

Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ, Ю. В. МОИСЕЕВ, М. И. ВИННИК, Г. Е. ЗАЙКОВ

МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА
СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛУАЦЕТАЛЬНЫМИ СВЯЗЯМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 X 1970)

Исследованию механизма кислотнокаталитического гидролиза соединений с полуацетальными связями посвящено большое количество работ. Хотя многие авторы (1-9) считают, что процесс гидролиза происходит по мономолекулярному механизму (A-1), однако в рамках этого механизма неудовлетворительно описываются экспериментальные данные, полученные в концентрированных растворах кислот (3). Целью настоящей работы является исследование механизма кислотнокаталитического гидролиза простейшего соединения с полуацетальной связью, *d*-целлобиозы, в широком интервале концентраций водных растворов HCl, H₂SO₄, HClO₄ и H₃PO₄. Кинетика гидролиза *d*-целлобиозы исследовалась поляриметрическим методом на спектрополяриметре СПУ в термостатированных кварцевых кюветах. Использовались концентрации *d*-целлобиозы (3-7) · 10⁻² мол/л, при которых практически полностью исключалось влияние реагента на среду. При исследовании кинетики гидролиза *d*-целлобиозы в водных растворах кислот до функции кислотности $H_0 < -3$ продукт гидролиза *d*-глюкоза устойчив в течение времени эксперимента. Расчет констант скоростей производили по уравнению для реакции первого порядка

$$k_{эфф} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{(\alpha_\infty - \alpha)}{(\alpha_\infty - \alpha_0)}, \quad (1)$$

где α , α_0 и α_∞ — значения угла вращения раствора в момент времени t в начале и в конце опыта соответственно. В более концентрированных растворах кислот *d*-глюкоза претерпевает сложные превращения, и константы скорости рассчитывались с помощью аналоговой вычислительной машины. Константы скорости гидролиза *d*-целлобиозы при различных концентрациях кислот и температурах приведены в табл. 1. Экспериментальные данные удовлетворительно укладываются в уравнение Аррениуса, при этом эффективная энергия активации уменьшается с увеличением концентрации кислот.

На рис. 1 представлена зависимость $\lg k_{эфф}^{25^\circ}$ относительно H_0 . Из рисунка видно, что для всех кислот $k_{эфф}$ растет в концентрированных раство-

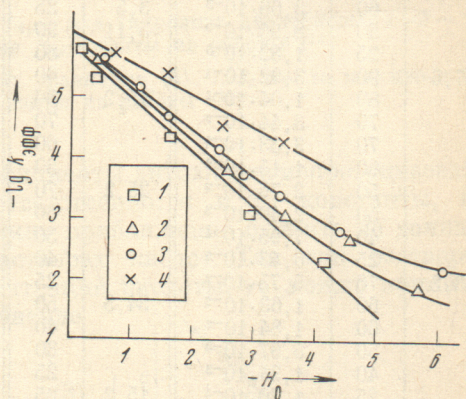


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{эфф}$ от H_0 для гидролиза целлобиозы в HCl (1), HClO₄ (2), H₂SO₄ (3), H₃PO₄ (4) при 25° С. Значения H_0 взяты из работы (12)

Таблица 1

Константы скорости гидролиза целлюлозы в растворах H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и $HClO_4$ при разных температурах

