

УДК 547.922.3:547.292

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

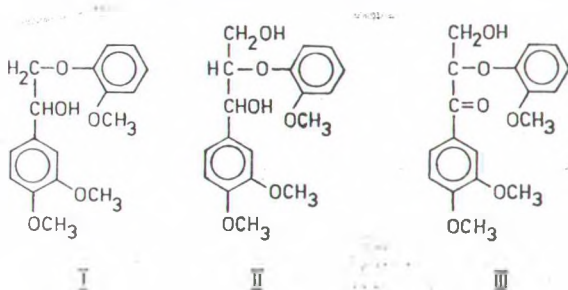
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

4. ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРОЛИЗ β -АЛКИЛАРИЛЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ¹

Настоящая работа является продолжением начатых ранее [1—3] исследований влияния уксусной кислоты на гидролиз простых эфирных связей лигнина и посвящена исследованию кинетики и механизма расщепления β -алкиларилэфирной связи в водно-уксуснокислых средах. Гидролиз β -эфирной связи в кислой среде в принципе может протекать как через стадию элиминирования бензиловой спиртовой группы [4], так и как непосредственное нуклеофильное замещение. Нами показано [4, 5], что в смешанном растворителе вода—диоксан лимитирующей стадией процесса является элиминирование бензиловой гидроксигруппы, протекающее по механизму $E1$. При этом установлено, что диоксан ускоряет реакции $E1$, в результате чего увеличивается и скорость деградации β -эфирной связи, в то время как реакции кислотного гидролиза простой бензилэфирной связи, протекающие по механизму нуклеофильного замещения, в диоксане замедляются. Использование протондонорного растворителя — уксусной кислоты способствует ускорению как реакций S_N1 , так и $E1$ [1—3]. Более того, при изучении конкуренции реакций S_N и E в уксусной кислоте [3] нами установлено, что элиминирование метоксигруппы метилового эфира этилгваяцилкарбинола вообще не происходит вследствие очень высокой скорости нуклеофильного замещения. Вследствие этого при исследовании реакции деградации β -эфирной связи в водно-уксусных средах можно ожидать, с одной стороны, увеличения скорости гидролиза эфирной связи, с другой — протекания реакции по пути непосредственного нуклеофильного замещения.

В качестве модельных соединений нами исследованы: 1-(3,4-диметоксифенил)-2-(2-метоксифеноксипропан-1-ил)-этанол (I), 1-(3,4-диметоксифенил)-2-(2-метоксифеноксипропан-1,3-диол)-этанол (II) и 1-(3,4-диметоксифенил)-2-(2-метоксифеноксипропан-1,3-диол)-3-оксипропанон-1 (III):



¹ Сообщение 3 см. [3].

