

УДК 547.992.3

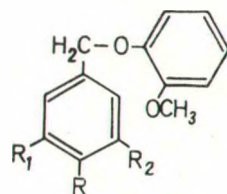
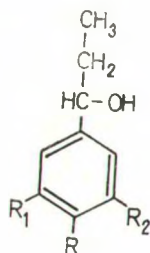
С. Ф. Якубовский, В. М. Резников

Новополоцкий политехнический институт  
им. Ленинского комсомола Белоруссии  
Белорусский технологический институт им. С. М. КироваК ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ  
В БЕНЗИЛОВОМ ПОЛОЖЕНИИ  
СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ЛИГНИНА

В предыдущих работах [1—5] изучалась кинетика реакций гидролиза и сульфитирования ряда простейших модельных соединений фрагментов лигнина. Были приведены свидетельства в пользу нуклеофильного характера обеих реакций и показано, что у соединений, содержащих свободный фенольный гидроксил,  $S_N$ -реакции в бензиловом положении протекают в условиях кислотно-основного катализа, а у соединений с алкилированным гидроксилом — только кислотного. На основании кинетических данных были разработаны схемы, иллюстрирующие зависимость механизма реакций от концентрации водородных ионов. Однако остался открытым вопрос о влиянии на скорость и механизм нуклеофильного замещения у  $C_{\alpha}$ -атома природы и числа заместителей в ароматическом кольце.

Имея целью устранить этот пробел, мы в идентичных условиях изучили кинетику реакций сульфитирования шести бензиловых спиртов (I—VI) и гидролиза четырех эфиров (VII—X) (см. табл.).

Структурные формулы соединений I—X:



- I R=OH, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
 II R=OH, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H  
 III R=OH, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>  
 IV R=OCH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
 V R=R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H  
 VI R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>  
 VIa R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H

- VII R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
 VIII R=OCH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
 IX R=R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H  
 X R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>  
 Xa R=OH, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>  
 Xb R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R=OH

Для построения корреляционной диаграммы по Гаммету [6, с. 457] использовались  $\sigma^+$ -константы заместителя Брауна и Окамото [7].

Корреляционные зависимости, приведенные на рисунке, показывают, что, независимо от того, алкилирован или нет фенольный гидроксил, реакции сульфитирования и гидролиза бензиловых спиртов и эфиров в кислой среде являются типичными реакциями нуклеофильного

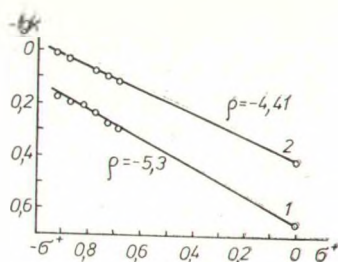
замещения. Построение корреляционной диаграммы для бензиловых спиртов позволило впервые определить константу скорости реакции сульфитирования 1-фенилпропанола-1. Оказалось, что при переходе от бензинового спирта к *n*-оксибензиловому скорость реакции возрастает в  $6 \cdot 10^4$  раз, а при переходе к *n*-метоксибензиловому в  $1,5 \cdot 10^4$  раз. Эти цифры показывают, насколько велика роль +*E*-эффекта гидроксильной и метоксильной групп, расположенных в *n*-положении к реакционному центру.

Введение одной и двух метоксильных групп в 3- и 5-положение ароматического кольца *n*-оксибензинового спирта последовательно снижает скорость реакции в 1,5 и 2,2 раза (см. табл., соединения I, II, III).

Из данных таблицы видно, что для реакции гидролиза бензиловых эфиров наблюдается аналогичная зависимость, правда, в этом случае ускорение реакции вследствие введения OH-группы в *n*-положение ароматического кольца несколько ниже — в  $1,15 \cdot 10^4$  раза.

Введение метоксильной группы в *n*-положение ароматического кольца скорость гидролиза по сравнению с незамещенным бензиловым эфиром увеличивает в  $2,6 \cdot 10^3$  раза (см. табл., соединения VII, VIII). Накопление метоксильных групп в *m*-положении последовательно уменьшает константу скорости гидролиза в 1,6 и 2,6 раза, т. е. *m*-метоксилирование тормозит реакцию гидролиза в такой же степени, как и реакцию сульфитирования.

