

УДК 547.922.3:547.292

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 ЛИГНИНА

3. ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВЫХ СПИРТОВОЙ И ЭФИРНОЙ ГРУПП¹

В предыдущих работах [1, 2] была изучена кинетика кислотно-каталитического гидролиза простых бензилэфирных связей модельных соединений лигнина в смесях воды с уксусной кислотой. Целью настоящего исследования было изучение влияния уксусной кислоты на скорость кислотно-каталитического элиминирования бензильных гидроксидных и метоксигрупп с использованием модельных соединений — этилгваяцилкарбинола (ЭГК) и его метилового эфира (МЭЭГК).

Реакции проходили в воде и в смешанном растворителе вода—уксусная кислота переменного состава в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Кинетический контроль за ходом реакции элиминирования бензильного гидроксила ЭГК осуществляли по накоплению в реакционной среде изоэвгенола (ИЭ). Из рис. 1 видно, что реакция в воде и в 70%-ной CH_3COOH (70°C , 0,1 н. H_2SO_4) подчиняется уравнению первого порядка. При переходе от воды к растворителю, содержащему 70% CH_3COOH , скорость элиминирования бензильной спиртовой группы увеличивается в 4,6 раза (рис. 2).

При изучении этой реакции в средах, содержащих в качестве органического компонента апротонные растворители диоксан и ДМСО, было найдено, что скорость элиминирования растет параллельно увеличению содержания органического компонента смеси [3]. В работах [3, 4] был

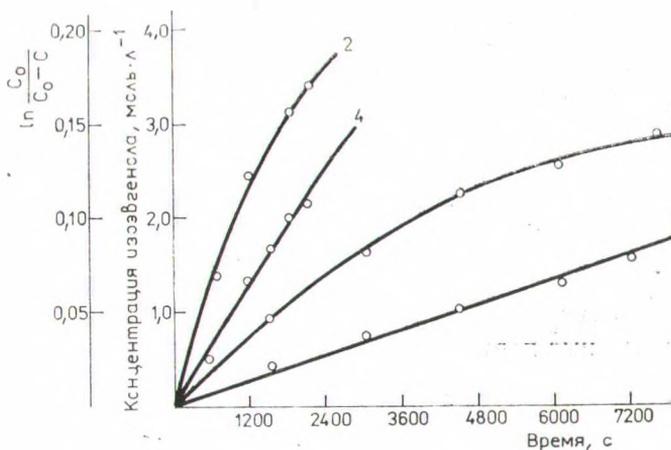


Рис. 1. Кинетические кривые (1, 2) и полулогарифмические анаморфозы (3, 4) элиминирования ЭГК в воде (1, 3) и в 70%-ной CH_3COOH (2, 4).

¹ Сообщение 2 см. [2].

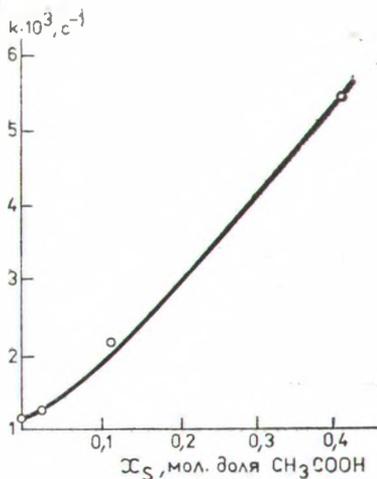


Рис. 2. Зависимость константы скорости элиминирования ЭГК от состава растворителя.

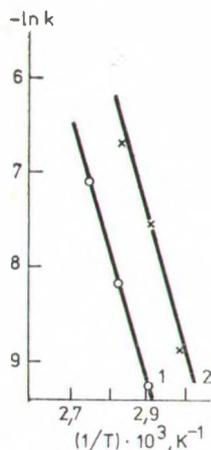


Рис. 3. Зависимость константы скорости элиминирования ЭГК от температуры в аррениусовских координатах: 1 — H_2O ; 2 — 70%-ная CH_3COOH .

сделан вывод, что реакция протекает по карбоний-ионному механизму $E1$.

В настоящей работе для выяснения механизма реакции на основании зависимостей константы скорости реакции от температуры (рис. 3) нами были определены активационные параметры реакции: E^\ddagger и ΔS^\ddagger (табл.). Из результатов измерений следует, что эффективная энергия активации реакции при переходе от воды к растворителю с большим содержанием уксусной кислоты изменяется незначительно. Эффективная энтропия активации имеет довольно высокие положительные значения, что указывает на вероятность протекания реакции по механизму $E1$.

