

УДК 547.992.3:541.128

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

5. ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ МЕТОКСИГРУППЫ В 1-МЕТОКСИ-1-(4-ОКСИ-3-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНЕ¹

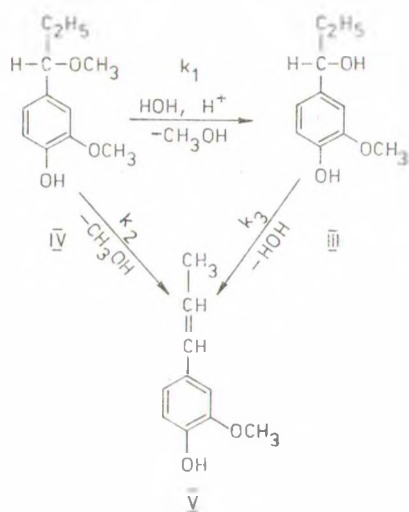
Ранее нами было изучено влияние апротонных растворителей диоксана и диметилсульфоксида на скорость кислотно-каталитического гидролиза модельных соединений лигнина, содержащих простые бензилалкильную и бензиларильную эфирные связи: метокси-(4-окси-3-метоксифенил)-метана (I) и (2-метоксифенокси)-(3,4-диметоксифенил)-метана (II) [1]. Было установлено, что гидролиз эфиров I и II, протекающий по механизму нуклеофильного замещения, при добавлении апротонных растворителей значительно замедляется.

Однако в работе [1] для исследования гидролиза бензиловых эфиров использованы модельные соединения такой структуры, которая исключала протекание реакции элиминирования, как правило, сопутствующей нуклеофильному замещению у насыщенного атома углерода. Природа и сольватирующие свойства растворителя могут существенным образом изменять соотношение этих конкурирующих реакций в общем процессе превращения простых бензиловых эфиров. Так, при изучении влияния апротонного растворителя диоксана на конкуренцию кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения и элиминирования спиртовой группы 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1 (III) при его реакции с тиогликолевой кислотой [2] было установлено, что скорость реакции нуклеофильного замещения спиртовой группы при добавлении диоксана значительно уменьшается, в то время как скорость элиминирования растет. При этом в воде протекает только реакция нуклеофильного замещения, а при больших добавках диоксана ($X_s=0,64$ мол. доли) скорость конкурирующего с нуклеофильным замещением элиминирования возрастает настолько, что реализуется только реакция элиминирования.

Целью настоящего исследования было изучение влияния апротонного растворителя диоксана на конкурентные реакции нуклеофильного замещения и элиминирования при кислотно-каталитическом гидролизе простых бензиловых эфиров. В качестве объекта исследования использован 1-метокси-1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан (IV), структура которого позволяет проследить оба направления реакции — нуклеофильное замещение и элиминирование метоксигруппы. При изучении кине-

¹ Сообщение 4 см. [1].

тики этих реакций нельзя исключить и протекание реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1 (III), образующегося при гидролизе эфира IV:



Исследование кинетики кислотного гидролиза бензилового эфира проводилось при 60°C 0,005 М НСl в смесях вода—диоксан переменного состава. Процесс превращения эфира IV оценивали по изменению концентрации продукта гидролиза — спирта III и продукта элиминирования — алкена V (изоэвгенола).

В результате исследований выявлено, что при проведении кислотного гидролиза эфира IV в водном растворе с течением времени накапливается только бензиловый спирт III, изоэвгенол в реакционной смеси не обнаружен. Из этого следует, что в водном растворе практически протекает только реакция нуклеофильного замещения метоксигруппы, а элиминирование как метокси-, так и оксигруппы не идет. Об этом свидетельствует также характер кинетической кривой накопления спирта III (рис. 1) и подчинение реакции уравнению первого порядка.

Добавление апротонного растворителя диоксана приводит к тому, что в продуктах реакции наряду с бензиловым спиртом накапливается изоэвгенол. Он появляется в реакционной смеси сразу, без индукционного периода (рис. 2, кривые 1'—4'), что свидетельствует об одновременном протекании нуклеофильного замещения и элиминирования метоксигруппы эфира IV. Кроме того, кинетические кривые изменения концентрации спирта III (рис. 2, кривые 1—4) являются типичными кривыми последовательных реакций [3], т. е. образующийся в результате нуклеофильного замещения метоксигруппы эфира IV спирт III затем, вследствие последующего элиминирования гидроксильной группы, превращается также в изоэвгенол.

