

УДК 547.992.3:541.128

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНАI. ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА СКОРОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ЭТИЛГВАЯЦИЛКАРБИНОЛА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Превращение этилгваяцилкарбинола (ЭГК) в кислой среде является консекутивным процессом, включающим две стадии — отщепление бензиловой спиртовой группы с образованием промежуточного устойчивого продукта изоэвгенола и конденсацию последнего в диизоэвгенол [1].

Целью настоящей работы было исследование влияния апротонного растворителя диоксана на скорость реакции димеризации и элиминирования ЭГК в условиях кислотного катализа. При этом основное внимание было уделено выяснению закономерностей влияния диоксана на реакцию элиминирования бензиловой спиртовой группы, поскольку она является первой стадией не только при конденсационных превращениях лигнина, но и при деструкции его макромолекул, идущей благодаря расщеплению β -эфирных связей [2, 3].

Кинетические исследования реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы ЭГК в водной среде проведены в широком диапазоне значений pH [4, 5]. В общем случае при постоянных концентрациях воды и ионов водорода кинетика реакции следует первому порядку по концентрации ЭГК, в кислой среде в зависимости от величины pH реализуется E1- либо E2-механизм.

Влияние диоксана на скорость реакции элиминирования ЭГК изучено нами при постоянной концентрации кислоты (0,01 М HCl, что соответствует в водном растворе pH 2), изменении содержания диоксана x_S от 0 до 0,95 мол. доли и температуре 70°С. Зависимость экспериментальной константы скорости реакции $K_{\text{эксп}}$ от содержания диоксана приведена на рис. 1. Эта зависимость имеет сложный характер. В области $x_S > 0,1$ происходит возрастание $K_{\text{эксп}}$, затем $K_{\text{эксп}}$ стабилизируется, и после достижения концентрации диоксана 0,4 мол. доли $K_{\text{эксп}}$ снова увеличивается. Максимум $K_{\text{эксп}}$ наблюдается при $x_S = 0,8$ мол. доли. При дальнейшем увеличении содержания апротонного растворителя значение $K_{\text{эксп}}$ резко уменьшается.

С целью выяснения влияния диоксана на механизм элиминирования в экстремальных точках были определены эффективные кинетические параметры реакции. В воде при $\text{pH} \leq 2$ элиминирование ЭГК протекает по E1-механизму [5]. Как показывают данные табл. 1, E1-механизм реакции вероятен и в водно-диоксановой среде при $x_S \leq 0,8$ мол. доли. Однако при большем содержании диоксана ($x_S = 0,95$ мол. доли) энтропия активации имеет довольно большое отрицательное значение, что может указывать на второй порядок реакции.

Интерпретация обнаруженной зависимости $K_{\text{эксп}}$ от x_S (см. рис. 1) возможна на основе сольватационных представлений. Вода обладает чрезвычайно большой способностью сольватировать ионы водорода. Диоксан, разрушая структуру воды, снижает сольватацию водородных

ионов (энтальпия сольватации ионов водорода меньше, чем энтальпия гидратации, и уменьшается с ростом содержания диоксана [6]). Благодаря этому каталитическая активность ионов водорода возрастает в водно-диоксановых смесях, что и приводит к увеличению скорости реакции элиминирования при содержании диоксана до $x_S=0,8$ мол. доли.

Снижение значения $K_{\text{эксп}}$ при $x_S > 0,8$ мол. доли может быть обусловлено преобразованием E1-механизма элиминирования в E2, о чем свидетельствуют эффективные кинетические параметры реакции (см. табл. 1). При E2-механизме скорость реакции должна зависеть и от протоноакцепторных свойств растворителя, а диоксан, являясь более слабым основанием, чем вода [7], снижает протоноакцепторную способность среды, что и приводит к уменьшению скорости реакции.

Однако наблюдаемый второй порядок реакции еще не исключает отсутствие гетеролитической диссоциации (образование карбоний-катиона) как первой стадии процесса. Низкая диэлектрическая проницаемость среды (диоксан—вода, $x_S > 0,8$ мол. доли) способствует образованию ионных пар. Вторичный процесс — отщепление β -протонов, идущий с участием карбоний-катионов, связанных в ионные пары, — может протекать медленнее, чем гетеролитическая диссоциация, что проявляется в экспериментально наблюдаемом втором порядке реакции [8].

