

УДК 542.913

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ДИМЕРНЫХ СТРУКТУР ЛИГНИНА

Д.Д. Ефрюшин, к.х.н.; Н.О. Губко, студент; К.С. Кебцев, студент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
г. Барнаул

Лигнин, будучи вторым по распространенности биополимером в природе, находит крайне ограниченное применение в промышленности. Из-за сложной сетчатой структуры, полидисперсности, а также разнообразия функциональных групп переработка его препаратов затруднена. Исследования, проводимые нами ранее, показали, что лигнин в составе древесного комплекса достаточно активно вступает в реакции ацилирования, т.е. присоединения остатка карбоновой кислоты, что позволяет значительно изменить физико-химические и механические свойства образцов. Одной из ряда предложенных нами ацилирующих систем является смесь на основе уксусной кислоты, тионилхлорида, толуола и серной кислоты, которая показала свою эффективность на практике. Однако до сих пор не выявлен точный механизм взаимодействия реагентов с лигнином, а также очередность протекания процессов.

В данном исследовании рассмотрен квантово-химический расчет взаимодействия димерных структурных единиц лигнина с ацилирующей системой на основе уксусной кислоты и тионилхлорида, на основании которого можно прогнозировать возможность применения данной ацилирующей системы для синтеза продуктов из технических лигнинов. С помощью расчёта можно определить энергии Гиббса реакций, что указывает на возможность их протекания.

Для поиска пути протекания реакции ацилирования лигнина был произведен квантово-химический расчет с использованием метода теории функционала плотности (DFT). В данном методе химические соединения представляют собой систему, состоящую из совокупности взаимодействующих между собой электронов, которые удерживаются решёткой из атомных ядер. В данном методе используется понятие электронной плотности в основном состоянии, распределение которой описывается одночастичным уравнением Шрёдингера [1-3].

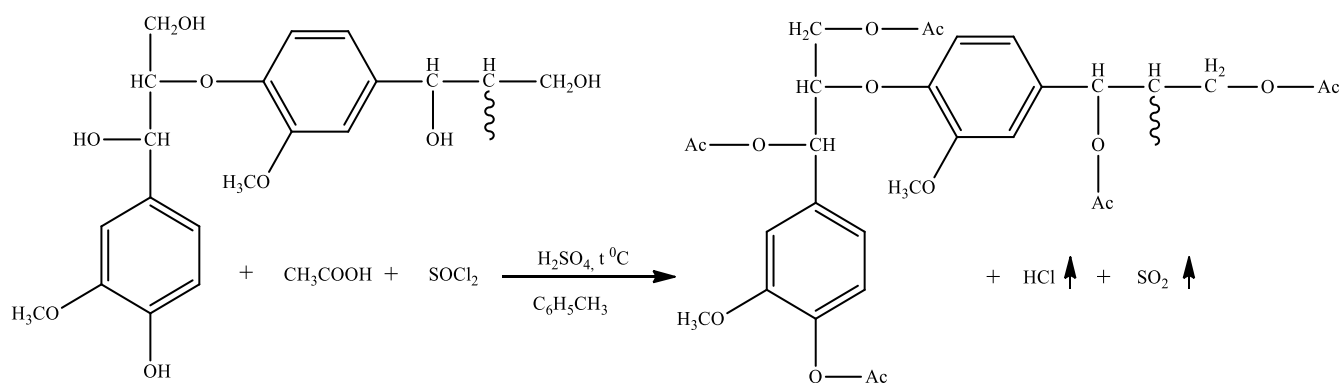
Вычисления проводились при помощи программы PC GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) методом DFT/B3LYP в рамках базиса 6-31G для димерных структур гваяцилпропановых (ГПЕ; G-) единиц, т.к. на практике мы производим ацилирование лигнина хвойных пород древесины, где преобладают G-единицы [4].