Таким образом, при проведении кислотного гидролиза бензилового

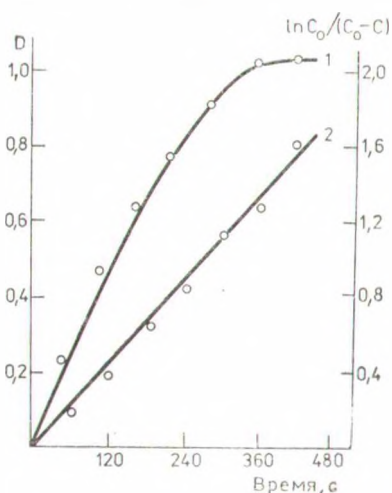


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления спирта III при гидролизе эфира IV в водном растворе (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2).

эфира IV в водно-диоксановых смесях вплоть до содержания диоксана $X_s=0,64$ мол. доли имеет место последовательно-параллельный процесс в соответствии с представленной выше схемой.

Для нахождения констант скоростей отдельных стадий процесса нами были составлены кинетические уравнения.

Нам известна начальная концентрация эфира IV $[\mathcal{E}_0]$ и текущая концентрация спирта III $[C]$. Скорость расходования эфира

$$-\frac{d[\mathcal{E}]}{dt} = k_1[\mathcal{E}_0] + k_2[\mathcal{E}_0] = (k_1 + k_2)[\mathcal{E}_0]. \quad (1)$$

Путем интегрирования этого уравнения получаем

$$[\mathcal{E}] = [\mathcal{E}_0]e^{-(k_1+k_2)t}. \quad (2)$$

Скорость изменения концентрации спирта

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[\mathcal{E}] - k_3[C]. \quad (3)$$

Уравнение [3] нельзя непосредственно интегрировать, так как оно включает три переменные величины $[C]$, $[\mathcal{E}]$ и t [3], но после подстановки уравнения (2) в уравнение (3) получаем уравнение

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[\mathcal{E}_0]e^{-(k_1+k_2)t} - k_3[C]. \quad (4)$$

После интегрирования уравнения [4] получаем

$$[C] = \frac{k_1[\mathcal{E}_0]}{k_3 - k_1 - k_2} \{e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3t}\}. \quad (5)$$

С помощью этого уравнения были рассчитаны константы скорости всех трех реакций превращения эфира IV при его кислотном гидролизе в водно-диоксановых смесях. Расчеты выполнены на ЭВМ ЕС 1033 с использованием стандартной программы DNLIN1 [4].

Результаты вычислений представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что зависимости константы скорости элиминирования бензиловой спир-

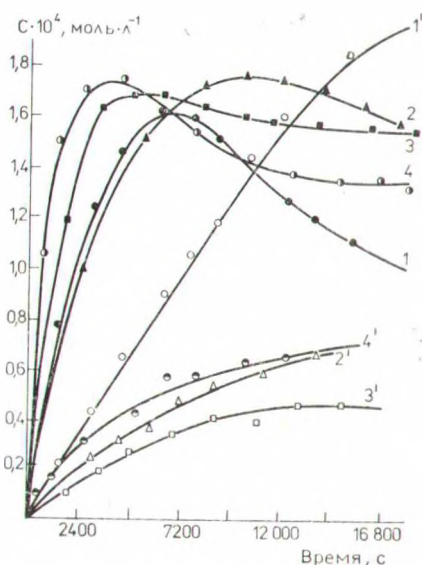


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации спирта III (1—4) и алкена V (1'—4') при гидролизе эфира IV в смесях вода—диоксан с содержанием диоксана 0,64 мол. доли (1, 1'), 0,45 мол. доли (2, 2'), 0,23 мол. доли (3, 3'), 0,12 мол. доли (4, 4').

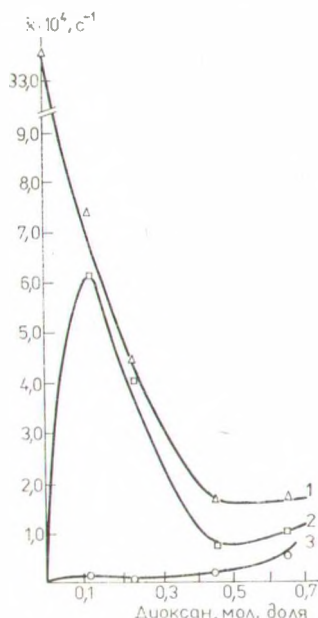


Рис. 3. Зависимость констант скоростей превращений эфира IV (1 — k_1 , 2 — k_2 , 3 — k_3) от мольной доли диоксана в смешанном растворителе.