Тормозящий эффект алкилирования фенольной гидроксильной группы в *n*-положении к реакционному центру хорошо известен, но несомненный интерес представляет возможность количественно оценить это явление. Для этого мы сопоставили константы скорости сульфитирования ванилинового и вератрового спиртов, а также гидролиза их метиловых эфиров. При pH 2,0 и  $t = 80^\circ \text{C}$  константы скорости реакции сульфитирования этих спиртов соответственно равны  $5,5 \cdot 10^{-3}$  и



Корреляция скоростей реакции сульфитирования бензиловых спиртов (1) и реакции гидролиза гваяциловых эфиров бензиловых спиртов (2) (pH 2,0,  $t = 70^\circ \text{C}$ ).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В *m*- И *n*-ПОЛОЖЕНИИ  
НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВЫХ СПИРТОВ  
И ГИДРОЛИЗА БЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ (pH 2,0;  $t = 70^\circ \text{C}$ )

№ соединения	Соединение	$k \cdot 10^{-3}$ , мин <sup>-1</sup>	$-\sigma^*$
I	1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	18,00	0,920
II	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	12,30	0,873
III	1-(4-Окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-1	8,30	0,826
IV	1-(4-Метоксифенил)-пропанол-1	4,38	0,778
V	1-(3,4-Диметоксифенил)-пропанол-1	1,82	0,731
VI	1-(3,4,5-Триметоксифенил)-пропанол-1	1,15	0,684
VIa	1-Фенилпропанол-1	0,00029*	0,000
VII	Фенил-(2'-метоксифенокси)-метан	0,0723	0,000
VIII	4-Метоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан	191,00	0,778
IX	3,4-Диметоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан	118,80	0,731
X	3,4,5-Триметоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан	73,40	0,684
Xa	4-Окси-3-метоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан	511,70*	0,873
Xб	4-Оксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан	830,10*	0,920

\* Получено расчетным путем.

$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , а реакции гидролиза при том же значении рН и  $t = 70^\circ \text{C}$  —  $16,4 \cdot 10^{-3}$  и  $3,86 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , т. е. алкилирование фенольного гидроксила привело к снижению скорости почти в 4 раза. Это же значение уменьшения скорости реакции наблюдается при сравнении констант скорости гидролиза гваяциловых эфиров бензиловых спиртов (см. табл.).

Если данные графы 3 таблицы представить как отношение  $k_{\text{ОН}}/k_{\text{ОН}_2}$  для соединений I, IV; II, V; III, VI, то видно, что при алкилировании фенольного гидроксила константы скорости соответственно уменьшаются в 4,1; 6,8 и 7,2 раза. Отсюда можно сделать вывод, что эффект алкилирования фенольного гидроксила в *n*-положении к реакционному центру у бензиловых спиртов оказывается тем выше, чем в большей степени метоксилировано ароматическое кольцо. В то же время хорошая корреляция констант скоростей для соединений со свободным и алкилированным фенольным гидроксилом, выявляемая при помощи уравнения Гаммета, говорит об идентичности механизма их превращения в принятых реакционных условиях. Близкие значения реакционной константы  $\rho = -4,03$ ;  $-4,41$ ;  $-4,43$  соответственно для реакций сульфитирования ванилинового и вератрового спиртов и гидролиза их метиловых и гваяциловых эфиров указывают на аналогичный характер  $S_N$ -замещения у  $C_\alpha$ -атома [8].

Следует отметить, что найденное нами значение константы  $\rho = -4,43$  для реакции гидролиза бензиловых эфиров после приведения к одной температуре хорошо согласуется со значением  $\rho = -4,44$ , полученным для того же типа эфиров Иоганссоном и Микше [9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 1972, вып. 11, с. 61—67 (Рига).
2. Якубовский С. Ф., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Кинетика и механизм гидролиза эфирной связи некоторых модельных соединений лигнина. — Реф. журн. «Химия», 1975, т. 18 (1), 18 Б971 Деп.
3. Резников В. М., Якубовский С. Ф., Чирич Л. В. Нуклеофильное замещение у  $\alpha$ -углеродного атома гваяцилглицериновых структурных единиц лигнина. — В кн.: Химия и использование лигнина. Рига, 1974, с. 182—189.
4. Якубовский С. Ф., Резников В. М. К вопросу о лимитирующей стадии деструкции бензиловой эфирной связи при сульфитной варке. — Химия древесины, 1978, № 5, с. 117—118.
5. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Влияние заместителей в ароматическом ядре и боковой цепи производных *n*-оксифенилпропана на скорость и механизм нуклеофильного замещения бензиловой спиртовой группы. — Тезисы докл. конф. молодых ученых БССР и Прибалтийских республик. Минск, 1972, с. 80—81.
6. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Пер. с англ. М., 1972. 534 с.
7. Brown H. C., Okamoto Y. Electrophilic substituent constants. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, N 18, p. 4979—4987.
8. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д., 1966. 360 с.
9. Johansson B., Miksche G. Über die Benzyl-arylätherbindung im Lignin. 11. Versuche an Modellen. — Acta chem. scand., 1972, vol. 26, N 1, p. 289—308.

Поступило 28 XI 1980