

УДК 547.992.3

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСЩЕПЛЕНИЯ β -ЭФИРНОЙ СВЯЗИ ДИМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЛИГНИНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Расщепление β -эфирных связей лигнина в условиях ацидолиза изучали многие исследователи [1]. В результате экспериментов по выделению и идентификации образующихся при ацидолизе продуктов деструкции Адлер предложил возможное объяснение механизма ацидолитического расщепления β -эфирных связей в моделях лигнина арил-глицерин- β -арилэфирного типа [2]. Согласно представлениям Адлера и Лундквиста [3], деструкция начинается с отщепления бензиловой спиртовой группы, которое протекает по двум направлениям: с отрывом β -протона и потерей γ -метилольной группы. Образующиеся в результате элиминирования еноларилового эфиры быстро гидролизуются с образованием гваякола и карбонильных соединений. Лундквист отмечает также, что реакция ацидолиза модельных соединений лигнина с алкилированным и со свободным фенольным гидроксилем должна отвечать первому кинетическому порядку. Однако кинетически расщепление β -эфирной связи в кислой среде не исследовалось. Правда, в работе [4] приводятся кривые зависимости от времени количеств промежуточных и конечных веществ реакции ацидолиза β -гваяцилового эфира α -гваяцилглицерина при температуре 120°С, но расчет кинетических параметров реакции не выполнен.

В настоящей работе излагаются результаты кинетического исследования расщепления β -эфирной связи в кислой среде. Для того чтобы исключить отщепление γ -метилольной группы, в качестве объекта исследования взята гликолевая модель — β -гваяциловый эфир α -вератрилгликоля (I).

По аналогии со схемами, предложенными Адлером и Лундквистом, механизм расщепления I можно представить следующим образом:

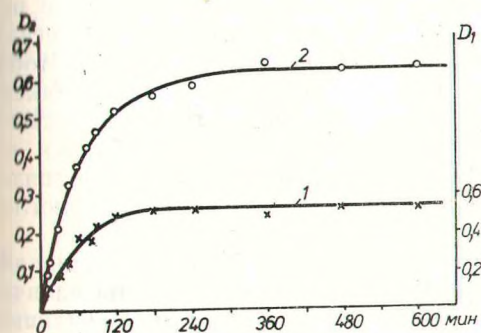
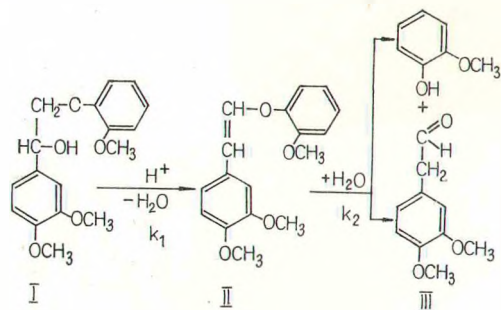


Рис. 1. Кинетические кривые ацидолиза β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля (100°С, диоксан—вода 9:1, pH 0,4): 1 — изменение оптической плотности реакционной смеси при $\lambda=310$ нм, 2 — накопление гваякола.

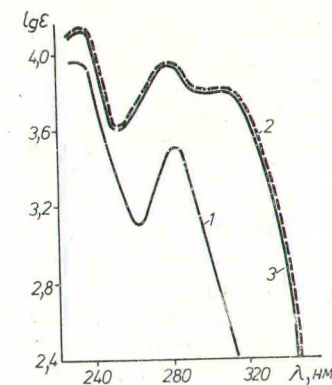


Рис. 2. УФ-спектры гомовератрового альдегида (1), продуктов ацидолиза гомовератрового альдегида (2) и продуктов ацидолиза β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля (3).

Согласно этой схеме процесс ацидолитической деструкции представляет собой последовательные реакции, поэтому мы предполагали начать изучение кинетики с построения кинетических кривых для промежуточного вещества — еноларилового эфира (II) и одного из конечных продуктов — гваякола. Присутствие в реакционной смеси еноларилового эфира можно легко обнаружить по характерному для него УФ-поглощению в области 310 нм, обусловленному сопряженной с бензольным кольцом двойной связью. Исходное соединение и конечные продукты расщепления не поглощают в этой области спектра. Гваякол может быть количественно определен по цветной реакции с хинонмоноклоримидом.

