0,3% HCl при 76° C (2) в координатах уравнения (8). Константы скорости k_2 равны $0,067 \pm 0,05$ и $0,0023 \pm 0,0002 \text{ мин}^{-1}$ соответственно

на стадии (б), получим выражение для концентрации протонизованных гликозидных связей в функции свободной энергии активации $\Delta F^\ddagger$:

$$C = B e^{-\Delta F^\ddagger / RT}, \quad (2)$$

где $B = C_0 [H^+] \exp(\Delta F_1^\ddagger / RT)$, C_0 — общая концентрация гликозидных связей, $\Delta F_1^\ddagger$ — свободная энергия активации стадии (б). Полагая, например, что $\Delta F^\ddagger$ изменяется в процессе деструкции по простому экспоненциальному закону

$$\Delta F^\ddagger = a - b e^{-k_2 t},$$

где a и b — постоянные, имеющие смысл максимальной и минимальной свободной энергии активации, k_2 — константа скорости, будем иметь

$$dC / dt = -B C e^{-k_2 t}. \quad (3)$$

Выражая с.п. в функции концентрации гликозидных связей и используя соотношение (2)

$$C = P(1 - 1/\text{с.п.}), \quad (4)$$

где P — концентрация продуктов расщепления с предельным значением степени полимеризации (с.п._{пр}), получим:

$$dc_{\text{с.п.}} / dt = -B(c_{\text{с.п.}}^2 - c_{\text{с.п.}})e^{-k_2 t} \quad (5)$$

Интегрирование (5) с учетом того, что при гидролизе разбавленными минеральными кислотами, как правило, с.п. > 10 , приводит к следующему уравнению:

$$1 / c_{\text{с.п. пр}} - 1 / c_{\text{с.п. t}} = D e^{-k_2 t} \quad (6)$$

($D = B / k_2$), которое в полулогарифмических координатах выражается в виде прямой, с угловым коэффициентом k_2 .

Для проверки уравнения (6) нами изучена кинетика гидролиза хлопковой целлюлозы в широком интервале концентраций соляной кислоты (модуль 1 : 100); с.п. образцов определялась по вязкости разбавленных растворов целлюлозы в куприэтилендиаминах по общепринятой методике. Полученные кинетические кривые падения с.п. удовлетворительно прямяются в координатах уравнения (6), как это показано на примере данных гидролиза в 3 и 0,3% HCl при 96 и 76° C (рис. 2). Эти факты свидетельствуют о применимости уравнения (6) для описания кинетики кислотно-катализируемого гидролиза целлюлозы.

Полученные данные приводят к выводу, что одним из решающих факторов, изменяющих устойчивость О-гликозидных связей в кислотных средах, является изменение их электронного состояния под влиянием внутримолекулярных и межцепных водородных связей.

Институт органической химии
Академии наук КиргССР
Фрунзе

Поступило
20 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Шарков, Усп. хим., 36, 312 (1967). ² Сборн. Водородная связь, «Наука», 1964. ³ Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, М., 1966. ⁴ E. Montroll, J. Am. Chem. Soc., 63, 1215 (1941).