С помощью расчёта можно определить энергии Гиббса реакций, что указывает на возможность их протекания. В случае если она отрицательная, процесс может протекать самопроизвольно при указанных условиях. Расчёт производится по формуле (1):

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta G_{\text{исходных реагентов}} \quad (1)$$

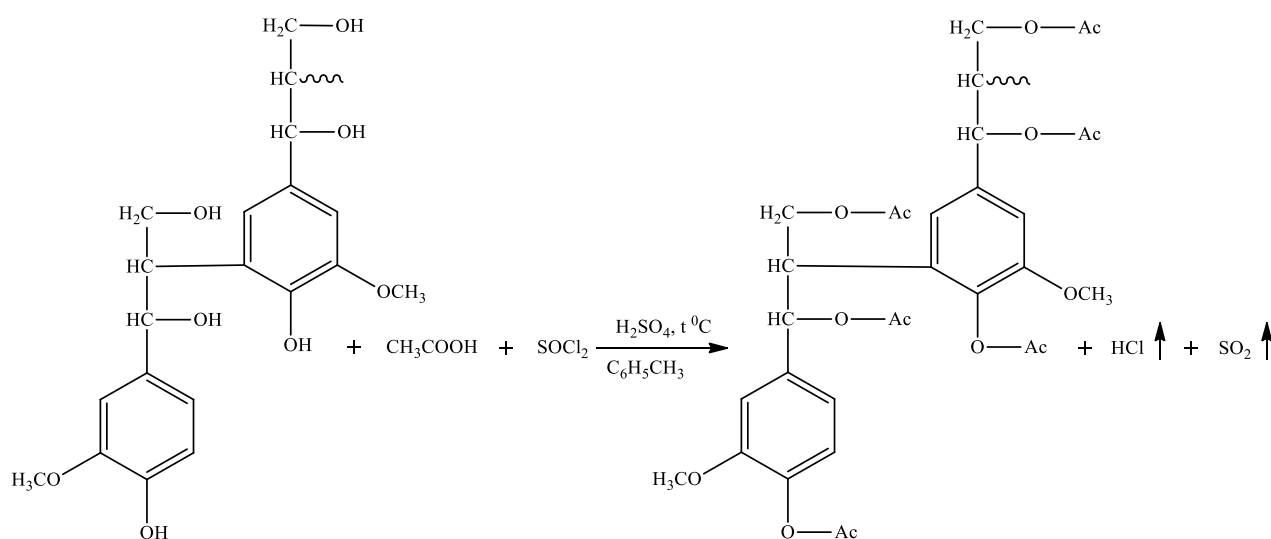
ГПЕ могут соединяться в димерные структуры различными способами [5]: посредством простой эфирной связи β -O-4, ковалентной одинарной связью β -5, либо образуя дифенильную структуру 3-5. Данные структуры также могут сочетаться, образуя сложную сетчатую систему.

Исходя из указанных димерных структур, предполагается, что реакция ацилирования может протекать по следующим схемам, указанных на рисунках 1-3 (где Ac – ацильный остаток уксусной кислоты CH_3CO -).



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -23,96 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 1 – Ацилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи β -O-4



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -172,50 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 2 – Ацилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством ковалентной одинарной связи β -5

