

УДК 547.992.3:541.128

Т. С. Аникеенко, Л. Г. Матусевич, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

IV. ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ БЕНЗИЛЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ<sup>1</sup>

Как показано в предыдущих сообщениях [1—3], апротонные растворители диоксан и диметилсульфоксид (ДМСО) во много раз ускоряют реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы, расщепления  $\beta$ -алкиларилэфирной связи и конденсации, которые имеют место при превращениях лигнина в кислой среде. При кислотной делигнификации древесины немаловажную роль играет и расщепление бензилэфирных связей лигнина [4].

Целью настоящего исследования и явилось изучение влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитический гидролиз бензилэфирных связей. В качестве соединений, моделирующих эти связи, использованы гваяциловый эфир вератрового спирта (I) и метиловый эфир вакилинового спирта (II). Реакция проведена в 0,01 М HCl в системах диоксан—вода и ДМСО—вода переменного состава. Из представленных на рис. 1 данных видно, что при добавлении к воде апротонных растворителей скорость расщепления бензилэфирных связей уменьшается, причем зависимость  $k_{\text{эксн}}$  от  $x_S$  практически одинакова для двух различных по характеру растворителей — диоксана и ДМСО. Близкие значения эффективных кинетических параметров реакции ( $E$  и  $\Delta S^\ddagger$ ) для гидролиза I (см. таблицу) свидетельствуют о том, что в исследованных растворителях гидролиз бензилэфирной связи протекает по одному и тому же механизму с образованием одного и того же переходного состояния.

Для гидролитических реакций в водно-органических растворителях часто обнаруживают линейную зависимость между константой скорости и концентрацией воды [6—10], которая дает возможность делать некоторые выводы о механизме превращения.

Так, в работе [6] для нейтрального гидролиза сложных эфиров найдена линейная зависимость  $\lg k = f \left( \lg \frac{x_S}{1-x_S} \right)$  в отношении целого ряда растворителей. Тангенс угла наклона этих прямых ( $m$ ) для всех исследованных растворителей одинаков и равен 2. Авторы интерпретируют величину  $m$  как «истинное» количество молекул воды, непосредственно связанных с эфиром в активированном комплексе.

Зависимость  $\lg k_{\text{эксн}}$  от  $\lg \frac{x_S}{1-x_S}$  линейна (рис. 2) в диапазоне значений  $x_S = 0,05—0,03$  мол. доли, что позволяет рассчитать значение  $m$ . Найдено, что для обоих соединений тангенс угла наклона одинаков,

<sup>1</sup> Сообщение III см. [3].

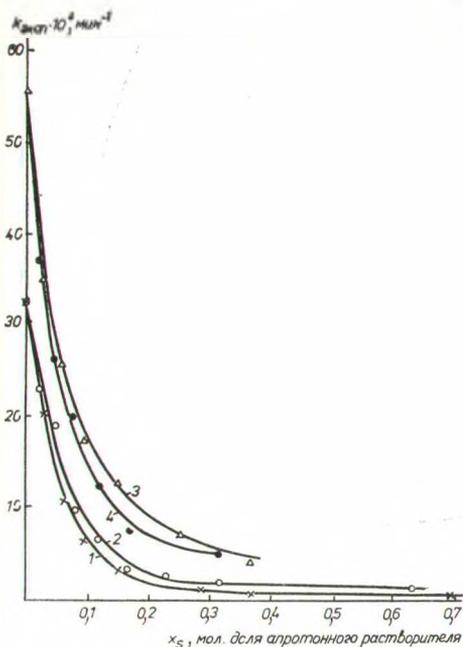


Рис. 1. Зависимость константы скорости гидролиза простых бензиловых эфиров от состава смешанного растворителя: 1, 2 — гваяциловый эфир вератрового спирта, растворители — ДМСО, диоксан; 3, 4 — метиловый эфир ванилинового спирта, растворители — ДМСО, диоксан.

