

УДК 547.992.3

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА1. ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРОЛИЗ БЕНЗИЛЭФИРНОЙ СВЯЗИ
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА

Использование различных органических растворителей для делигнификации древесины в последние годы привлекает все большее внимание исследователей в различных странах [1], так как их применение открывает широкие возможности для создания малоотходных и экологически безопасных технологий переработки растительного сырья. В частности, одним из перспективных делигнифицирующих агентов является уксусная кислота, выступающая как среда и реагент при делигнификации древесины водными растворами уксусной и надуксусной кислот [2, 3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии уксусной кислоты на реакции, лежащие в основе процессов делигнификации.

При делигнификации древесины в кислой среде важную роль играет гидролитическое расщепление бензиловых эфирных связей лигнина. Целью настоящего исследования было изучение влияния уксусной кислоты на кислотно-катализируемый гидролиз бензиловой эфирной связи метилового эфира ванилинового спирта (МЭВС) как соединения, моделирующего простую α -алкилалкильную эфирную связь лигнина. Реакцию изучали в воде и в смешанном растворителе вода—уксусная кислота переменного состава в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Во всем интервале составов растворителя кинетика реакции удовлетворительно описывается уравнением реакции 1-го порядка. На рис. 1 представлены кинетические кривые и полулогарифмические анаморфозы для реакции в воде и в смешанном растворителе.

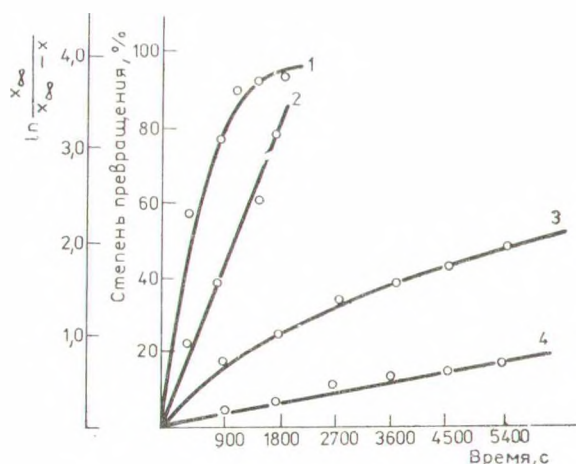


Рис. 1. Кинетические кривые (1, 3) и полулогарифмические анаморфозы (2, 4) реакции гидролиза МЭВС в водном растворе (3, 4) и в 70%-ном растворе CH_3COOH (1, 2) (0,1 н. H_2SO_4 , 50°C).

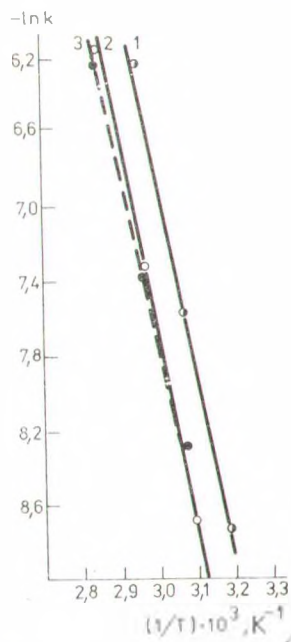
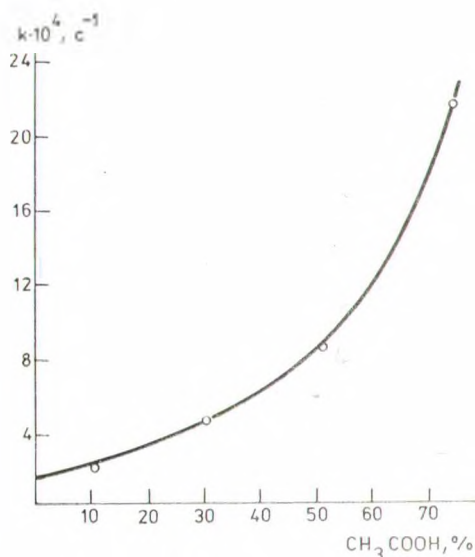


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от концентрации уксусной кислоты.

Рис. 3. Зависимость константы скорости гидролиза МЭВС от температуры в аррениусовских координатах: 1 — H_2O , 0,1 н. H_2SO_4 ; 2 — 10%-ный раствор CH_3COOH , 0,1 н. H_2SO_4 ; 3 — 30%-ный раствор CH_3COOH , 0,1 н. H_2SO_4 .

