

УДК 634.0.813:542.943:546.215

М. В. Латош, В. М. Резников, А. Д. Алексеев, А. С. Воложинская

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

### 6. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛГВЯЦИЛКАРБИНОЛА<sup>1</sup>

В данном сообщении приведены результаты изучения кинетики и механизма реакции электрофильного каталитического окисления простейшего модельного соединения мономерного фрагмента лигнина — этилгваяцилкарбинола (ЭГК).

Этилгваяцилкарбинол синтезировали по методике [2]. Окисление осуществляли аналогично окислению фенолов (см. [1]). Количественный анализ ЭГК проводили хроматографически в тех же условиях, что и фенолов [1], но при температуре колонки 180°С и испарителя 310°С. Внутренним стандартом служил гваякол. Продукты окислительного расщепления ЭГК — метиловый спирт и пропионовый альдегид определяли на стальной колонке длиной 2 м, заполненной полисорбом-1. Температура колонки при анализе 160°С, испарителя — 270°С. В качестве внутреннего стандарта использован метилэтилкетон.

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления ЭГК перекисью водорода при катализе вольфрамовой кислотой и температуре 30°С, а также кривые накопления в реакционной смеси продуктов окисления ЭГК: метилового спирта и пропионового альдегида. Метанол и альдегид были идентифицированы среди водорастворимых продуктов окисления методом ГЖХ на фазах различной полярности. Линейный характер полулогарифмической анаморфозы (кривая 2) кинетической кривой окисления ЭГК свидетельствует о том, что процесс общего расходования ЭГК подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Сам факт появления метанола и пропионового альдегида в реакционной смеси свидетельствует о протекании реакций деметоксилирования ЭГК и замещения в нем боковой цепи. При этом накопление пропионового альдегида со стационарной скоростью происходит после индукционного периода, составляющего 10—15 мин, что указывает на консеквативный характер этой реакции. Расходование перекиси водорода на окисление ЭГК происходит с постоянной скоростью (см. рис. 1, кривая 5), что указывает на нулевой порядок по этому реагенту.

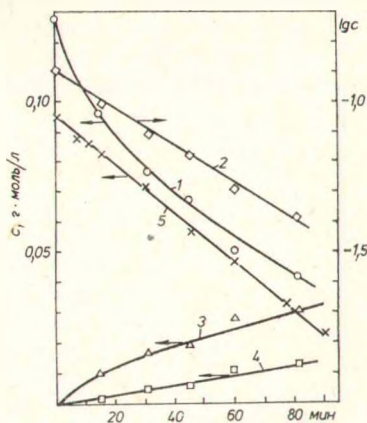


Рис. 1. Кинетические кривые расхода этилгваяцилкарбинола (1 и 2), накопления метанола (3) и пропионового альдегида (4) и расхода перекиси водорода (5) при окислении ЭГК  $H_2O_2$  в присутствии  $H_2WO_4$  (температура 30°С,  $[ЭГК] = 1,285 \cdot 10^{-1}$  г·моль/л,  $[H_2O_2] = 8,9 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л,  $[H_2WO_4] = 3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л).

<sup>1</sup> Сообщение 5 см. [1].



КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЭГК ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА ПРИ КАТАЛИЗЕ  $H_2WO_4$  ( $30^\circ C$ ). РАССЧИТАННЫЕ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПСЕВДОПЕРВОГО ПОРЯДКА

Наименование компонента реакционной смеси, чья концентрация варьируется	$k \cdot 10^5$ ( $c^{-1}$ ) для реакции		
	суммарного окисления ЭГК	деметоксилирования	замещения пропановой цепи
Этилгваяцилкарбинол (субстрат)	24	4,7*	2,3
Перекись водорода (реагент)	0,4	0	0
Вольфрамовая кислота (катализатор)	970	400	110

\* Константа скорости рассчитана для псевдопорядка реакции равного 0,65.