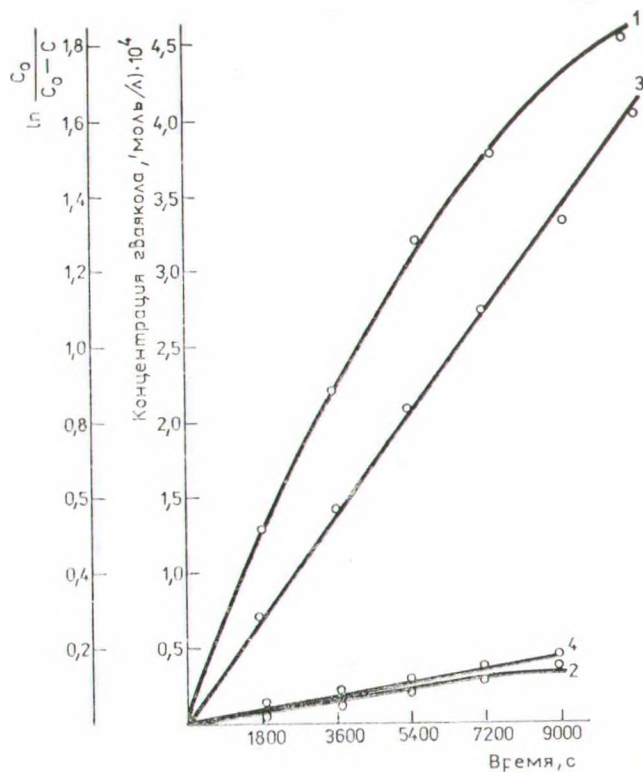


Рис. 1. Кинетические кривые (1, 2) и полулогарифмические анаморфозы (3, 4) гидролиза эфира I в воде (2, 4) и в 70%-ной CH_3COOH (1, 3).

Реакцию осуществляли в воде и в смешанном растворителе вода—уксусная кислота переменного состава при 90°C с использованием в качестве катализатора 1 н. H_2SO_4 . Во всем изученном интервале составов растворителя и в воде кинетика реакции удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка (рис. 1).

Из рис. 2 видно, что скорость гидролиза соединения I при переходе от воды к растворителю с большим содержанием уксусной кислоты увеличивается. Гидролиз эфира II исследован в воде и в 70%-ной CH_3COOH . Константы скорости реакции соответственно равны $0,42 \cdot 10^{-5}$ и $2,68 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

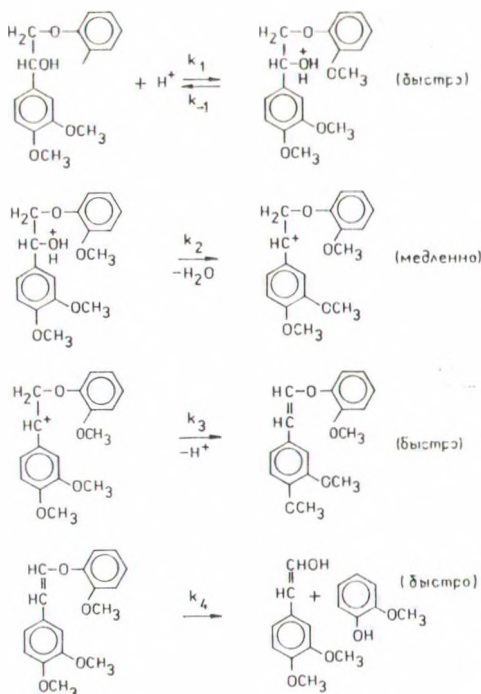
Полученный результат подтверждает предположение об увеличении скорости кислотно-каталитического расщепления эфиров I и II при переходе от воды к растворителю с большим содержанием CH_3COOH и свидетельствует о карбоний-ионном механизме реакции. Кроме того, соединение II как в воде, так и в 70%-ной уксусной кислоте гидролизуетея со значительно меньшей скоростью, чем и следует ожидать в случае карбоний-ионного механизма, учитывая электроакцепторные свойства γ -метилольной группы этого эфира.

Использование в качестве модели соединения III, имеющего в бензильном положении кетогруппу, позволяет исключить реакцию элиминирования, и его гидролиз возможен только в результате непосредственного нуклеофильного замещения, однако после проведения реакции в 70%-ной CH_3COOH в течение 5 ч гваякол как продукт реакции в реакционной смеси обнаружен не был, степень же превращения эфира II за это время составила 38,5%. Этот факт свидетельствует о том, что разрыв β -эфирной связи протекает через элиминирование бензильной спиртовой группы.

Нами исследована температурная зависимость константы скорости гидролиза эфира I в 70%-ной CH_3COOH . На рис. 3 представлен полученный график $\ln k = f(1/T)$, по которому рассчитаны кинетические параметры реакции: $E^\ddagger = 141 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 65,62 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Положительное значение ΔS^\ddagger также указывает на карбоний-ионный механизм реакции.

Аналогичный вывод следует из рассмотрения зависимости $\ln k = f(1/\epsilon)$ (рис. 4). Она имеет положительный наклон, что, согласно [6], характерно для взаимодействия положительного иона и дипольной молекулы.