Увеличение каталитической активности ионов водорода в водно-диоксановой среде можно оценить, определив каталитическую константу скорости E1-реакции по уравнению

$$K_{\text{эксп}} = K_0 + K_{\text{H}} [\text{H}^+],$$

которое справедливо для области специфического кислотного

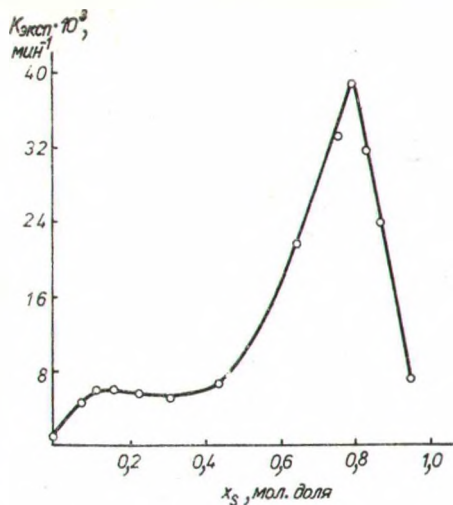


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции элиминирования ЭГК от состава растворителя.

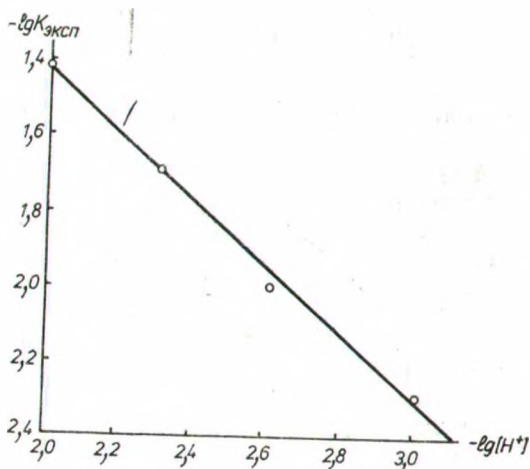


Рис. 2. Зависимость $\lg K_{\text{эксп}}$ реакции элиминирования ЭГК от $\lg [\text{H}^+]$.

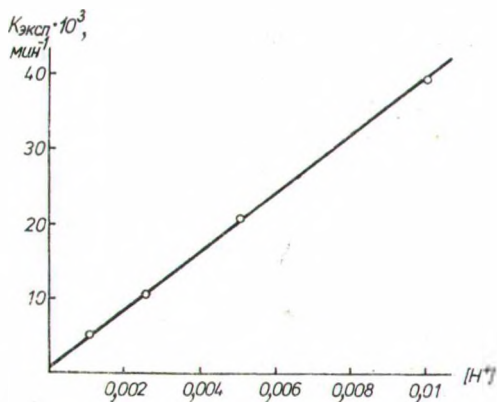


Рис. 3. Зависимость $K_{\text{эксп}}$ реакции элиминирования ЭГК от $[\text{H}^+]$.

Таблица 1

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ЭГК ($t=70^\circ\text{C}$)

x_S , мол. доля диоксана	$K_{\text{эксп}}$, мин ⁻¹	K_{H^+} , * л/моль·мин	E , кал/моль	ΔS^\ddagger в. е.
0*	$0,64 \times 10^{-3}$	0,109	23 300	-4,0
0,8	$38,5 \times 10^{-3}$	3,720	24 700	-1,3
0,95	$6,89 \times 10^{-3}$	—	17 400	-26,2

* По данным [4, 5].