вклад в общую скорость процесса каждого из компонентов реакционной смеси. В наибольшей степени на скорость окисления ЭГК влияет концентрация катализатора и в гораздо меньшей — концентрация субстрата. Скорость окисления практически не зависит от концентрации реагента.

Для выяснения механизма катализа вольфрамовой кислотой, сущность которого, как предполагается в работах [1, 3], состоит в образовании промежуточной надвольфрамовой кислоты или первольфрамат-иона, являющихся активными окислителями, был выделен в свободном состоянии перекисный продукт, содержащий 50%  $H_2WO_5$ . Окисление ЭГК надвольфрамовой кислотой привело к образованию тех же продуктов деструкции (рис. 5), что и при каталитическом окислении перекисью водорода. Об одинаковом механизме этих реакций свидетельствуют также и активационные параметры ( $E$  и  $\Delta S^\ddagger$ ) окисления ЭГК (табл. 2), которые имеют близкие значения как для реакции, катализируемой вольфрамовой кислотой, так и для реакции окисления надвольфрамовой кислотой. Следовательно, переходное состояние рассматриваемых реакций идентично.

Полученные данные показывают, что на стадиях, определяющих скорость превращения ЭГК, в реакции участвуют только надвольфрамовая кислота и этилгваяцилкарбинол. Окисление вольфрамовой кислоты перекисью водорода до надкислоты протекает быстро (практически надкислота образуется уже при растворении  $H_2WO_4$  в перекиси водорода перед введением в реакционную смесь) и не отражается на общей скорости реакции:

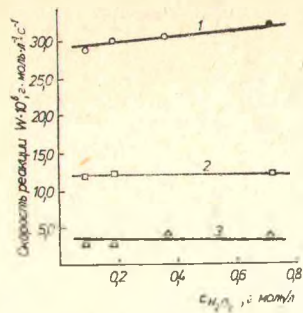
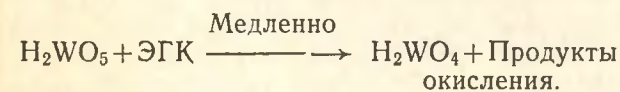
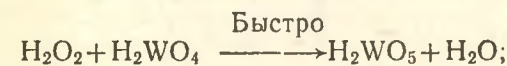


Рис. 2. Зависимость скорости окисления ЭГК ( $1,28 \times 10^{-1}$  г·моль/л) при катализе  $H_2WO_4$  ( $3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л) и температуре  $30^\circ C$  от концентрации перекиси водорода: 1 — суммарный расход ЭГК; 2 — накопление метилового спирта; 3 — накопление пропионового альдегида.

Последнее подтверждают также результаты исследования влияния начальной концентрации перекиси водорода, изменяющейся в пределах  $8,9 \cdot 10^{-2}$ — $7,1 \cdot 10^{-1}$  г·моль/л, на скорость превращений ЭГК ( $0,1285$  г·моль/л) при катализе вольфрамовой кислотой ( $3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л) и температуре  $30^\circ C$  (рис. 2). Горизонтальный ход кривых 2 и 3 свидетельствует о том, что скорости накопления метилового спирта и пропионового альдегида не зависят от начальной концентрации перекиси водорода. Скорость расхода ЭГК несколько возрастает с концентрацией  $H_2O_2$  (кривая 1), что указывает на два пути окисления этилгваяцилкарбинола: каталитический и некаталитический. Однако, как показал расчет, константа скорости некаталитического окисления в 340 раз меньше константы скорости каталитического окисления. Поэтому при дальнейшем обсуждении некаталитического направления реакции нами опущено.

Изменение концентрации катализатора от 0 до  $1,1 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л при постоянных исходных концентрациях перекиси водорода и ЭГК, равных соответственно 0,85 и 0,1285 г·моль/л, и температуре  $30^\circ C$ , вызывает линейное возрастание скоростей суммарного расходования ЭГК, накопления метилового спирта и пропионового альдегида (рис. 3). Это указывает на первый порядок реакции по катализатору.

