

**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА.
СООБЩЕНИЕ 6. СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА
НЕКОТОРЫХ ТИОФОСФАТОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

Г. Г. ЛЫХИНА, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Гидролиз в щелочной среде фосфатов, тиофосфатов и фосфонатов изучался многими исследователями [1—6]. Было установлено, что эта реакция протекает по бимолекулярному механизму и, вероятнее всего, катализируется ионами OH^- , хотя, строго говоря, щелочной гидролиз не является истинно каталитическим процессом, так как ионы гидроксила расходуются в процессе реакции. При гидролизе триэфиров фосфорной и тиофосфорной кислот в щелочной среде происходит разрыв связи $\text{P}-\text{OAr}$ [7, 8], в то время, как в нейтральной преимущественно разрывается связь $\text{O}-\text{R}$ [8]. В результате щелочного гидролиза O,O диалкил- O -арил-тиофосфатов образуется соответствующий фенолят и натриевая соль диалкил-тиофосфорной кислоты, которая довольно устойчива к дальнейшему гидролизу [1, 5].

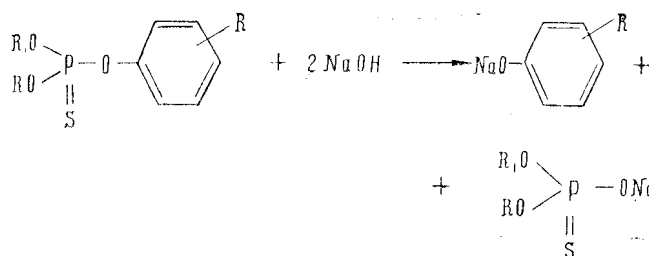


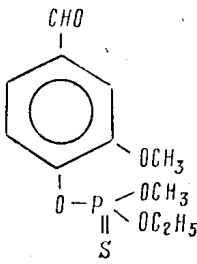
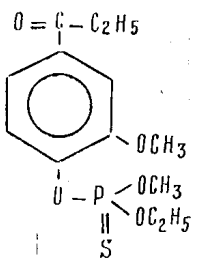
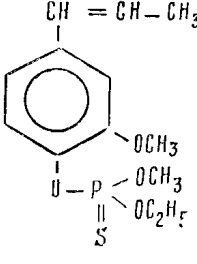
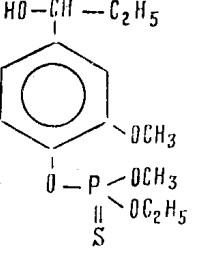
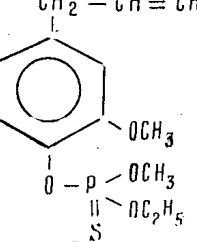
Рис. 1.

Более глубокий гидролиз в щелочной среде, как это подчеркивается в ряде исследований [9], в сколько-нибудь значительной степени не идет.

В литературе отсутствуют сведения о гидролизе триэфиров фосфорной и тиофосфорной кислот и модельных соединений лигнина фенольного характера. Изучение этого вопроса имеет значение как для установления практической применимости этих тиофосфатов в качестве инсектицидов, так и для установления зависимости между устойчивостью связи $\text{P}-\text{OAr}$ к гидролизу и степенью кислотности фенольных гидроксильных групп модельных соединений лигнина.

В настоящей работе приводятся результаты изучения гидролиза в щелочной среде не описанных в литературе O -метил- O -этил-тиофосфатов модельных соединений лигнина с различной кислотностью фенольных гидроксильных групп (табл. 1).

Характеристика О-метил-О-этил-тиофосфатов модельных соединений лигнина

Формула	Температура кипения °С	% содержания P		n_D^{20}	PK_a ОНФен модельного соединения	$K \times 10^2$ л. моль·мин (T ₅₀ °С)
		$P_{\text{найд}}$	$P_{\text{выч}}$			
		10,6	10,7	1,5480	7,6 [11]	3,80
		9,5	9,75	1,5380	8,0 [12]	3,38
		10,2	10,25	1,5460	9,89 [13, 14]	1,88
		9,6	9,65	1,5438	10,2 [15]	1,70
		10,1	10,25	1,5260	10,2 [15]	1,58

Разлагаются при перегонке в интервале температур 150—165°С (3—8 мм рт. ст.)

Для изучения кинетики гидролиза были выбраны следующие тиофосфаты: 1) О-метил-О-этил-О-(2-метокси-4-формил-фенил)-тиофосфат, 2) О-метил-О-этил-О-(2-метокси-4-пропан-4¹-он-фенил)-тиофосфат, 3) О-метил-О-этил-О-(2-метокси-4-пропен-4¹-ил-фенил)-тиофосфат, 4) О-метил-О-этил-О-(2-метокси-4-пропан-4¹-ол-фенил)-тиофосфат, 5) О-метил-О-этил-О-(2-метокси-4-пропен-4²-ил-фенил)-тиофосфат.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

Во всех опытах применялась бидистиллированная вода, освобожденная от углекислого газа.