Ранее нами было изучено [4] влияние апротонных растворителей диоксана и ДМСО на скорость реакций нуклеофильного замещения бензилэфирных связей модельных соединений лигнина и было установлено, что увеличение содержания апротонного компонента в реакционной смеси приводит к значительному уменьшению скорости реакции. Кроме того, показано, что кислотнo-каталитический гидролиз простых бензиловых эфиров в смесях воды с апротонными растворителями протекает как бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения $A_{AC}2$, но отмечалось, что в кислой среде в водно-органических растворителях может осуществляться смешанный механизм с преобладающим вкладом бимолекулярного механизма, причем переходное состояние полярно: связь бензильного атома углерода с уходящей группой более рыхлая, чем вновь образующаяся. При переходе к более полярному растворителю — воде происходит увеличение растяжения связи бензильного углеродного атома с уходящей группой, переходное состояние приобретает карбоний-ионный характер.

В данной работе нами установлено, что уксусная кислота ускоряет гидролиз бензиловой эфирной связи (рис. 2).

С целью уточнения механизма кислотного гидролиза МЭВС в водно-уксуснокислом растворителе по температурным зависимостям константы скорости (рис. 3) были определены активационные параметры реакции E и ΔS^\ddagger для реакции в воде и в смешанном растворителе. Полученные значения приведены в таблице.

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА МЭВС

Условия проведения реакции	E , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
H_2O , 0,1 н. H_2SO_4	114,11	27,26
10% CH_3COOH , 0,1 н. H_2SO_4	111,81	20,20
30% CH_3COOH , 0,1 н. H_2SO_4	110,41	24,65

Из данных таблицы видно, что энтропия процесса имеет положительное значение как в водном растворе, так и в смешанных водно-уксуснокислых средах, что свидетельствует о карбоний-ионном механизме реакции. Увеличение скорости реакции при переходе от воды к растворителю с большим содержанием уксусной кислоты, очевидно, связано со стабилизацией карбокатиона по мере возрастания содержания уксусной кислоты в реакционной среде.

При изучении реакций 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 [5], а также полярность среды и другие эффекты растворителя.

Согласно [5], для реакций, протекающих в смешанных растворителях, зависимость k и $\ln k$ от мольной доли X_S одного из компонентов смеси должна быть прямолинейна, если оба компонента вступают с растворенным веществом в одностипное сольватационное взаимодействие. Если компоненты бинарной смеси способны к специфической сольватации, наблюдаются отклонения от прямолинейности.

Нами были построены зависимости k и $\ln k$ от мольной доли CH_3COOH в смешанном растворителе (рис. 4). Отклонения от прямолинейности полученных зависимостей указывают на специфические взаимодействия в смешанном растворителе. Способность к специфической сольватации проявляет, очевидно, уксусная кислота, так как при увеличении ее содержания в смеси кривые зависимостей спрямляются, что объясняется сдвигом сольватационных равновесий.

Наряду со специфической сольватацией на скорость реакции в смешанных растворителях большое влияние может оказывать полярность среды. Чтобы определить влияние полярности среды на реакции в бинарных растворителях, для ион-дипольного взаимодействия в растворах Амисом [6] было выведено уравнение

$$\ln k = \ln k_\infty + \frac{ze\mu_0}{k_B T e r^{\#2}},$$

где z — заряд иона; e — заряд электрона; μ_0 — дипольный момент воды; k_B — константа Больцмана; k и k_∞ — константы скорости реак-

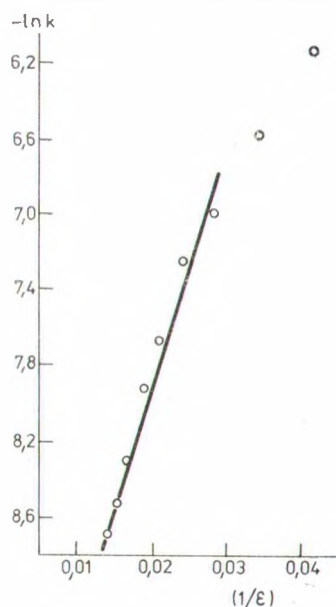
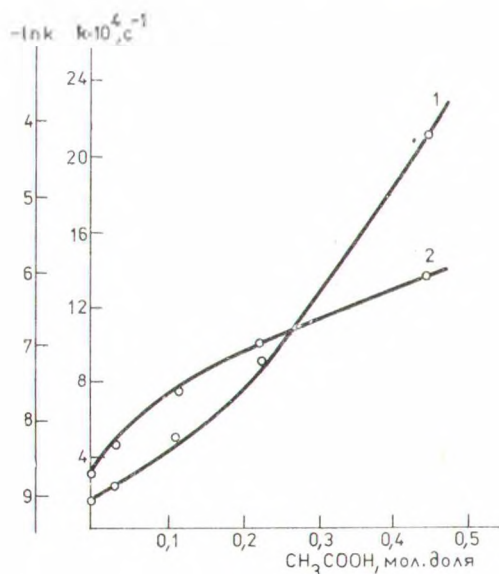