На рис. 4 приведена зависимость скорости реакции окисления ЭГК и накопления продуктов его окислительного расщепления от начальной концентрации ЭГК. Линейная корреляция скорости общего расходования ЭГК и накопления пропионового альдегида при постоянной начальной концентрации  $H_2O_2$  и  $H_2WO_4$ , равных соответственно 0,85 и  $3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л, свидетельствует о первом порядке реакции по субстрату. Константы скорости окисления ЭГК, рассчитанные для реакции псевдопервого порядка (табл. 1), позволяют сравнить относительный

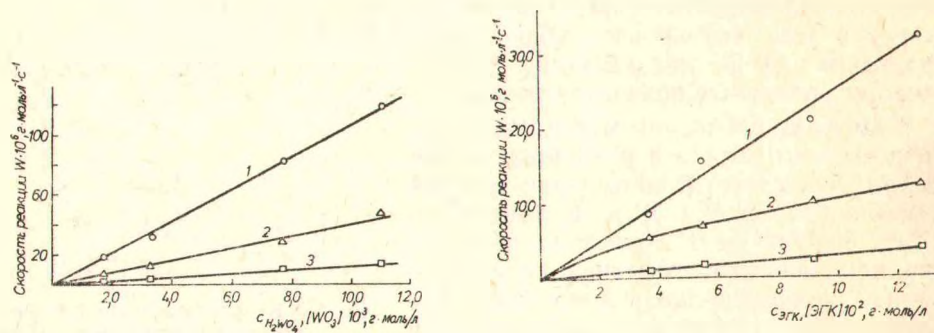


Рис. 3. Зависимость скорости окисления ЭГК ( $1,285 \cdot 10^{-1}$  г·моль/л) перекисью водорода ( $0,85$  г·моль/л) при температуре  $30^\circ C$  от концентрации катализатора: 1 — суммарный расход ЭГК; 2 — накопление метилового спирта; 3 — накопление пропионового альдегида.

Рис. 4. Зависимость скорости окисления ЭГК перекисью водорода ( $0,85$  г·моль/л) при катализе  $H_2WO_4$  ( $3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л) и температуре  $30^\circ C$  от концентрации этилгваяцилкарбинола: 1 — суммарный расход ЭГК; 2 — накопление метилового спирта; 3 — накопление пропионового альдегида.

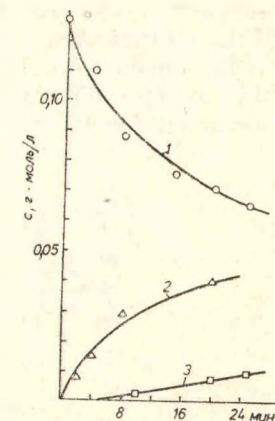


Рис. 5. Кинетические кривые расхода ЭГК (1) и накопления метанола (2) и пропионового альдегида (3) при окислении этилгваяцилкарбинола ( $1,285 \cdot 10^{-1}$  г·моль/л) надвольфрамовой кислотой ( $5,64 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л) при температуре  $40^\circ C$ .



КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭГК (0,1285 г·моль/л) ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА (0,85 г·моль/л) В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ (3,31·10<sup>-3</sup> г·моль/л) И НАДВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ (5,64·10<sup>-2</sup> г·моль/л)

Тип реакции	Реакционная система	$\frac{E, \text{ кДж}}{\text{моль}}$ *	$\frac{\Delta S_{303,2 \text{ К.}}}{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{°С} \cdot \text{моль}}{\text{°С} \cdot \text{моль}}$
Суммарное окисление ЭГК	ЭГК + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	77,2	-67,9
	ЭГК + H <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	84,6	-38,5
Деметоксилирование ЭГК	ЭГК + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	59,1	-151,2
	ЭГК + H <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	61,7	-137,7
Замещение боковой цепи ЭГК	ЭГК + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	94,0	-46,0

\* Энергия активации определена при 25—40° С.