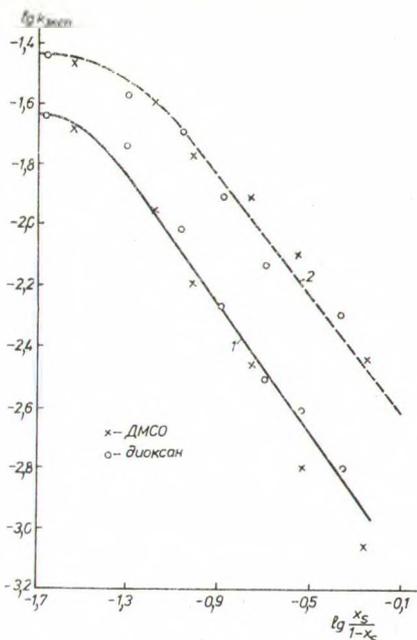
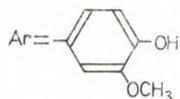
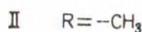
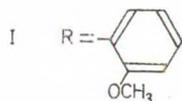
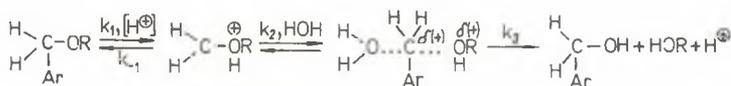


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_{\text{экеп}}$  от  $\lg \frac{x_s}{1-x_s}$  для гидролиза простых бензиловых эфиров: 1 — гваяциловый эфир вератрового спирта, 2 — метиловый эфир ванилинового спирта.

не зависит от растворителя и равен 1, т. е. с простым бензиловым эфиром в активированном комплексе прочно связана одна молекула воды. Этому расчету соответствует следующая схема механизма реакции:



Скорость реакции описывается уравнением

$$\omega = \frac{k_1 k_2 [E] [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}]} \cdot [\text{H}^{\oplus}] \quad (1)$$

Если учесть, что для исследуемой реакции константа скорости обратного разложения  $\text{H}_2\text{C}^{\oplus}-\text{OR}$  намного больше константы скорости его дальнейшего превращения, т. е.  $k_{-1} \gg k_2$ , то

ЭФФЕКТИВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
ГИДРОЛИЗА ГВЯЯЦИЛОВОГО ЭФИРА ВЕРАТРОВОГО СПИРТА  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Растворитель	$x_S$ , мол. доля апротонного рас- творителя	$E$ , кал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , э. е.
Вода*	0	23 600	-4,0
Диоксан—вода	0,02	22 300	-7,2
	0,12	21 500	-12,0
ДМСО—вода	0,15	22 000	-11,7

\* По данным работы [5].

$$\omega = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H^+] [E] [H_2O] = k [E] [H_2O]. \quad (2)$$

Следовательно, реакция отвечает второму порядку ( $S_N2$ ) с константой скорости, пропорциональной концентрации катализатора:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot [H^+]. \quad (3)$$

Это подтверждается экспериментально. Зависимость  $k_{\text{эксп}}$  гидролиза I от концентрации катализатора в водном диоксане представляет собой прямую линию (рис. 3). Эта же зависимость в логарифмических координатах линейна с наклоном близким к  $-1$  (рис. 4), что свидетельствует о специфическом кислотном катализе гидролиза простых эфиров в водно-диоксановой среде.

Из уравнения (2) видно, что скорость реакции зависит от влияния апротонного растворителя не только на активность ионов водорода в предравновесной стадии, но и на взаимодействие протонированного эфира с молекулами воды. В стадии, определяющей скорость, принимают участие протонированный эфир и вода. Между ионами и дипольными молекулами действуют силы электростатического взаимодействия, значения которых, а следовательно, и константа скорости зависят от

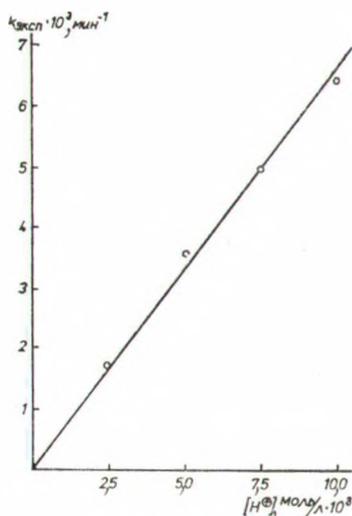


Рис. 3. Зависимость  $k_{\text{эксп}}$  от  $[H^+]$  для гидролиза гваяцилового эфира вератрового спирта ( $t=60^\circ\text{C}$ ,  $x_S=0,12$  мол. доли диоксана).