96%-ный этиловый спирт перегонялся над щелочью и окисью кальция.

Гидроокись натрия — марки «хч».

О-метил-О-этил-тиофосфаты модельных соединений лигнина получены по методике, описанной нами ранее [10]. Характеристика их приведена в табл. 1.

Методика эксперимента

В двухгорлую колбу, емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и помещенную в термостат марки У8, приливалось 100 мл спиртового раствора едкого натрия, приготовленного из расчета 0,5 М NaOH на 1 л 50%-ного этилового спирта. После нагревания спиртового раствора щелочи до температуры, при которой проводился гидролиз, в колбу быстро приливалось 0,002М тиофосфата, растворенного в 1 мл 96%-ного этанола. Через определенные промежутки времени отбиралась проба, быстро охлаждалась в ледяной воде. Количество образовавшейся натриевой соли соответствующего фенола определялось фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-1М, при длине волны с максимумом поглощения 405 мμ.

Константа скорости реакции II-порядка вычислялась по формуле [16]:

$$K = \frac{2,3}{t(C_{O_2} - C_{O_1})} \cdot \lg \frac{C_{O_1}(C_{O_2} - 2x)}{C_{O_2}(C_{O_1} - x)} \quad \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \quad (1)$$

где C_{O_1} и C_{O_2} — начальные концентрации тиофосфата и щелочи, соответственно моль/л,

x — количество образовавшейся натриевой соли фенола (или разложившегося тиофосфата) в момент времени t , моль/л.

Гидролиз О-метил-О-этил-тиофосфата ванилина проведен в интервале температур 30—60°С (рис. 2). Константы скорости гидролиза в щелочной среде равны:

$$\begin{aligned} 60^\circ \text{C} & - 8,91 \times 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}, \\ 50^\circ \text{C} & - 3,80 \times 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}, \\ 40^\circ \text{C} & - 1,65 \times 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}, \\ 30^\circ \text{C} & - 0,698 \times 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}. \end{aligned}$$

На основании полученных данных построен график зависимости константы скорости от температуры в аррениусовских координатах (рис. 3). Как видно из графика, зависимость $\lg K - 1/T^0$ имеет линейный характер.

Энергия активации, вычисленная по формуле [16]:

$$E = 4,57 [\text{tg } \alpha] \epsilon, \quad (2)$$

составляет 17,000 ккал/моль.

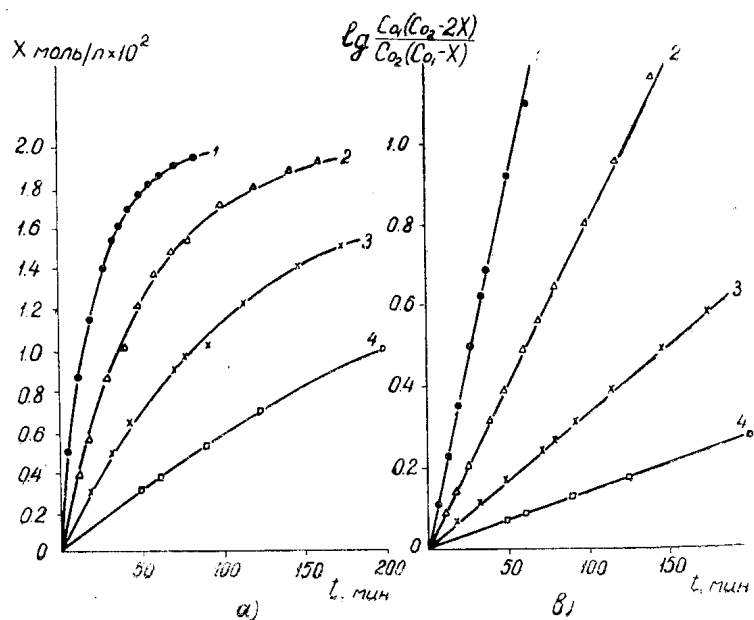


Рис. 2. Кинетические кривые образования натриевой соли ванилина и их анаморфозы в координатах $\lg \frac{C_0(C_0-2x)}{C_0(C_0-x)} - t$ в реакции щелочного гидролиза О-метил-О-этил-тиофосфата ванилина при различных температурах: 1 — 60° С; 2 — 50° С; 3 — 40° С; 4 — 30° С.

