

УДК 541.124/128:547.992.3

Т. С. Аникеенко, В. М. Резников, Л. Г. Матусевич

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У $\alpha$ -УГЛЕРОДНОГО АТОМА ЭТИЛГВАЯЦИЛКАРБИНОЛА В СМЕСИ АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ—ВОДА

Изучению кинетики сульфитирования модельных соединений лигнина посвящен ряд исследований [1—4], имевших целью выяснение механизма реакции и зависимости скорости превращения от значения рН реакционной среды и строения субстрата.

В настоящей работе исследовалось влияние на скорость сульфитирования диполярных апротонных растворителей.

Наш интерес к диполярным апротонным растворителям обусловлен тем, что имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об исключительном влиянии апротонных растворителей на скорость и механизм реакций нуклеофильного замещения. Многие бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения ускоряются в десятки, сотни тысяч раз при замене протонного растворителя на диполярный апротонный [5—7]. Поиски новых способов делигнификации древесины привели исследователей к органическим растворителям, в том числе и апротонным, в частности к диоксану и диметилсульфоксиду (ДМСО) [8]. Например, Клермонт, изучая делигнифицирующее действие  $\text{SO}_2$  в ДМСО, отметил увеличение скорости варки [9, 10]. Сведения о влиянии апротонных растворителей непосредственно на химизм процесса делигнификации в литературе отсутствуют.

Объектом нашего исследования было простейшее модельное соединение лигнина — этилгваяцилкарбинол-1-(4-окси-3-метокси)-фенилпропанол-1.

Из апротонных диполярных растворителей наиболее эффективны ДМСО и диметилформамид (ДМФА). Нами использовался ДМФА, поскольку в предварительных опытах было установлено, что ДМСО в условиях варки модельных соединений реагирует с сульфитом. Вследствие плохой растворимости нуклеофильного реагента  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в ДМФА в качестве реакционной среды взята смесь ДМФА с водой (соотношение 15 : 85 мол. %). Из литературных данных известно, что ускоряющее действие апротонных растворителей проявляется уже при добавлении 10 мол. % последних к гидроксилсодержащему растворителю [6].

Как известно [11], полярность и сольватирующие свойства растворителей могут влиять на относительный вклад двух конкурирующих реакций — нуклеофильного замещения и элиминирования. Поэтому нами предварительно проверено, не протекает ли в применяемых условиях сульфитирования реакция элиминирования. Поскольку наличие в реакционной смеси продукта элиминирования этилгваяцилкарбинола — изоэвгенола — может быть установлено спектрофотометрически по характерной полосе поглощения при длине волны 300 нм [12], нами были сняты УФ-спектры поглощения реакционной смеси до и после реакции (рН 3,0; 360 мин). Судя по УФ-спектрам поглощения (рис. 1), в реак-

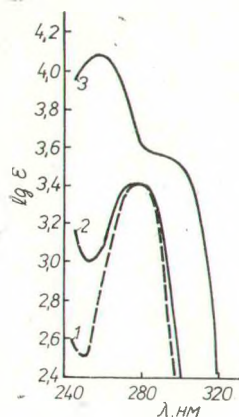


Рис. 1. УФ-спектры реакционной смеси до реакции (1), после реакции — pH 3,0; 360 мин (2) и изоэвгенола (3).

ционной смеси изоэвгенол отсутствует. Изменение интенсивности поглощения при 250 нм свидетельствует о протекании реакции нуклеофильного замещения, так как, по данным Аулин-Эрдман [13], спектр поглощения бензилсульфо кислоты отличается от спектра исходного модельного соединения лишь глубиной минимума при этой длине волны.

Кинетика реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола в смеси ДМФА—вода исследована при 80°С в диапазоне значений pH 3,0—9,0. Изучить кинетику при более высоких значениях pH не удалось, так как в щелочной среде при повышенной температуре ДМФА разлагается. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетическая кривая сульфитирования этилгваяцилкарбинола, полученная при pH 8,3, и анаморфозы этой кривой, построенные по уравнениям, отвечающим 1-му и 2-му порядку реакции. Так же как и в случае водных растворов, реакция до степени превращения 50% в равной мере описывается обоими уравнениями. Для сравнения полученных результатов с данными [4] в дальнейшем будут приведены константы скорости реакции 1-го порядка.

Зависимости константы скорости реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола от значения pH при использовании в качестве растворителя воды в смеси ДМФА—вода аналогичны, характер обеих кривых типичен для реакций, протекающих в условиях гомогенного кислотно-основного катализа (рис. 3).

Следует отметить, что добавка апротонного растворителя приводит к снижению скорости реакции во всем диапазоне значений pH. Это свидетельствует о том, что реакция протекает по одному и тому же механизму при всех исследованных значениях pH.