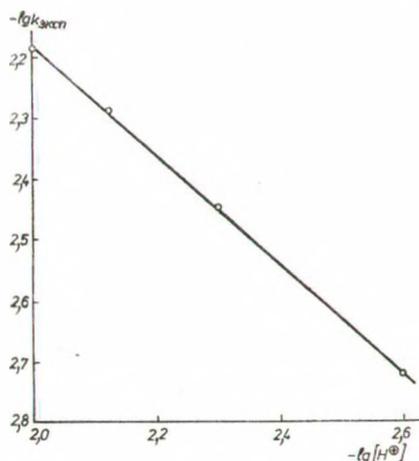


Рис. 4. Зависимость  $-lg k_{\text{эксп}}$  от  $-lg [H^+]$  для гидролиза гваяцилового эфира вератрового спирта ( $t=60^\circ\text{C}$ ,  $x_S=0,12$  мол. доли диоксана).

полярности среды. На рис. 5 представлена зависимость скорости гидролиза простых бензиловых эфиров от полярности среды ( $1/\epsilon$ ). Эта зависимость в области больших концентраций воды линейна. С использованием уравнения Амиса [11]

$$\ln k_{\epsilon} = \ln k_{\epsilon=\infty} + \frac{|Z|e\mu}{\kappa T r^{\neq} \epsilon},$$

по наклону прямой, отображающей эту зависимость, вычислены расстояния максимального сближения реагирующих частиц в лимитирующем акте реакции ( $r^{\neq}$ ). Значения  $r^{\neq}$  для I и II в водно-диоксановой среде, равные  $-1,93$  и  $2,16 \text{ \AA}$  соответственно, свидетельствуют о том, что диэлектрическая проницаемость среды оказывает существенное влияние на кислотный гидролиз бензилэфирных связей, во всяком случае, роль ее сравнима с ролью специфической сольватации. Для I и II в системе ДМСО—вода получены неразумно малые значения параметра  $r^{\neq}$  ( $0,34$  и  $0,36 \text{ \AA}$  соответственно), что указывает на значительную роль специфических (неэлектростатических) эффектов. Если сравнить системы растворителей ДМСО—вода и диоксан—вода, то в первой вклад неэлектростатических эффектов значительно больше.

Следует отметить, что в области значений  $x_S=0,15-0,17$  мол. доли апротонного растворителя происходит переход линейной зависимости  $\lg k_{\text{эксп}}$  от  $1/\epsilon$  в нелинейную. Этой области молярной доли апротонного растворителя ( $x_S=0,1-0,2$  мол. доли) соответствует специфическое изменение структуры воды [12, 13]. Это также свидетельствует о значительном вкладе специфических эффектов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что влияние растворителя на кислотно-каталитический гидролиз бензиловых эфиров заключается как в воздействии на активность катализатора, так и в изменении сольватации исходных веществ и переходного состояния. Скорость реакции уменьшается при добавке апротонного растворителя вследствие уменьшения сольватации переходного состояния за счет связывания молекул воды молекулами ДМСО и диоксана.

Поскольку вода отличается от апротонных растворителей в основном способностью быть донором протонов, можно предположить, что при сольватации переходного состояния большое значение имеют водородные связи.

Метилловый эфир ванилинового спирта синтезирован согласно [14]. Кинетика гидролиза исследуемых эфиров изучена по накоплению конечных продуктов колориметрически [15]. Константа скорости реакции  $k_{\text{эксп}}$  определена по уравнению первого порядка интегральным методом [16], энергия активации определена графически [16], энтропия активации рассчитана по уравнению Эйринга [17]. Численные значения диэлектрической проницаемости для смесей диоксан—вода взяты из работы [18], для ДМСО—вода из [19].