Из рис. 1 видно, что характер кривой 1 отличен от характера типичных для односторонних последовательных реакций кинетических кривых промежуточных веществ: на ней отсутствует спадающая ветвь после достижения максимума. Характер этой кривой не изменяется и при проведении реакции расщепления в более мягких условиях (при более низких температурах и более высоких значениях pH). Более того, даже при очень медленном течении процесса расщепления как только появляется поглощение при 310 нм, тотчас же в продуктах реакции обнаруживается гваякол. Основываясь на этих фактах, мы предположили, что спектроскопически определяется не енолариловый эфир, а продукты дальнейшего превращения гомовератрового альдегида и гваякола. С целью выяснения этого вопроса нами был синтезирован гомовератровый альдегид и проведен его ацидолиз в аналогичных условиях.

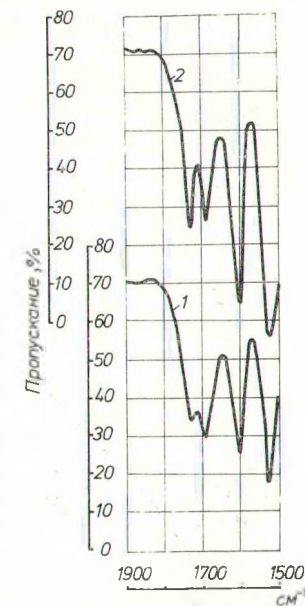


Рис. 3. ИК-спектры продуктов ацидолиза гомовератрового альдегида (1) и продуктов ацидолиза β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля (2).

Из рис. 2 (кривые 2,3) видно, что УФ-спектры продуктов превращения гомовератрового альдегида и продуктов ацидолиза β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля идентичны. Добавление гваякола в реакционную смесь при кислотной обработке гомовератрового альдегида не влияет на положение и интенсивность максимума при 310 нм. Чтобы выяснить природу связей, ответственных за образование этого максимума, были выделены продукты ацидолиза модели I и гомовератрового альдегида и сняты их ИК-спектры (рис. 3). ИК-спектры близки по характеру, в них не обнаружена полоса, отвечающая двойной связи, сопряженной с ароматическим кольцом, однако имеется полоса поглощения при 1690 см^{-1} , характерная для $\alpha\text{-C=O}$ -группы.

Спектр ЯМР гомовератрового альдегида состоит из триплета альдегидного протона при $\tau=0,48$ м. д., мультиплетного сигнала ароматических протонов при $\tau=3,32$ и $3,38$ м. д., синглетного пика метоксильных групп при $\tau=6,26$ м. д. и дублета α -метиленовых протонов при $\tau=6,54$ м. д. ($I=2,7$ Гц). В спектре продуктов его превращения наряду с уже описанными сигналами протонов гомовератрового альдегида появляются пики метоксильных групп в слабом поле при $\tau=6,13$ м. д., сигналы метильной группы при $\tau=7,51$ м. д., которые могли бы принадлежать ацетовератрону $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-C-CH}_3$, и сигналы метоксиль-



ных протонов при $\tau=6,41$ м. д. Поскольку продукты превращения разделить не удалось, то неоднозначно интерпретировать указанные сигналы пока не представляется возможным.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что процесс ацидолитической деструкции β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля не заканчивается на стадии образования гваякола и гомовератрового альдегида, последний претерпевает дальнейшие превращения.

При изучении кинетики последовательных реакций необходимо учитывать, что скорость накопления продуктов реакции в общем случае должна зависеть от констант скоростей всех стадий. Однако иногда скорость реакции может зависеть от константы скорости только одной, так называемой лимитирующей, стадии процесса. В данном случае

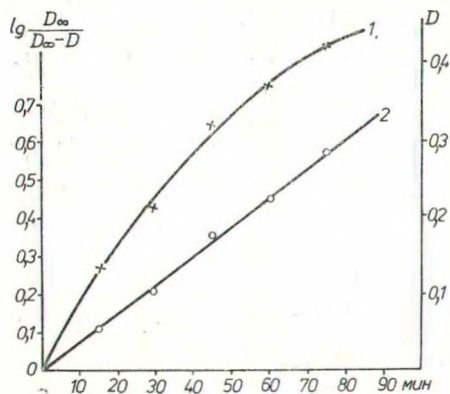


Рис. 4. Кинетическая кривая реакции расщепления β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2), построенная по уравнению первого порядка.

такой стадией является элиминирование бензиловой спиртовой группы, поскольку даже в мягких условиях кислотной обработки енолариловый эфир не обнаруживается. Высокая реакционная способность виниловых эфиров в реакциях гидролиза известна [5], подтверждается она также данными [3] для родственного II еноларилового эфира.

Поскольку $k_2 \gg k_1$, стационарная концентрация еноларилового эфира является очень малой величиной, и согласно принципу стационарных концентраций [6] скорость расщепления β -эфирной связи будет описываться уравнением

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A = k_1 (C_{A^0} - C_B),$$

где C_{A^0} — начальная концентрация исходной модели;

C_A — текущая концентрация исходной модели;

C_B — текущая концентрация гваякола.