Судя по приведенным литературным данным о влиянии растворителей на скорость реакций нуклеофильного замещения, следовало ожидать ускорения реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола в случае добавления ДМФА при pH 6,0—8,0, поскольку в этой области значений pH реакция соответствует чистому S<sub>N</sub>2-механизму [4].

Нами получен противоположный результат. Можно предположить, что замедление скорости реакции при добавлении ДМФА происходит вследствие ухудшения растворимости и диссоциации Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> на ионы [14], а следовательно, уменьшения нуклеофильности HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ионов, связанных в ионные пары. Для проверки этого предположения был взят другой нуклеофильный реагент — хорошо растворимая в ДМФА тиогликолевая кислота, скорость реакции которой с

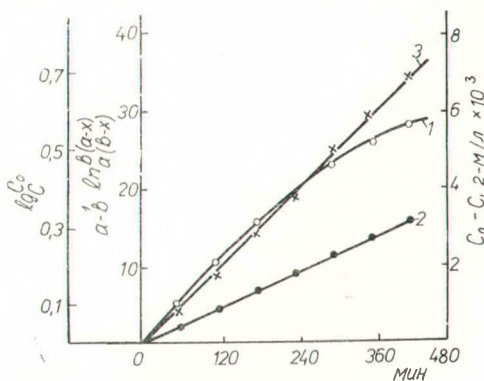


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола в смеси ДМФА — H<sub>2</sub>O (pH 8,3; 80°С) и ее анаморфозы:

1 — кинетическая кривая; 2 — полулогарифмическая анаморфоза, построенная по уравнению для реакции 1-го порядка; 3 — анаморфоза, построенная по уравнению для реакции 2-го порядка.

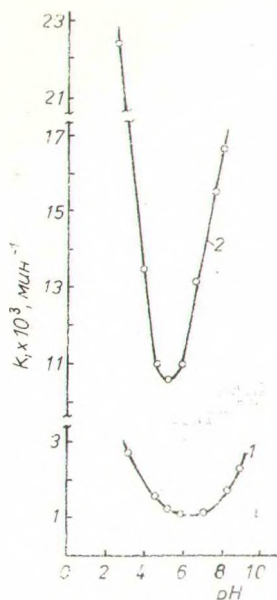


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола от значения pH:

1 — смесь ДМФА—вода; 2 — вода (построено по данным [4]).

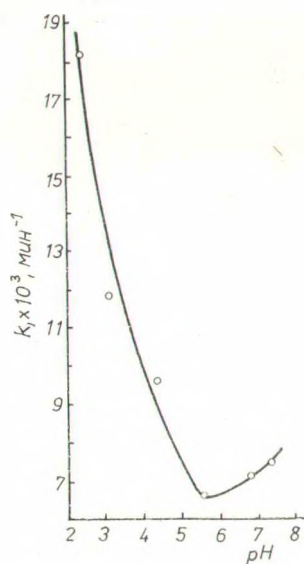


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции этилгваяцилкарбинола с тиогликолевой кислотой от значения pH (80°С; растворитель — вода).

ванилиновым спиртом в воде близка к скорости реакции сульфитирования [15].

Поскольку в литературе отсутствуют кинетические данные о реакции этилгваяцилкарбинола с тиогликолевой кислотой, нами была изучена кинетика этой реакции в воде в диапазоне pH 2,4—7,4, при 80°С и при различных добавках ДМФА. На рис. 4 хорошо видна та же самая зависимость константы скорости реакции этилгваяцилкарбинола с тиогликолевой кислотой в воде от значения pH, что и для реакции сульфитирования.

При содержании ДМФА в смеси растворителей 15 мол. % наблюдается снижение скорости реакции. Добавка 70 мол. % ДМФА при pH 2,4 снижает константу скорости реакции в 100 раз ( $K_1 = 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  против  $K_2 = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ). В безводном ДМФА (pH 7,0) реакция настолько замедляется, что за 9 ч не обнаружено изменение количества исходных веществ.

Известно [15], что при pH 2,5 тиогликолевая кислота находится практически в недиссоциированном состоянии в виде молекул  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ , а ближе к нейтральной области (при pH 4,9) — в виде аниона  $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ . Если бы наше предположение оказалось верным, то скорость реакции снижалась бы только в нейтральной области, а при pH 2,5 она практически не изменялась бы. Однако полученные нами данные показывают, что этилгваяцилкарбинол реагирует с тиогликолевой кислотой гораздо медленнее как в нейтральной, так и в кислой среде. Следует отметить, что малополярный апротонный растворитель — диоксан также снижает скорость реакции ванилинового спирта с тиогликолевой кислотой [15]. В литературе встречаются разрозненные данные о замедлении некоторых  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций в апротонных растворителях [16, 17]: замедляется в ДМСО щелочной гидролиз амидов карбоновых кислот и нейтральный гидролиз эфиров дикарбоновых кислот.