Рис. 4. Зависимость k (1) и $\ln k$ (2) от мольной доли уксусной кислоты в смешанном растворителе.

Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции от полярности среды.

ции в растворе с диэлектрической проницаемостью ϵ и в растворе с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью соответственно; T — температура; r^\ddagger — радиус активированного комплекса реакции.

Согласно этому уравнению зависимость $\ln k$ от $1/\epsilon$ должна быть прямой линией и иметь положительный наклон для положительного иона. Для исследованной нами реакции подобная зависимость представлена на рис. 5. Значения ϵ для смешанных водно-уксуснокислых растворителей получены графическим интерполированием данных работы [7]. Из рис. 5 видно, что прямолинейный участок кривой имеет положительный наклон, что свидетельствует об участии в лимитирующем акте реакции положительного иона и подтверждает сделанный нами вывод о карбоний-ионном механизме превращения МЭВС в смешанных водно-уксуснокислых средах. Отклонения от прямолинейности могут быть вызваны специфической сольватацией реагирующих частиц и переходного состояния в растворах с большим содержанием уксусной кислоты [8].

Уравнение Амиса позволяет также рассчитать расстояние между реагирующими частицами при максимальном сближении в лимитирующем акте реакции (радиус активированного комплекса r^\ddagger). Рассчитанное нами по прямолинейному участку кривой значение r^\ddagger оказалось равным 1,17 Å. Порядок данной величины согласно [6] указывает, что наряду со специфической сольватацией протекают электростатические взаимодействия, которые оказывают значительное влияние на скорость и механизм реакции.

МЭВС синтезирован согласно [9] из ванилина восстановлением боргидридом натрия с последующим метилированием ванилинового спирта. Т. пл. очищенного продукта 34—35°C, что соответствует литературным данным [9].

Методика кинетического исследования. Приготавливалась реакционная смесь концентрацией от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ МЭВС и заливалась в ампулы. Ампулы запаивали и помещали в предварительно нагретый до необходимой температуры термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали и в реакционной смеси определяли концентрацию ванилинового спирта спектрофотометрически по реакции с хинонмонохлоримидом [10].

Константы скорости гидролиза МЭВС в водном растворе и в смешанных растворителях определяли интегральным методом [11], энергию активации графически [11], энтропию активации по уравнению Эйринга [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непенин Ю. Н., Мялицина Л. О., Жалина В. А. Варка целлюлозы с различными органическими растворителями. — Обзорн. информ. «Целлюлоза, бумага, картон». М., 1984, вып. 8. 40 с.
2. Резников В. М., Зильбергейт М. А., Симхович Б. С., Боровская Л. А. Способ получения полуцеллюлозы. А. с. 1142556 (СССР). — БИ, 1985, № 8, с. 13.
3. Зильбергейт М. А. Исследования процесса окислительной делигнификации древесины водными растворами органических надкислот. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1982. 21 с.
4. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния аprotонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. IV. Влияние диоксиана и диметилсульфоксида на кислотно-каталитическое расщепление бензилэфирных связей лигнина. — Химия древесины, 1978, № 3, с. 62—66.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических соединений. Л., 1977. 360 с.
6. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Под ред. М. И. Кабачника. Пер. с англ. М., 1968. 328 с.
7. Proll P. J., Sutcliffe I. M., Walkley J. Species of cobalt(II) acetic acid. Pt 1. Cobaltous acetate in presence of water and sodium acetate. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 65, N 3, p. 455—460.
8. Фиалков Ю. А., Жигомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. М., 1973. 376 с.
9. Larsson S., Lindberg B. Hydrolysis of vanilyl methyl ether. — Acta chem. scand., 1962, vol. 16, N 17, p. 1757—1760.
10. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизмы сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — В кн.: Химия древесины. Рига, 1972, вып. 11, с. 61—67.
11. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., 1985. 592 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М., 1976. 541 с.