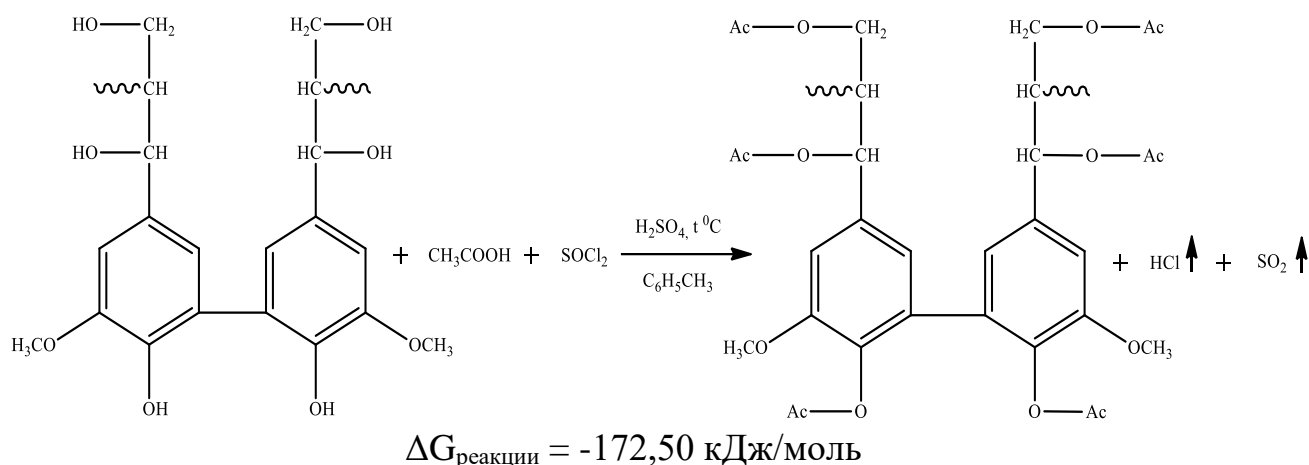


Рисунок 3 – Ацилирование димерной дифенильной структуры на основе ГПЕ

Согласно литературным данным, преобладающим типом связей в лигнине являются β -O-4, которые являются неустойчивыми. На основании этого нами выдвинуто предположение, что данные структуры подвергаются деструкции в процессе ацилирования по схеме, представленной на рисунке 4.

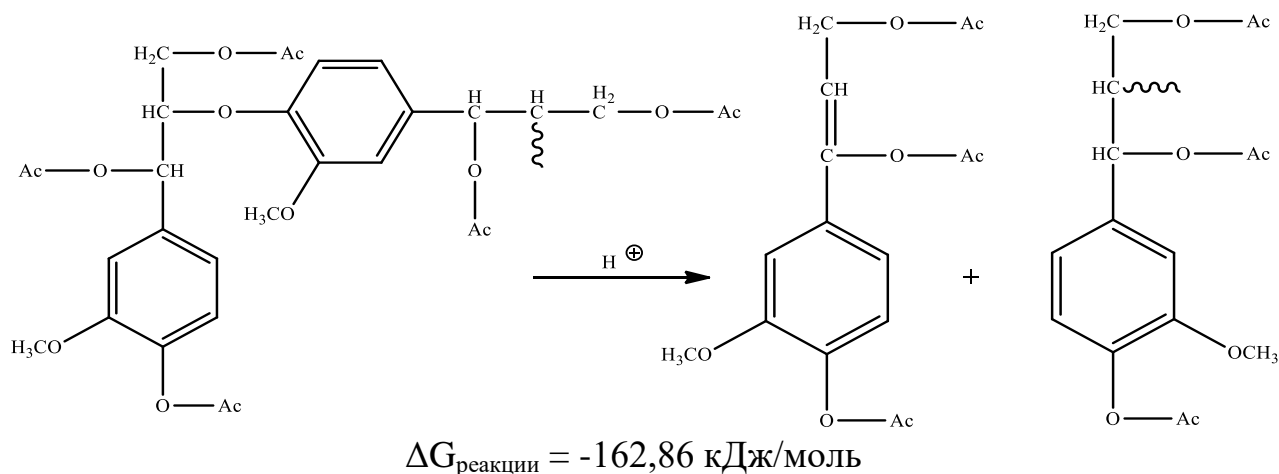


Рисунок 4 – Схематический процесс деструкции ацилированной димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи β -O-4

На основании предварительного квантово-химического расчета установлено, что химическая реакция взаимодействия димерных структур протекает самопроизвольно при стандартных условиях. Первыми в реакцию ацилирования вступают димерные дифенильные и структуры, образованные посредством ковалентной одинарной связи β -5. Преобладающие в лигнине структуры, образованные связью β -O-4, вероятнее всего подвергаются деструкции в кислой среде.

Список литературы:

- 1 Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource] / A. A. Granovsky. – Electronic text data. – Liverpool, 1994-2011. – Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>. – Title from screen.
- 2 Schmidt, M.W. PC GAMESS / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347-1363.
- 3 Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- 4 Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 370 с.
- 5 Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/depolymerization-and-activation-of-lignin-current-state-of-knowledge-and-perspectives> (04.05.2022).