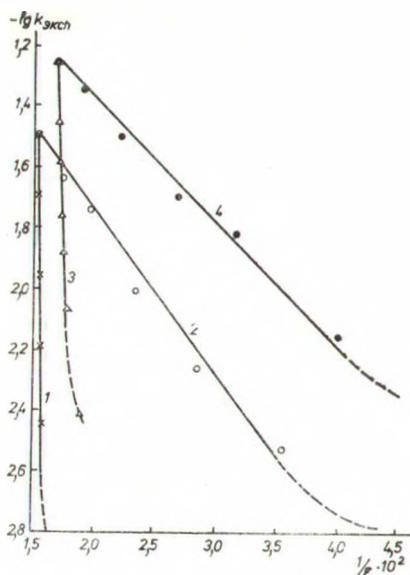


Рис. 5. Зависимость  $\lg k_{\text{эксп}}$  от  $1/\epsilon$  для гидролиза простых бензиловых эфиров: 1, 2 — гваяциловый эфир вератрового спирта, растворители — ДМСО, диоксан; 3, 4 — метилловый эфир ванилинового спирта, растворители — ДМСО, диоксан.

**Выводы.** 1. При добавлении к воде апротонных растворителей ДМСО и диоксана скорость расщепления бензилэфирных связей модельных соединений лигнина уменьшается.

2. В активированном комплексе с бензиловыми эфирами прочно связана одна молекула воды, что указывает на  $S_N2$ -механизм реакции гидролиза.

3. Скорость гидролиза бензиловых эфиров снижается, вероятно, вследствие уменьшения сольватации активированного комплекса в смесях воды с апротонными растворителями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. I. Исследование влияния диоксана на скорость превращения этилгваяцилкарбинола в кислой среде. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 18—21.
2. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. II. Влияние диоксана на скорость расщепления  $\beta$ -эфирной связи димерных моделей лигнина. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 22—23.
3. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. III. Влияние диметилсульфоксида на скорость элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1977, № 5, с. 87—89.
4. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
5. Якубовский С. Ф., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Кинетика и механизм гидролиза эфирной связи некоторых модельных соединений лигнина. Деп. ВИНТИ № 1603-75. — Реф. журн. «Химия». 1975, 18Б971 Деп.
6. Gekeb D., Kasanskaja N. F., Eeresin I. W. Neutrale Hydrolyse von Oxalsäurediestern in wäßrig-organischen Lösungsmittelsystemen. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, Bd 76, N 2, S. 160—169.
7. Quemener F., Barion B., Kerfanto M. Etude cinétique de l'hydrolyse de quelques  $\alpha$ -halogeno,  $\alpha,\alpha$ -dihalogeno et  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trihalogeno toluenes para-substitués en milieu eau-acétone en proportions variables. — C. r. Acad. sci., 1974, vol. C278, N 4, p. 299—301.
8. Pakschit S. C., Sarkar M. K. Solvent effect and mechanism of the base hydrolysis of ethyl actoacetate. — J. Indian Chem. Soc., 1973, vol. 50, N 4, p. 241—245.
9. Tommila E., Murto M.-L. The influence of the solvent on reaction velocity. XXIII. The alkaline hydrolysis of ethyl acetate in dimethyl sulphoxide—water mixtures. — Acta chem. scand., 1963, vol. 17, N 7, p. 1947—1956.
10. Tommila E., Martinmaa J. The influence of the solvent on reaction velocity. XXXV. The alkaline hydrolysis of ethyl benzoates and the reactions of benzyl chlorides with water and hydroxide ion in sulphonate—water mixtures. — Suomen kem., 1967, t. B40, N 10, s. 216—221.
11. Амиц Э. А. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер. с англ. М., 1968. 328 с.
12. Наберухин Ю. И., Розов В. А. Строение водных растворов неэлектролитов. — Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 369—384.
13. Михайлов В. А., Пономарева Л. И. Строение и термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов. I. Описание модели. — Журн. структурн. химии, 1968, т. 9, вып. 1, с. 12—20.
14. Larsson C., Lindberg B. Hydrolysis of vanillyl methyl ether. — Acta chem. scand., 1962, vol. 16, N 7, p. 1757—1760.
15. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 1972, вып. 11, с. 61—67 (Рига).
16. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1962. 413 с.
17. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. Пер. с англ. М., 1966. 349 с.
18. Åkertöf G., Skort O. The dielectric constant of dioxane—water mixtures between 0 and 80°. — J. Amer. Chem. Soc., 1936, vol. 58, N 7, p. 1241—1243.
19. Tommila E., Pajunen A. The dielectric constants and surface tensions of dimethylsulphoxide—water mixtures. — Suomen kem., 1968, t. B41, N 5—6, s. 172—176.

Поступило 17/V 1977 г.