

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 ЛИГНИНА2. ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРОЛИЗ
БЕНЗИЛЭФИРНОЙ СВЯЗИ ГВЯЦИЦЕЛОВОГО ЭФИРА ВЕРАТРОВОГО СПИРТА¹

Ранее [1] нами было рассмотрено влияние протоно-донорного растворителя уксусной кислоты на кислотнo-каталитический гидролиз бензиловой эфирной связи метилового эфира ванилинового спирта как соединения, моделирующего простую α -алкилалкильную эфирную связь лигнина. Более важную роль при превращениях лигнина в кислой среде играет гидролитическое расщепление бензиловых арилэфирных связей [2, 3]. На примере реакции кислотнo-каталитического гидролиза эфирной связи гваяцилового эфира вератрового спирта (ГЭВС) нами изучено влияние на это превращение апротонных растворителей диоксана и ДМСО [4]. В результате исследований установлено, что увеличение содержания апротонного компонента в реакционной смеси ведет к существенному снижению константы скорости реакции. На основании экспериментальных данных был предложен бимолекулярный механизм реакции, но отмечалось, что переходное состояние реакции характеризуется высокой полярностью.

Целью данной работы было изучение влияния протоно-донорного растворителя уксусной кислоты на реакцию гидролиза ГЭВС. Реакция осуществлялась в воде и в смешанном растворителе вода—уксусная кислота переменного состава, в качестве катализатора использовалась 0,01 н. H_2SO_4 . Кинетика реакции удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. На рис. 1 представлены кинетические кривые и полулогарифмические анаморфозы для реакции в воде и в смешанном растворителе.

Из рис. 2 видно что при добавлении к воде уксусной кислоты константа скорости вначале снижается, достигая минимального значения при мольной доле CH_3COOH $X_S=0,1-0,2$, что соответствует 30—40% -ному содержанию уксусной кислоты, а затем резко возрастает.

С целью выявления особенностей механизма гидролиза бензиловой арилэфирной связи нами по температурным зависимостям констант скорости (рис. 3) были определены активационные параметры реакции в различных по составу растворителях. Из данных, приведенных в таблице, следует, что механизм гидролиза исследуемого эфира зависит от концентрации уксусной кислоты.

Высокое отрицательное значение энтропии активации гидролиза ГЭВС в разбавленных растворах уксусной кислоты дает основание полагать, что реакция протекает по механизму S_N2 .

Для подтверждения этого факта нами построена зависимость $\ln k$ от обратной диэлектрической проницаемости (рис. 4). Для исследуемой реакции эта зависимость при $X_S=0-0,225$ имеет отрицательный

¹ Сообщение 1 см. [1].