В работах [5—9] изучались реакции бромирования и окисления различных соединений в водно-уксусных средах и была выявлена роль полярности среды, влияние ее на скорость и механизм химических реакций. Установлено увеличение скорости реакции при уменьшении диэлектрической проницаемости среды (увеличение содержания уксусной кислоты в реакционной смеси), что рассматривалось авторами как доказательство взаимодействия в лимитирующем акте реакции положительного иона и дипольной молекулы.

Нами получена зависимость $\ln k$ от $1/\epsilon$ (рис. 4). Для рассматриваемой реакции она оказалась прямолинейной. Положительный наклон прямой указывает на участие в лимитирующем акте реакции положительного иона [10], что свидетельствует о протекании реакции через стадию образования карбкатиона.

Используя уравнение Амиса [10] для ион-дипольного взаимодействия, мы рассчитали радиус активированного комплекса $r^\ddagger = 0,114$ нм. Порядок полученного значения говорит о том, что диэлектрическая про-

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВОЙ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ ЭТИЛГВАЯЦИЛКАРБИНОЛА

Условия проведения реакции	E^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Вода, 0,1 н. H_2SO_4	121,11	21,71
70%-ная CH_3COOH , 0,1 н. H_2SO_4	124,71	46,66

нищаемость среды оказывает существенное влияние на реакцию кислотно-каталитического элиминирования бензильной спиртовой группы ЭГК и ее роль сравнима с ролью специфической сольватации [10].

Как известно, элиминирование у насыщенного атома углерода всегда сопутствует нуклеофильному замещению. Ранее [11] нами уже исследовалась конкуренция этих двух реакций в зависимости от содержания в реакционной среде апротонного растворителя — диоксана. В качестве модели использовался МЭЭГК. Было установлено, что в водном растворе протекает только реакция замещения бензильной метоксигруппы, а при добавлении диоксана в смеси протекают сразу три реакции: нуклеофильное замещение бензильной метоксигруппы МЭЭГК с образованием ЭГК, элиминирование метоксигруппы с образованием изоэвгенола и, наконец, элиминирование гидроксигруппы ЭГК, также приводящее к образованию изоэвгенола. Увеличение содержания диоксана ведет к существенному снижению скорости нуклеофильного замещения, увеличению скорости элиминирования бензильных метокси- и гидроксигрупп, при содержании диоксана 0,64 мол. доли скорости всех реакций становятся приблизительно равными.

В связи с исследованием процессов делигнификации в уксуснокислых средах нами изучены превращения МЭЭГК в водных растворах уксусной кислоты. Так как скорость кислотно-каталитического нуклеофильного замещения бензильной метоксигруппы высока по сравнению с элиминированием, нами были выбраны более мягкие условия реакции: 0,005 н. H_2SO_4 , 50 °С.

На рис. 5 представлены кинетические кривые и полулогарифмические анаморфозы реакции, построенные по изменению концентрации ЭГК в смеси. Как следует из рис. 6, константа скорости реакции возрастает с увеличением мольной доли CH_3COOH в растворе приблизи-

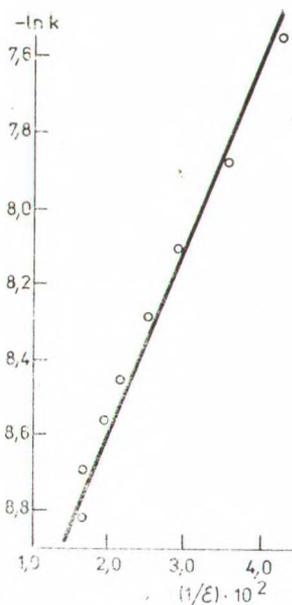


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ элиминирования бензильной спиртовой группы ЭГК от полярности среды.