Учитывая все изложенное, схему гидролиза соединения I в уксусной кислоте можно представить следующим образом:



Так как $k_2 \ll k_1$, то скорость реакции

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2[\text{ЭН}^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2[\text{Э}][\text{H}^+] = Kk_2[\text{Э}][\text{H}^+]; \quad (1)$$

$$k_{\text{эф}} = Kk_2[\text{H}^+]; \quad (2)$$

$$\lg k_{\text{эф}} = -H_0 + \text{const}, \quad (3)$$

где $[\text{ЭН}^+]$ — концентрация протонированной формы субстрата (эфира I);

$[\text{Э}]$ — концентрация эфира I;

K — константа равновесия первой стадии реакции;

k_2 — константа скорости элиминирования бензильной спиртовой группы;

H_0 — функция кислотности Гаммета;

$k_{\text{эф}}$ — наблюдаемая константа скорости.

Согласно представленной схеме реакции зависимость константы скорости от концентрации серной кислоты должна быть прямолинейной с

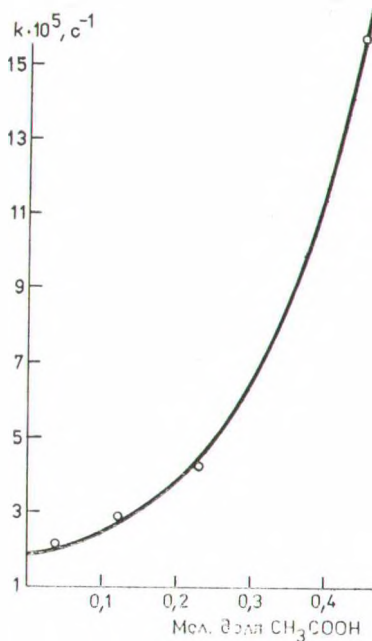


Рис. 2. Зависимость константы скорости гидролиза эфира I от состава растворителя.

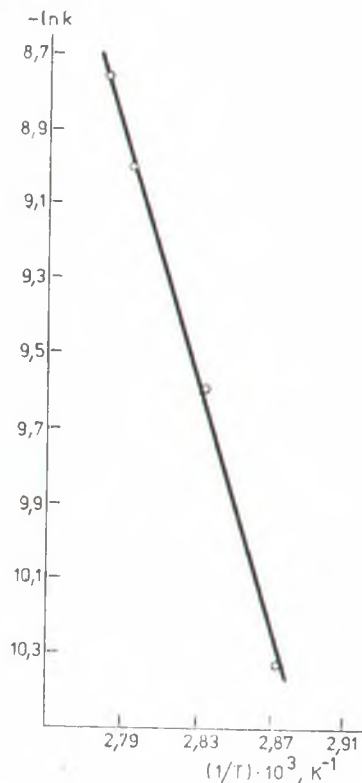


Рис. 3. Зависимость константы скорости гидролиза эфира I в 70%-ной CH₃COOH от температуры в аррениусовских координатах.

наклоном равным единице. Для подтверждения этого положения нами изучена зависимость константы скорости гидролиза эфира I в 70%-ной CH₃COOH от концентрации H₂SO₄. Как видно из рис. 5, наклон полученной зависимости приблизительно равен единице. Кроме того, учитывая тот факт, что растворитель может существенным образом влиять на кислотность среды, нами построена также зависимость lg k от функции кислотности Гаммета.