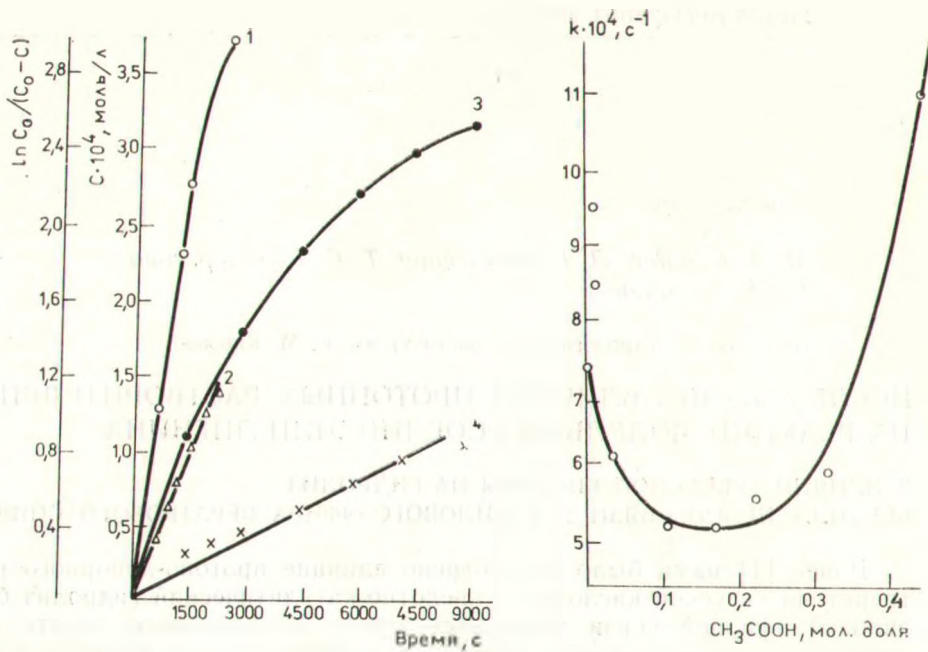


Рис. 1. Кинетические кривые (1, 3) и полулогарифмические анаморфозы (2, 4) реакции гидролиза ГЭВС: 1, 2 — 70% CH_3COOH , 0,01 н. H_2SO_4 , 60°C; 3, 4 — H_2O , 0,01 н. H_2SO_4 , 60°C.

Рис. 2. Зависимость константы скорости гидролиза от мольной доли уксусной кислоты в смешанном растворителе.

наклон, который в соответствии с уравнениями Амиса и Джаффе возможен либо в случае ион-дипольного взаимодействия [1] с участием отрицательного иона, либо в случае диполь-дипольного взаимодействия [5]:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{2\mu_1\mu_2}{k_B T \epsilon r^{\#3}} \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции в растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ ; k_{∞} — константа скорости в растворителе с $\epsilon = \infty$; e — заряд электрона; μ_1, μ_2 — дипольные моменты молекул; k_B — константа Больцмана; T — температура; $r^{\#}$ — радиус активированного комплекса. Участие в реакции кислотно-каталитического гидролиза отрицательного иона нельзя предположить. Следовательно, на данном отрезке зависимость подчиняется уравнению (1), что может свидетельствовать о диполь-дипольном взаимодействии.

В растворителе с большим содержанием уксусной кислоты (70%) энтропия активации положительна, что указывает на возможность протекания реакции по механизму S_N1 . Об участии в реакции карбоний-катиона свидетельствует и тот факт, что в концентрированных рас-

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ
КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ГВЯЦИЛОВОГО ЭФИРА
ВЕРАТРОВОГО СПИРТА

Условия проведения реакции	E , кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^{\#}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
H_2O , 0,01 н. H_2SO_4	77,59	-83,54
50% CH_3COOH , 0,01 н. H_2SO_4	81,42	-72,84
70% CH_3COOH , 0,01 н. H_2SO_4	103,92	2,84

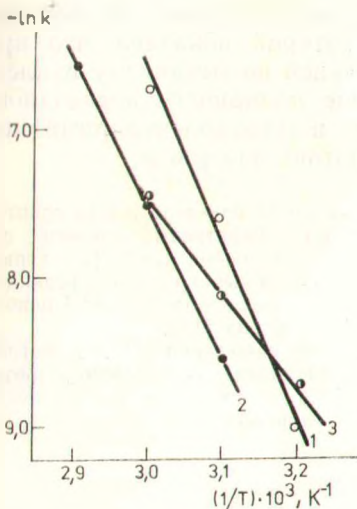


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах: 1 — H_2O , 0,01 н. H_2SO_4 ; 2 — 50% CH_3COOH , 0,01 н. H_2SO_4 ; 3 — 70% CH_3COOH , 0,01 н. H_2SO_4 .

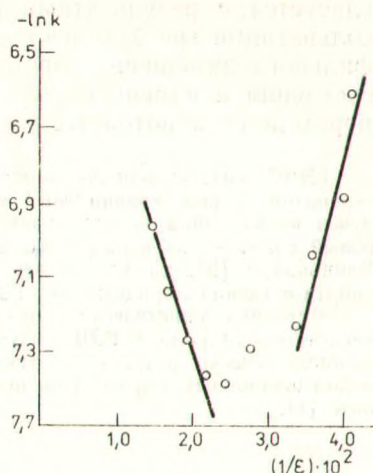


Рис. 4. Зависимость константы скорости гидролиза ГЭВС от полярности среды.

творях уксусной кислоты зависимость $\ln k$ от обратной диэлектрической проницаемости имеет положительный наклон (см. рис. 4, второй прямолинейный участок), что указывает на ион-дипольное взаимодействие с участием положительного иона [1].