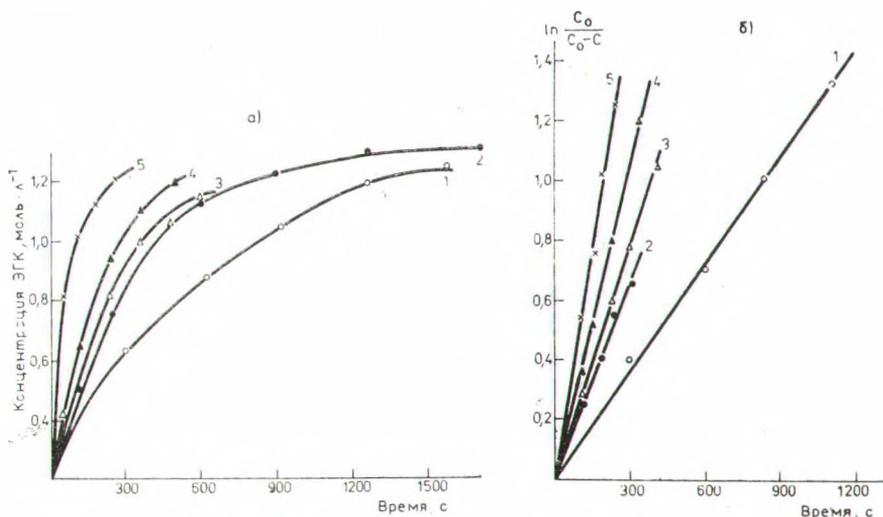


Рис. 5. Кинетические кривые (а) и полулогарифмические анаморфозы (б) гидролиза МЭЭГК: 1 — H_2O ; 2 — 10%-ная CH_3COOH ; 3 — 30%-ная CH_3COOH ; 4 — 50%-ная CH_3COOH ; 5 — 70%-ная CH_3COOH .

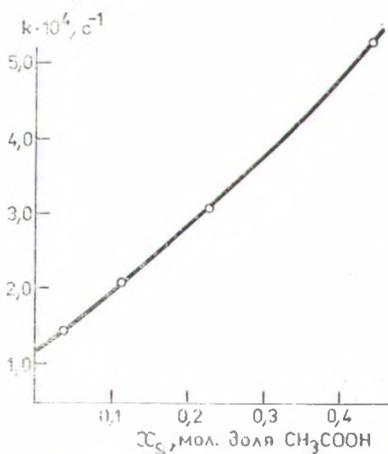


Рис. 6. Зависимость константы скорости гидролиза МЭЭГК от состава среды.

тельно в 5 раз. Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка, в реакционной смеси не обнаружен изоэвгенол. Эти факты свидетельствуют о том, что в отличие от диоксано-водных смесей в водно-уксуснокислых растворах реакция элиминирования метоксигруппы не происходит, очевидно, вследствие более высокой скорости нуклеофильного замещения (гидролиза эфирной связи).

Техника эксперимента и синтез модельных соединений осуществлены аналогично [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнер М. А., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Резников В. М. Исследование влияния протонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 1. Влияние уксусной кислоты на гидролиз бензилэфирной связи метилового эфира ванилинового спирта // *Химия древесины*. — 1987. — № 5. — С. 30—33.
2. Кушнер М. А., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Резников В. М. Исследование влияния протонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 2. Влияние уксусной кислоты на гидролиз бензилэфирной связи гваяцилового эфира вератрового спирта // *Химия древесины*. — 1987. — № 6. — С. 17—20.
3. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 1. Влияние диоксана на скорость превращения ЭГК в кислой среде // *Химия древесины*. — 1977. — № 2. — С. 18—20.
4. Резников В. М., Чирич Л. В. Механизм реакции элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола // *Химия древесины*. — Рига, 1971. — Вып. 10. — С. 116—112.
5. Shukla V. K. S., Shurma J. P. Kinetics and mechanism of the bromation of crotonic acid by N-bromsuccinimide // *Monatsh. Chem.* — 1978. — Bd. 109. — N 2. — S. 451—454.
6. Radhakrishnamurti R. S., Mahaparto P. K. Kinetics of iodation of ketones by N-bromsuccinimide in acid medium // *Indian J. Chem.* — Ser. A. Vol. 19. — 1980. — P. 207—210.
7. Sighn K. J., Anand S. K. Kinetics of the oxidation of some cyclic ketones by selenium dioxide // *J. Indian Chem. Soc.* — 1979. — N 4. — P. 363—366.
8. Banerji K. K. Kinetics and mechanism of oxidation of primary alcohols by chloramine-T in acid solution // *Indian J. Chem.* — 1978. — Ser. A, Vol. 16. — N 7. — P. 595—597.
9. Balian V., Satyanarayana P. V. V. Kinetics and Mechanism of oxidation of some methyl phenyl sulphoxide by Cr(IV) in aqueous acetic acid // *Indian J. Chem.* — 1978. — Ser. A, Vol. 16. — N 11. — P. 966—968.
10. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Пер. с англ.; Под ред. М. И. Кабачника. — М., 1968. — 328 с.
11. Кушнер М. А., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Резников В. М. 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)-пропане // *Химия древесины*. — 1987. — № 5. — С. 30—33.