Мы предполагаем, что наблюдаемая аномалия обусловлена некоторыми особенностями данной реакции. Вероятно, ДМФА играет здесь двоякую роль. С одной стороны, повышает активность нуклеофильного реагента ( $\text{HSO}_3^-$ ,  $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ ) посредством десольватации, однако этот эффект невелик, поскольку он в большей степени касается малых анионов, а не сильно поляризуемых больших [18]. С другой стороны, известно, что сольватация водой уходящей группы способствует распаду переходного комплекса, в то время как апро-



тонный растворитель, будучи ассоциирован с водой, а также вследствие стерических затруднений снижает сольватацию переходного состояния. Очевидно, решающим является именно второе действие апротонного растворителя, вследствие чего скорость  $S_N2$ -реакций этилгваяцилкарбинола замедляется в смеси ДМФА—вода.

### МЕТОДИКА

Этилгваяцилкарбинол синтезирован согласно [19]. Т. пл. 84—84,5° С.

Реакции сульфитирования и сульфидирования этилгваяцилкарбинола осуществлялись в смеси ДМФА— $H_2O$ . Для создания определенного рН смешивали ДМФА, воду и буферный раствор (40% по объему). Навески сульфита натрия (или тиогликолевой кислоты) и этилгваяцилкарбинола растворяли в приготовленной смеси. После измерения рН варочный раствор заливали в стеклянные ампулы, которые запаивали и помещали в предварительно нагретый до 80° С термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали проточной водой и определяли в реакционной смеси содержание этилгваяцилкарбинола и сульфита (или тиогликолевой кислоты). Концентрацию сульфита и тиогликолевой кислоты находили нодометрически. Концентрацию этилгваяцилкарбинола определяли реакцией с хинопмонохлоримидом колориметрически на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А. Константу скорости реакции определяли графически интегральным методом [20].

### ВЫВОДЫ

1. Зависимость констант скорости исследуемых реакций от значения рН в смеси ДМФА—вода типична для реакций, протекающих в условиях гомогенного кислотного катализа.

2. Обнаруженное замедление реакций в смеси ДМФА—вода при всех значениях рН является новым подтверждением протекания этих реакций по одному и тому же механизму во всем диапазоне значений рН.

3. Выказано предположение, что замедление реакций сульфитирования и сульфидирования этилгваяцилкарбинола при добавке апротонного растворителя ДМФА связано с преобладанием эффекта уменьшения сольватации переходного состояния над незначительным увеличением нуклеофильной активности сильно поляризуемых больших анионов ( $HSO_3^-$ ,  $-SCH_2COOH$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Migita N. et al. — J. Japan Techn. Assoc. Pulp. and Paper Ind., 1955, 8, 2.
2. Ivnäs L., Lindberg B. — Acta chem. Scand., 1961, 15, 1081.
3. Janson J., Sjöström E. — Acta chem. Scand., 1965, 19, 525.
4. Резников В. М., Якубовский С. Ф. — Химия древесины, 11. Рига, 1972, 60.
5. Паркер А. Д. — Успехи химии, 1971, 12, 2203.
6. Martin D., Weise A., Niclas H.-J. — Angew. Chem., 1967, 79, 340.
7. Норман А. — Успехи химии, 1970, 39, 990.
8. Fischer F., Wienhaus O. — Holztechnologie, 1972, 13, 161.
9. Clermont L. P. — Pulp a. Paper Mag. Canada, 1962, 63, 402.
10. Clermont L. P., Bender F. — Pulp a. Paper Mag. Canada, 1968, 69, 75.
11. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, 195.
12. Резников В. М., Чурич Л. В. — В кн.: Синтез органических соединений. Минск, 1970, 99.
13. Aulin-Erdtman G. — Svensk papperstidn., 1953, 56, 91.
14. Энгелс С. Г., Тугер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., 1973, 127.
15. Lindgren B. O. — Acta chem. Scand., 1963, 17, 2199.
16. Ganig V., Viout P. — С. г. Acad. Sci., 1972, c274, 1746.
17. Gehe D., Kasanskaja N. F., Beresin J. V. — Chem. Ber., 1972, 76, 160.
18. Паркер А. Д. — В кн.: Успехи органической химии, т. 5. М., 1968, 15.
19. Roberti Ph. C., Jork R. F., MacGregor W. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5760.
20. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966, 18.

Поступило 16/V 1974 г.