Объяснить влияние уксусной кислоты на скорость гидролиза ГЭВС можно на основе представлений о влиянии сольватационных эффектов на механизм и скорость реакции. Согласно [6], если один из компонентов бинарной смеси способен к специфической сольватации, в системе параллельно и независимо друг от друга протекают два процесса: с участием специфически сольватированной $A \dots S_i$ и с участием несольватированной A частиц. Суммарная скорость процесса определяется равенством

$$v = k^0[A] + k_i[A \dots S_i]. \quad (2)$$

Следовательно, в растворителях с низким содержанием специфически сольватирующего компонента общая скорость реакции будет определяться произведением $k^0[A]$. При переходе к смесям с большим содержанием компонента S_i вследствие сдвига сольватационных равновесий вклад концентрации $A \dots S_i$ в общую скорость процесса возрастает и может оказывать доминирующее влияние, если k^0 и k_i сравнимы.

При исследовании влияния специфической сольватации на механизм реакции нуклеофильного замещения в первую очередь необходимо рассмотреть сольватацию переходного состояния реакции. В соответствии с уравнением (2) в смешанном растворителе вода—уксусная кислота с низким содержанием специфически сольватирующего компонента — уксусной кислоты можно предположить протекание реакции в основном с участием специфически несольватированной частицы по бимолекулярному механизму. В этом случае на скорость реакции сильное влияние оказывает полярность среды. С увеличением мольной доли уксусной кислоты в смешанном растворителе полярность среды снижается, что и обуславливает уменьшение скорости реакции.

В концентрированных растворах уксусной кислоты возрастает роль частиц, специфически сольватированных уксусной кислотой. С увеличением доли уксусной кислоты в смешанном растворителе их концентрация возрастает вследствие сдвига сольватационных равновесий, что и

обуславливает увеличение скорости гидролиза. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работы [7], в которой показано, что при сольватации третбутилгалогенидов, протекающей по механизму нуклеофильного замещения, происходит увеличение полярности переходного состояния и изменение механизма реакции в мономолекулярный при переходе от апротонных растворителей к протон-донорным.

ГЭВС синтезирован по схеме: ванилин→вератровый альдегид→вератровый спирт→вератрилхлорид→гваяциловый эфир вератрового спирта. Вератровый альдегид получен из ванилина метилированием диметилсульфатом в щелочной среде [8], вератровый спирт — из вератрового и муравьиного альдегидов перекрестной реакцией Канницаро [9], хлористый вератрил — по реакции взаимодействия вератрового спирта с тионилхлоридом [10], ГЭВС — по реакции Вильямсона [10].

Методика кинетического исследования приведена в сообщении [1]. Кинетика кислотного гидролиза ГЭВС изучена по накоплению гваякола, определяемого фотокolorиметрической реакцией с хинонмонохлоримидом [11]. Расчет констант скорости и активационных параметров переходного состояния выполнен так же, как в работе [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнер М. А., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С., Резников В. М. Исследование влияния протонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. I. Влияние уксусной кислоты на гидролиз бензилэфирной связи метилового эфира ванилинового спирта. — Химия древесины, 1987, № 5, с. 26—29.
2. Грушиников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
3. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
4. Аникеев Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. IV. Влияние диоксана и диметилсульфоксида на кислотно-каталитическое расщепление бензилэфирных связей лигнина. — Химия древесины, 1978, № 3, с. 62—66.
5. Амиц Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Под ред. М. И. Кабачника. Пер. с англ. М., 1968. 328 с.
6. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 360 с.
7. Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф., Кулик И. И., Евтушенко И. Ю. Специфика гетеролиза третбутилгалогенидов и дифенилгалоидметанов в протон-донорных и апротонных растворителях. — ДАН, 1983, т. 272, № 2, с. 373—376.
8. Органикум. Практикум по органической химии / Под ред. В. М. Потапова, С. В. Пономарева. Пер. с нем. Т. 1. М., 1979. 454 с.
9. Лившиц Г. С., Байкова М. С., Базилевская Т. И., Генкин Э. И., Преображенский Н. А., Гезанова Ю. М., Баранова Э. А. Исследование в ряду изохиноновых соединений. — Журн. общ. химии, 1951, т. 21, вып. 7, с. 1354—1360.
10. Mikawa N. *p*-Hydroxybenzyl ethers, as lignin models. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, vol. 27, N 1, p. 53—59.
11. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — В кн.: Химия древесины. Рига, 1972, вып. 11, с. 61—67.

Поступило 10 VII 1986