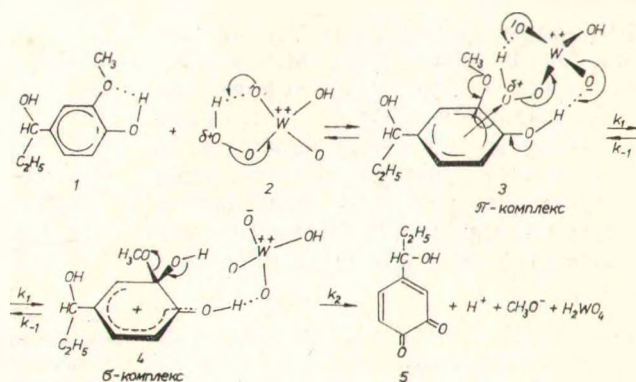
Таким образом, катализатор выполняет роль переносчика кислорода, и кинетическое уравнение суммарного процесса окисления ЭГК будет следующим:

$$w = k [\text{H}_2\text{WO}_4] [\text{ЭГК}],$$

где  $k$  при 30° С = 0,075 г·моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>.

При всей простоте кинетического уравнения процесс каталитического окисления ЭГК, очевидно, весьма сложен и включает ряд параллельных и последовательных реакций. Среди них наибольший интерес представляют реакции деметоксилирования и замещения боковой цепи. Рассмотрим возможные механизмы этих реакций.

Как показывает кривая 2 на рис. 4, скорость накопления метилового спирта с  $k = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  возрастает не пропорционально концентрации ЭГК, а стремится к предельному значению. Порядок реакции в этом случае равен 0,65. Такую закономерность реакции деметоксилирования ЭГК можно объяснить механизмом взаимодействия, который предусматривает стадию образования комплекса надкислота—субстрат:



Реакция, как и в случае гидроксирования фенола (см. схему в работе [1]), начинается с образования водородной связи между окислителем и фенольным гидроксильным. Можно полагать, что при этом благодаря мезомерному эффекту электронодонорных заместителей, нахо-

дящихся в *o*-положении друг к другу, легче всего  $\pi$ -комплекс будет возникать между ними. Отрицательный индуктивный эффект способствует разрыхлению связи между ароматическим ядром и метоксильной группой. В результате переноса электронов замещение  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы в ароматическом ядре происходит легче, чем замещение водорода, что объясняет более высокое значение относительной константы скорости окисления *o*-метоксифенола по сравнению с фенолом и *p*-метоксифенолом [1]. Тот факт, что вератрол в этих условиях не окисляется с ощутимой скоростью, находится в согласии с приведенной схемой, по которой образование  $\pi$ -комплекса становится невозможным, если фенольный гидроксил алкилирован.

Вероятность образования переходного комплекса, характеризующегося высокой упорядоченностью, подтверждает относительно низкое значение энергии активации и высокое отрицательное значение изменения энтропии активации реакции деметоксилирования (см. табл. 2). При концентрации ЭГК соизмеримой с концентрацией катализатора скорость деметоксилирования будет, вероятно, определяться образованием комплекса 3, тогда при  $[\text{ЭГК}] \gg [\text{H}_2\text{WO}_4]$  лимитирующей стадией реакции станет превращение этого комплекса (реакция  $k_2$ ). Если принять, что  $k_{-1} > k_2$  (см. схему), то реакцию деметоксилирования ЭГК можно описать уравнением Михаэлиса и Ментена [4, с. 265]:

$$\omega = \frac{\omega_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[\text{ЭГК}]}} \quad (1)$$

где  $\omega_{\max} = k_2[\text{H}_2\text{WO}_4]$ , а  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  — константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой  $\omega = \omega_{\max}/2$ .