товой группы спирта III k_3 и константы скорости нуклеофильного замещения метоксигруппы эфира IV k_1 от состава смешанного растворителя аналогичны зависимостям, полученным ранее [1, 2] при использовании модельных соединений, позволяющих изучить отдельно каждый тип реакций. Кривые показывают также, что скорость элиминирования бензиловой метоксигруппы (кривая 2) в водно-диоксановых смесях выше, чем скорость элиминирования бензиловой спиртовой группы (кривая 3). Объяснить это можно тем, что метоксигруппа является более выгодной уходящей группой в реакции элиминирования, чем гидроксигруппа [5].

Полученные в настоящей работе данные, свидетельствующие об увеличении скорости элиминирования метоксигруппы в водно-диоксановых смесях, позволяют рассматривать этот процесс как благоприятный, ведущий к увеличению скорости деструкции лигнина в водно-диоксановых смесях, поскольку элиминирование бензиловой спиртовой или эфирной группы является стадией, лимитирующей деструкцию β -алкиларилэфирной связи лигнина [6—8] — наиболее представительного типа связи между фенолпропановыми структурными звеньями лигнина [9].

Синтезы модельных соединений лигнина. 1-Метокси-1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан синтезирован согласно [10] (т. кип. 123—127°C при 0,12 кПа, по литературным данным 94—95°C при 0,07 кПа); 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол (III) получен по методике [10] (т. пл. 84—84,5°C); 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропен (V) синтезирован согласно [14, с. 848] и очищен вакуумной перегонкой (т. кип. 130—131°C при 1,33 кПа, $n_D^{20}=1,5728$, по литературным данным [11] $n_D^{20}=1,5729$).

Методика кинетического исследования. Приготовив реакционную смесь, заливали ее в ампулы, которые запаивали и помещали в предварительно нагретый до необходимой температуры термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, быстро охлаждали и в реакционной смеси определяли концентрацию веществ III и V. Концентрацию III определяли спектрофотометрически по реакции с хинонмонохлоримидом [12], концентрация V — спектрофотометрически по методике [13].

Константы скорости гидролиза эфира IV в водном растворе и в смешанных водно-диоксановых растворителях определяли по уравнению первого порядка интегральным методом [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния аprotонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 4. Влияние диоксана и диметилсульфоксида на кислотно-каталитическое расщепление бензилэфирных связей. — *Химия древесины*, 1978, № 3, с. 62—66.
2. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Влияние аprotонных растворителей на конкуренцию нуклеофильного замещения и элиминирования бензиловой спиртовой группы 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 988хп-Д80.
3. Панченко Г. М., Лебедев В. П. *Химическая кинетика и катализ*. М., 1985. 590 с.
4. Исакова Г. А. Оценивание с удвоенной точностью коэффициентов линейного уравнения регрессии. — *Математическое обеспечение ЕС ЭВМ*. Минск, 1983, вып. 16, с. 23—24.
5. Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии* / Под ред. О. И. Слудского. Пер. с англ. М., 1971. 280 с.
6. Adler E. *Ligninets kemiska byggnad*. — *Svensk. kem. tidskr.*, 1968, bd. 80, s. 279—287.
7. Ludquist K., Lundgren R. Acid degradation of lignin. Pt III. The cleavage of ether bonds. — *Acta chem. scand.*, 1972, vol. 26, p. 2005—2023.
8. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Резников В. М. Исследование механизма расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде. — *Химия древесины*, 1976, № 1, с. 34—39.
9. Грушников О. П., Елкин В. В. *Достижения и проблемы химии лигнина*. М., 1973. 295 с.
10. Roberti Ph. C., Jork R., Mac Gregor W. Preparation of 3,4-dimethoxyphenyl alkylcarbinols. — *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 5760—5768.
11. *Краткая химическая энциклопедия*. М., 1967, т. 2, с. 210—211.
12. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизмы сульфирования некоторых модельных соединений лигнина. — *Химия древесины*. Рига, 1972, вып. 11, с. 61—67.
13. Резников В. М., Чирич Л. В. К вопросу о механизме образования С—С связей при кислотной конденсации лигнина. — В кн.: *Синтез органических соединений*. Минск, 1970, с. 99—103.
14. Вейганд-Хильгетег. *Методы эксперимента в органической химии* / Под ред. Н. Н. Суворова. Пер. с нем. М., 1968. 944 с.

Поступило 10 VII 1986