Используя это уравнение, по кинетическим кривым накопления гваякола мы рассчитали эффективные кинетические параметры ($E = 32\ 650$ кал/моль, $\Delta S^\ddagger = +11,5$ кал/моль·град) и определили константы скорости расщепления I при нескольких температурах:

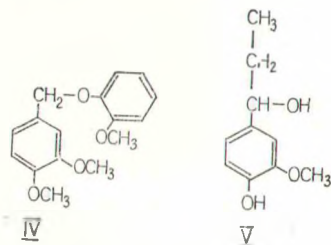
$t, ^\circ\text{C}$	$K, \text{мин}^{-1}$
100	0,0170
90	0,0047
80	0,0013

Как видно из рис. 4, экспериментальные точки кривой 2 укладываются на прямую линию, что свидетельствует о подчинении реакции уравнению первого порядка. О протекании реакции по карбоний-ионному механизму свидетельствует также положительное значение энтропии активации.

Более полную информацию о механизме многостадийной реакции можно получить, исследовав влияние среды на кинетические характеристики. Поэтому нами изучено влияние pH и природы растворителя на реакцию расщепления I. Установлено, что константа скорости расщепления I заметно уменьшается с увеличением значения pH (pH 0,4 — $k = 1,7 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$; pH 1,2 — $k = 5,5 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$). Аналогичное изменение константы скорости в кислой среде наблюдалось и при реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы [7].

Воздействие растворителя на кинетику сложной химической реакции в целом заключается во влиянии его на скорость элементарных стадий, поэтому большое значение имеет исследование специально выбранных реакций, моделирующих возможные элементарные стадии изучаемого процесса.

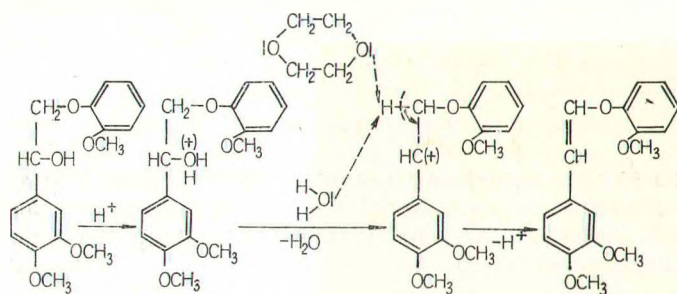
В качестве таких модельных соединений, позволяющих исследовать влияние растворителя на скорость гидролиза алкиларилэфирной связи и скорость реакции элиминирования, нами использованы α -гваяциловый эфир вератрового спирта (IV)¹ и этилгваяцилкарбинол (V):



Ранее нами было показано, что апротонные растворители при одном и том же значении pH замедляют реакции нуклеофильного замещения модельных соединений лигнина [8]. Аналогичный эффект наблюдается и при гидролизе α -алкиларилэфирной связи IV при добавлении диоксана. В то же время константа скорости реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола не зависит от природы растворителя. В случае расщепления модели I замена растворителя диоксан—вода (9 : 1) на воду практически не влияет на скорость процесса.

¹ α -Гваяциловый эфир вератрового спирта любезно предоставлен нам С. Ф. Якубовским.

Таким образом, впервые получены экспериментальные данные, строго подтверждающие, что расщепление β -эфирной связи в условиях ацидолиза происходит не как непосредственное нуклеофильное замещение, а через реакцию элиминирования бензиловой спиртовой группы, протекающую по карбоний-ионному (E1) механизму:

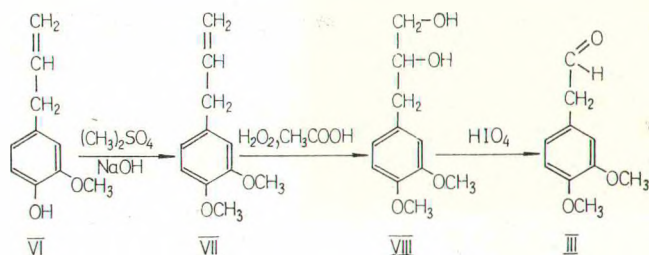


Кинетические исследования. Кинетику реакций расщепления I и IV изучали по накопленному гваяколу, реакции элиминирования V — по изменению концентрации исходного соединения. Навеску ($c=10^{-6}$ моль/л) исследуемого модельного соединения растворяли в смеси диоксан—вода (9:1) или в воде с заданным значением pH. Раствор заливали в ампулы и помещали в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, быстро охлаждали и определяли в реакционной смеси содержание гваякола либо этилгваяцилкарбинола колориметрически реакцией с хинонмонохлоримидом на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 [9].