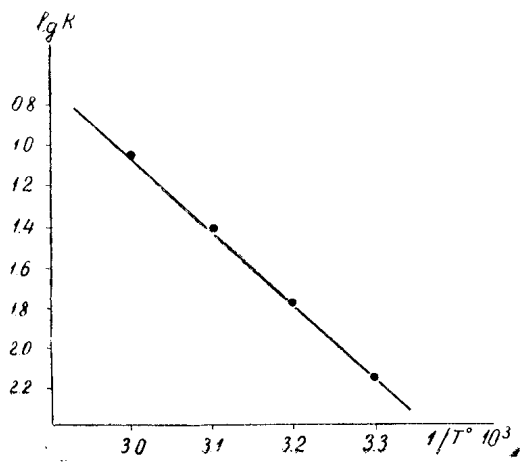


Рис. 3. Зависимость $\lg K$ от $1/T^\circ$ в реакции гидролиза О-метил-О-этил-тиофосфата ванилина в щелочной среде.

В тех же условиях при температуре 50° С проведен гидролиз О-метил-О-этил-тиофосфатов: 1-гваяцил-1-пропанона, изоэвгенола, 1-гваяцил-1-пропанола и эвгенола. Константы скорости гидролиза приведены в табл. 1.

Из экспериментальных данных видно, что увеличение констант скорости гидролиза тиофосфатов находится в соответствии с нарастанием кислотных свойств фенольных гидроксильных групп модельных соединений лигнина. На рис. 4 представлена корреляция логарифма констант с pK_a исходного фенола. Эти данные показывают, что увеличение кислотности фенольной гидроксильной группы модельного соединения лигнина уменьшает устойчивость связи Р—ОАг по отношению к гидролизу в щелочной среде.

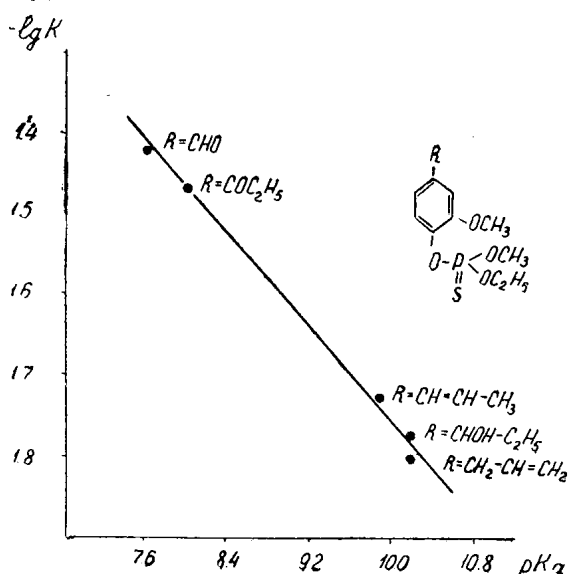


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от pK_a исходного фенола для тиофосфатов типа $(CH_3O)(C_2H_5O)P(S)OR$ в реакции щелочного гидролиза.

Выводы

1. Проведено исследование реакции гидролиза в щелочной среде О-метил-О-этил-тиофосфата ванилина в интервале температур 30—60°С и определены константы скорости при данных температурах. Вычислена энергия активации и показана линейная зависимость константы скорости от температуры в аррениусовских координатах.

2. Определены константы скорости гидролиза в щелочной среде при температуре 50°С О-метил-О-этил-тиофосфатов ванилина, 1-гваяцил-1-пропанола, изоэвгенола, 1-гваяцил-1-пропанола и эвгенола.

3. Показано, что зависимость логарифма константы скорости реакции от степени кислотности фенольных гидроксильных групп модельных соединений лигнина носит линейный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Ketelaar, *Rec. trav. chim.*, **69**, 649, (1950).
2. J. Dostrowsky, M. Halman, *J. Chem. Soc.*, 502, 503, 511, 516, (1953).
3. D. F. Heath, *T. Chem. Soc.*, 37, 36, (1956).
4. D. F. Heath, *T. Chem. Soc.*, 3804, (1956).
5. R. Mühlmann, G. Schrader, *Z. Naturf.*, **12b**, 196, (1957).
6. J. A. A. Ketelaar, H. R. Gersman, K. Koopmans, *Rec. trav. chim.*, **71**, 1253, (1952).
7. J. D. Chanley, E. M. Gindler, H. I. Sobotka, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4347, (1952).
8. C. A. Verson, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **8**, 17, (1957).
9. L. Larson *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1470 (1952).
10. Л. Л. Першина, А. И. Галочкин, Г. Г. Лыхина. *Сб. Химия древесины*, **1**, 325. Изд-во «Зинатне», Рига, 1968.
11. J. J. Lindberg, C. Nordström, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2346, (1963).
12. J. J. Lindberg, K. Ekmann, *Suomen Kemistilehti*, **29b**, № 2, 20.
13. C. Nordström, J. J. Lindberg, *Suomen Kemistilehti*, **B36**, № 12, 291, (1965).
14. J. J. Lindberg, C. Nordström, R. Laurin, *Suomen Kemistilehti*, **B35**, 182, (1962).
15. Е. Д. Гельфанд, Б. Д. Богомолов. *Изв. вузов, Лесной журнал*, № 4, 128, 1966.
16. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. *Курс химической кинетики*, Изд-во «Высшая школа», М., 1962.