Уравнение (1) можно представить в виде зависимости, линейной по искомым параметрам:

$$\omega = \omega_{\max} - K_M \frac{\omega}{[\text{ЭГК}]}$$

На рис. 6 приведена кривая в координатах  $\omega \rightarrow \omega/[\text{ЭГК}]$ , линейный характер которой свидетельствует об удовлетворительной корреляции скорости реакции деметоксилирования и концентрации  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Следовательно, механизм деметоксилирования через стадию образования комплекса 3 надкислота—ЭГК подтверждается. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $\omega_{\max} = 2,46 \cdot 10^{-5}$  г·моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а тангенс угла наклона — значение  $K_M = 0,13$  г·моль/л. Зная  $\omega_{\max}$ , делением на концентрацию катализатора находим константу скорости распада комплекса 3  $k_2 = 7,43 \cdot 10^{-3}$ ·с<sup>-1</sup>. Значение ее оказывается почти вдвое выше значения константы скорости накопления метилового спирта ( $k = 4 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>). Последнее, а также дробный порядок реакции деметоксилирования (0,65), позволяет предположить, что образующийся комплекс ЭГК— $\text{H}_2\text{WO}_5$  распадается не только по пути, ведущему к образованию *o*-хинона 5 и сопровождающемуся отщеплением метанола, но и по другим направлениям. Одним из них, как показали исследования реакции окисления гваяцильных производных надуксусной кислотой [5, с. 354], может быть дальнейшее окисление по-

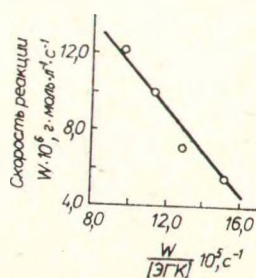


Рис. 6. Зависимость скорости деметоксилирования ЭГК перекисью водорода (0,85 г·моль/л) в присутствии катализатора  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ( $3,31 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л) от концентрации этилгваяцилкарбинола в координатах  $\omega \rightarrow \omega/[\text{ЭГК}]$ .

межуточного оксикетона, в результате чего раскрывается цикл и образуется метиловый эфир замещенной муконовой кислоты. Накопления в реакционной среде метилового спирта в этом случае не происходит. Кроме того, может происходить гидрокселирование этилгваяцилкарбинола в положение 5.

Как показано выше (см. рис. 1 и 5), реакция замещения пропановой цепи в ЭГК носит консекутивный характер. При этом она имеет нулевой порядок по перекиси водорода и первый порядок по катализатору и субстрату. Таким образом, и эта реакция протекает по механизму электрофильного замещения и вносит важный вклад в процесс окислительной делигнификации древесины, вызывая фрагментацию лигнина и увеличивая его гидрофильность.

*Выводы.* 1. Реакция суммарного окисления этилгваяцилкарбинола перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты имеет первый порядок по субстрату и катализатору и нулевой порядок по перекиси водорода.

2. В изученных условиях окисление этилгваяцилкарбинола протекает через стадию образования надвольфрамовой кислоты, получающейся при взаимодействии катализатора  $H_2WO_4$  с перекисью водорода, и сопровождается реакциями деметоксилирования и замещения пропановой цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Резников В. М., Алексеев А. Д., Воложинская А. С. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 5. Каталитическое окисление фенолов. — Химия древесины, 1981, № 2, с. 51—56.
2. Roberti Ph. C., York R. F., MacGregor W. S. Preparation of 3,4-dimethoxyphenyl- and 4-hydroxy-3-methoxyphenylalkylcarbinols. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, N 12, p. 5760—5761.
3. Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н. Кинетика и механизм реакции эпоксилирования олефинов перекисью водорода при ее катализе вольфраматами. — Журн. орган. химии, 1966, т. 2, вып. 2, с. 273—280.
4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. 399 с.
5. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига. Пер. с англ. М., 1975. 632 с.

Поступило 7 III 1980