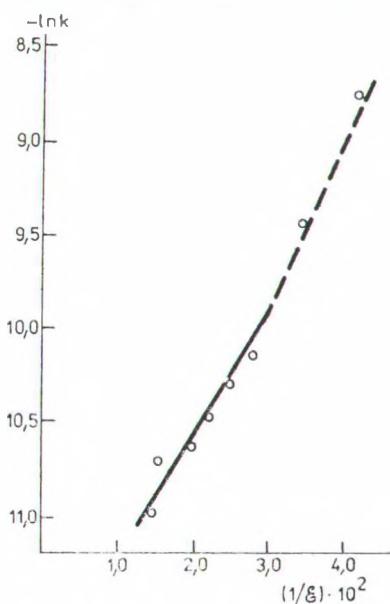


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от полярности среды для эфира I.

Мы использовали значения H_0 для растворов серной кислоты в уксусной кислоте, согласующиеся с полученным экспериментально в работе [7]. Из рис. 6 видно, что зависимость $\lg k$ от H_0 прямолинейна и имеет наклон близкий к единице, что согласуется с уравнением (3). В соответствии с теорией Цуккере—Гаммета полученная зависимость свидетельствует также о том, что кислотнo-каталитическое расщепление β-алкиларилэфирной связи протекает по мономолекулярному механизму.

Эфир I синтезирован согласно [8], эфиры II и III — согласно [9]. Техника эксперимента и методика кинетического исследования выполнены аналогично [2].

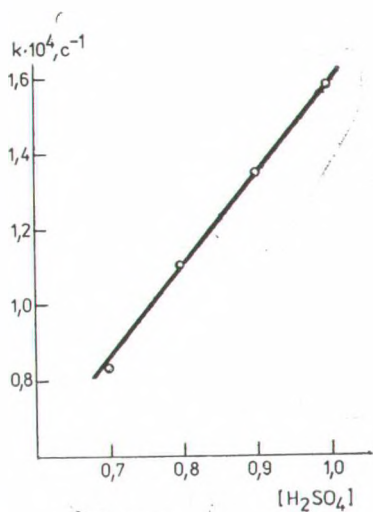


Рис. 5. Зависимость константы скорости гидролиза эфира I от концентрации H_2SO_4 в 70%-ной CH_3COOH .

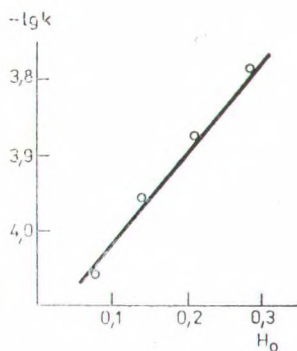


Рис. 6. Зависимость $\lg k$ от функции кислотности Гаммета для эфира I в 70%-ной CH_3COOH .

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 вапильного спирта // Химия древесины. — 1987. — № 5. — С. 26—29.
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. Кушнер М. А., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Резников В. М. Исследование влияния протонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 3. Влияние уксусной кислоты на кинетику реакций элиминирования бензильной спиртовой и эфирной групп // Химия древесины. — 1989. — № 3. — С. 33—36.
4. Анисенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование механизма расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде // Химия древесины. — 1978. — № 1. — С. 34—39.
5. Анисенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. 4. Влияние диоксана и ДМСО на кислотнo-каталитическое расщепление бензилэфирных связей лигнина // Химия древесины. — 1978. — № 3. — С. 62—66.
6. Лис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Пер. с англ.; Под ред. М. И. Кабачника. — М., 1968. — 328 с.
7. Jussiaume A., Godel M., Coussemant F. Ionisation des indicateurs de Hammett dans les milieux eau — solvant organique acide mineral // Bull. Soc. Chim. France. — 1976. — N 11—12. — P. 1635—1642.
8. Adler E., Marton J. Carbonyl groups in lignin. 11. Catalytic hydrogenation of model compounds containing aryl carbinol ether ethylene and carbinol groups // Acta chem. scand. — 1961. — N 12. — P. 357—371.
9. Adler E., Lindgren B. O., Saeden U. The β -guaiacyl ether of α -veratrylglycerol as a lignin model // Svensk papperstidn. — 1952. — A. 55. — N 7. — K. 245—254.

Поступило в редакцию 29.12.87