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ДИМЕРИЗАЦИИ
И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ЭГК

Реакция	$K_{\text{эксп}}$, мин ⁻¹		$K_{\text{эксп}}^{\text{Д}} / K_{\text{эксп}}^{\text{H}_2\text{O}}$
	Вода	Диоксан—вода ($x_S=0,8$ мол. доли)	
Элиминирование	$0,64 \times 10^{-3}$	$38,5 \times 10^{-3}$	60
Димеризация	$4,93 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-3}$	20

катализа (K_{H^+} — каталитическая константа водородных ионов; K_0 — константа скорости некатализируемой реакции). Эта зависимость в водной среде соблюдается в области значений $\text{pH} \leq 2$ [5]. Измерение $K_{\text{эксп}}$ ($x_S=0,8$ мол. доли) при переменной концентрации ионов водорода показало, что для реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы ЭГК в водно-диоксановой среде также наблюдается прямолинейная зависимость $\lg K_{\text{эксп}}$ от $\lg[\text{H}^+]$ с наклоном, близким к -1 (рис. 2), т. е. порядок реакции по ионам водорода близок к 1. На основании зависимости $K_{\text{эксп}}$ от концентрации ионов водорода (рис. 3) определена каталитическая константа (см. табл. 1). Данные табл. 1 показывают, что добавка диоксана во много раз усиливает эффект катализатора.

Влияние диоксана на скорость реакции димеризации в водно-диоксановой среде было изучено при $x_S=0,8$ мол. доли, т. е. в точке максимальной скорости элиминирования. В табл. 2 сопоставляются значения констант скорости реакций димеризации и элиминирования. Добавка диоксана увеличивает скорость элиминирования в 60 раз, а димеризации только в 20 раз. Таким образом, диоксан еще больше разделяет во времени эти две последовательные реакции.

ЭГК синтезирован согласно [9]. Изоэвгенол получен из Всесоюзного научно-исследовательского института натуральных и синтетических веществ. Для приготовления рабочих растворов использовали диоксан, очищенный по методике [10]. Рабочие растворы готовили непосредственно перед опытом из растворов ЭГК (либо изоэвгенола), соляной кислоты и смеси вода—диоксан. Реакцию проводили в запаянных ампулах в термостате.

Кинетику реакции элиминирования ЭГК изучали по расходованию исходного соединения. Концентрацию ЭГК определяли колориметрически [11]. За кинетикой этой реакции можно следить также по накоплению изоэвгенола с помощью УФ-спектрометрии [1]. Определение экспериментальной константы скорости по обоим методикам дало близкие результаты. Поскольку изоэвгенол может подвергаться дальнейшим превращениям, мы предпочли изучение кинетики реакции по расходованию ЭГК.

Кинетику реакции димеризации изучали по расходованию изоэвгенола спектрофотометрически [1].

Константу скорости определяли интегральным методом [12], энергию активации — графически [12], энтропию активации — по уравнению Эйринга [13].

Выводы. 1. При добавлении к воде апротонного растворителя диоксиана скорость реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы ЭГК возрастает. Зависимость $K_{\text{эксц}}$ от содержания растворителя имеет экстремальный характер ($x_{S_{\text{max}}}=0,8$ мол. доли). Добавка диоксиана во много раз усиливает эффект катализатора.

2. В водно-диоксиановой среде также наблюдается ускорение реакции димеризации, однако в этом случае влияние растворителя значительно слабее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. М., Чирич Л. В. К вопросу о механизме образования С—С-связей при кислотной конденсации лигнина. — В кн.: Синтез органических соединений. Минск, 1970, с. 99—103.
2. Adler E. Ligninets kemiska byggnad. — Svensk kem. tidskr., 1968, bd. 80, s. 279—287.
3. Исследование механизма расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде. — Химия древесины, 1976, № 1, с. 34—39. Авт.: Т. С. Аникеенко, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько, В. М. Резников.
4. Резников В. М., Чирич Л. В. Кислотно-основный катализ реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1971, вып. 10, с. 109—115 (Рига).
5. Резников В. М., Чирич Л. В. Механизм реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1971, вып. 10, с. 116—122 (Рига).
6. Гринева Н. Ф. Термодинамика хлористого водорода и его кислотность в смесях диоксиана с водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1974. 22 с.
7. Современные проблемы физической органической химии. М., 1967. 307 с.
8. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М., 1974. 446 с.
9. Roberthi Ph. C., Jork R., MacGregor W. Preparation of 3,4-dimethoxyphenylalkylcarbinols. — J. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5760—5768.
10. Денеш И. Титрование в неводных средах. М., 1971. 413 с.
11. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 1972, вып. 11, с. 61—67 (Рига).
12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1962. 413 с.
13. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966. 349 с.

Поступило 5/VII 1976 г.