Константу скорости рассчитывали интегральным методом [6], энергию активации — графически [6], энтропию активации — по уравнению Эйринга [10].

Выделение продуктов ацидолиза гомовератрового альдегида и β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля проводили по [4].

Синтез модельных соединений. β -гваяциловый эфир α -вератрилгликоля и этилгваяцилкарбинол синтезировали и очищали по [11] и [12] соответственно. Гомовератровый альдегид синтезировали из эвгенола по схеме



Метилирование проводили по общепринятой методике [13] и VII очищали вакуумной перегонкой (т. кип. = 128°C при 11 мм рт. ст., $n_D^{20}=1,5320$, что соответствует данным [14]). Выход VII — 75%. VIII синтезировали из VII окислением надуксусной кислотой. Раствор 5 г VII, 27 мл ледяной уксусной кислоты и 0,36 мл конц. H_2SO_4 при энергичном перемешивании нагревали до 40°C и затем в течение 10—15 мин к нему добавляли 4 г 26,5%-ной H_2O_2 . Перемешивание продолжали в течение 6 ч при 40°C . Затем реакционную смесь разбавляли 100 мл воды и экстрагировали хлороформом. После высушивания экстракта Na_2SO_4 хлороформ отгоняли в вакууме, оставшееся масло растворяли в смеси 30 мл этилового спирта и 15 мл 1 н. KOH и кипятили в продолжение 2 ч. После охлаждения смесь нейтрализовали разбавленной соляной кислотой, спирт отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали хлороформом и высушивали над Na_2SO_4 . Оставшееся после отгонки хлороформа коричневое масло перекристаллизовывали.

вали из смеси бензол—гексан 1 : 1. Полученный продукт VIII — белые кристаллы — имеет т. пл. 68—69° С, что согласуется с данными [15]. Выход VIII — 26%.

Гомовератровый альдегид (III) получали окислением VIII йодной кислотой. Смесь 1 г VIII, 1,12 г NaIO_4 , 0,5 г H_2SO_4 и 16 мл воды перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали раствором бикарбоната, высушивали над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли, после чего оставалось светлое вязкое масло (выход 94%). Полученный продукт III идентифицировали по показателю преломления, ИК- и ЯМР-спектрам.

Выводы. 1. Механизм расщепления β -алкиларилэфирной связи лигнина включает промежуточное образование енольных эфиров.

2. Гомовератровый альдегид, образующийся при ацидлизе β -гваяцилового эфира α -вератрилгликоля, в условиях реакции претерпевает дальнейшее превращение.

3. Кинетические исследования процессов в растворителях различной природы могут служить целям выяснения механизма реакций в бензиловом положении гваяцилпропановых структурных фрагментов лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973, 220—228.
2. Adler E. Ligninets kemiska byggnad. — Svensk kem. tidskr., 1968, 80, 279—287.
3. Lundquist K., Lundgren R. Acid degradation of lignin. Part VII. The cleavage of ether bonds. — Acta chem. scand., 1972, 25, p. 2005—2023.
4. Higuchi T., Tanahashi M., Nakatsubo F. Acidolysis of bamboo lignin. III. Estimation of arylglycerol- β -aryl ether groups in lignins. — Wood Research, 1972, 54, 9—18.
5. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. М., 1968, 424.
6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1962, с. 225, 156, 47.
7. Резников В. М., Чирич Л. В. Кислотно-основный катализ реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 10. Рига, 1971, 109—115.
8. Аникеенко Т. С., Резников В. М., Матусевич Л. Г. Исследование некоторых реакций нуклеофильного замещения у α -углеродного атома этилгваяцилкарбинола в смеси апротонный растворитель—вода. — Химия древесины, 1975, № 1, 30—33.
9. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 11. Рига, 1972, 60—67.
10. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966, с. 18.
11. Adler E., Marton J. Carbonyl groups in lignin. II. Catalytic hydrogenation of model compounds containing aryl carbinol ether, ethylene and carbonyl groups. — Acta chem. scand., 1961, 15, 357—371.
12. Roberti Ph. C., Jork R., MacGregor W. Preparation of 3,4-dimethoxyphenylalkylcarbinols. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5760—5768.
13. Общий практикум по органической химии. М., 1965, с. 180.
14. Словарь органических соединений. Т. 2. М., 1949, с. 55, 199.
15. Wagner G. Zur Oxydation aromatischer Verbindungen mit der Seitenkette C_3 — C_5 . — Chem. Ber., 1891, 24, 3488—3493.

Поступило 21/IV 1975 г.