Кислота, вес. %	Т-ра, °C	$k_{эфф}$, мин ⁻¹	Кислота, вес. %	Т-ра, °C	$k_{эфф}$, мин ⁻¹	Кислота, вес. %	Т-ра, °C	$k_{эфф}$, мин ⁻¹
H_2SO_4 10,5	90	$1,66 \cdot 10^{-2}$	49,6	40	$3,25 \cdot 10^{-3}$	55,0	80	$5,52 \cdot 10^{-3}$
	80	$5,45 \cdot 10^{-3}$		25	$3,90 \cdot 10^{-4}$		70	$1,61 \cdot 10^{-3}$
19,8	70	$1,59 \cdot 10^{-3}$	58,8	70	$1,40 \cdot 10^{-1} *$	69,0	70	$2,12 \cdot 10^{-3}$
	25	$2,49 \cdot 10^{-6}$		60	$5,95 \cdot 10^{-2} **$		25	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	90	$5,72 \cdot 10^{-2}$		50	$2,20 \cdot 10^{-2} **$		90	$1,39 \cdot 10^{-1}$
	80	$1,80 \cdot 10^{-2}$		40	$8,90 \cdot 10^{-2} **$		80	$3,30 \cdot 10^{-2}$
27,2	70	$4,70 \cdot 10^{-3}$	71	25	$1,41 \cdot 10^{-3} **$	84,3	70	$1,56 \cdot 10^{-2}$
	60	$1,09 \cdot 10^{-3}$		60	$2,75 \cdot 10^{-1} *$		25	$1,58 \cdot 10^{-5}$
	25	$6,45 \cdot 10^{-6}$		50	$1,03 \cdot 10^{-1} **$		80	$6,48 \cdot 10^{-2}$
	80	$3,34 \cdot 10^{-2}$		40	$3,60 \cdot 10^{-2} **$		70	$2,16 \cdot 10^{-2}$
37,6	80	$3,40 \cdot 10^{-2}$	HCl- 3,5	30	$0,99 \cdot 10^{-2} **$	HClO ₄ 11,0	65	$1,84 \cdot 10^{-2}$
	70	$1,01 \cdot 10^{-2}$		25	$5,40 \cdot 10^{-3} **$		65	$1,06 \cdot 10^{-2}$
	60	$9,83 \cdot 10^{-3}$		25	$1,70 \cdot 10^{-6}$		25	$4,56 \cdot 10^{-5}$
	50	$3,06 \cdot 10^{-3}$		90	$1,19 \cdot 10^{-2}$		90	$1,81 \cdot 10^{-2}$
43,2	25	$1,82 \cdot 10^{-5}$	5,11	80	$6,86 \cdot 10^{-3}$	26,0	80	$4,60 \cdot 10^{-3}$
	90	$3,92 \cdot 10^{-1}$		60	$5,90 \cdot 10^{-4}$		70	$1,96 \cdot 10^{-3}$
	80	$1,04 \cdot 10^{-1}$		80	$5,63 \cdot 10^{-2}$		25	$1,66 \cdot 10^{-6}$
	70	$3,44 \cdot 10^{-2}$		70	$1,49 \cdot 10^{-2}$		90	$1,12 \cdot 10^{-1}$
49,6	70	$3,33 \cdot 10^{-2}$	15,2	60	$7,25 \cdot 10^{-3}$	35,0	80	$3,13 \cdot 10^{-2}$
	60	$1,15 \cdot 10^{-2}$		50	$1,83 \cdot 10^{-3}$		70	$7,38 \cdot 10^{-3}$
	50	$2,76 \cdot 10^{-3}$		70	$1,47 \cdot 10^{-1}$		25	$9,75 \cdot 10^{-6}$
	40	$7,95 \cdot 10^{-4}$		60	$3,41 \cdot 10^{-2}$		90	$2,26 \cdot 10^{-1}$
49,6	25	$6,45 \cdot 10^{-5}$	25,2	50	$2,56 \cdot 10^{-2}$	41,6	80	$8,90 \cdot 10^{-2}$
	70	$5,75 \cdot 10^{-2}$		40	$5,10 \cdot 10^{-3}$		70	$2,48 \cdot 10^{-2}$
	60	$1,63 \cdot 10^{-2}$		25	$7,95 \cdot 10^{-4}$		25	$4,26 \cdot 10^{-5}$
	50	$1,84 \cdot 10^{-2}$		50	$7,84 \cdot 10^{-2}$		80	$1,96 \cdot 10^{-1}$
49,6	60	$5,97 \cdot 10^{-3}$	34,3	40	$2,83 \cdot 10^{-2}$	48,9	70	$3,55 \cdot 10^{-2}$
	40	$1,34 \cdot 10^{-3}$		30	$6,90 \cdot 10^{-3}$		60	$1,42 \cdot 10^{-3}$
	25	$1,70 \cdot 10^{-4}$		25	$4,16 \cdot 10^{-3}$		40	$1,03 \cdot 10^{-3}$
	70	$1,22 \cdot 10^{-1}$		15,2	$4,36 \cdot 10^{-5}$		25	$1,00 \cdot 10^{-5}$
49,6	70	$1,20 \cdot 10^{-1}$	H ₃ PO ₄ 40,4	25	$4,16 \cdot 10^{-6}$	62,3	70	$1,38 \cdot 10^{-1}$
	70	$1,70 \cdot 10^{-1}$		90	$1,26 \cdot 10^{-2}$		60	$4,85 \cdot 10^{-2}$
	60	$4,20 \cdot 10^{-1}$		80	$2,60 \cdot 10^{-3}$		50	$1,08 \cdot 10^{-2}$
	60	$4,00 \cdot 10^{-2}$		25	$8,90 \cdot 10^{-7}$		25	$3,39 \cdot 10^{-4}$
49,6	60	$4,06 \cdot 10^{-2}$	55,0	90	$2,70 \cdot 10^{-2}$	62,3	50	$2,44 \cdot 10^{-1}$
	60	$1,07 \cdot 10^{-2}$		90	$2,39 \cdot 10^{-2}$		40	$7,40 \cdot 10^{-2}$
	60	$4,06 \cdot 10^{-2}$		80	$1,13 \cdot 10^{-2}$		25	$1,05 \cdot 10^{-2}$
	50	$1,07 \cdot 10^{-2}$						

Примечание. При 25° приведены рассчитанные значения.

* Точность определения $\pm 0,05$.
** Точность определения $\pm 0,10$.

рах медленнее, чем H_0 , при этом природа кислоты влияет на характер зависимости. Чтобы установить механизм этого кислотокаталитического процесса, необходимо иметь сведения о протонизации *d*-целлюлозы. С этой целью были изучены спектры я.м.р. дейтерированной по гидроксильным водородам *d*-целлюлозы в растворах D_2SO_4 (¹⁰) (внутренний эталон тетраметиламмонийхлорид). Незначительное смещение линий в спектре в область слабого поля и неизменность констант взаимодействия между протонами с увеличением концентрации кислоты свидетельствуют о том, что *d*-целлюлоза в исследуемом интервале концентраций серной кислоты практически находится в непротонизованной форме.

Для объяснения экспериментальных данных можно предположить, что реакция гидролиза происходит по механизму А-2 (в лимитирующую ста-

дию реакции входит молекула воды). В работе (11) разработан оригинальный подход к бимолекулярным кислотнокаталитическим процессам, согласно которому при условии малой степени протонизации

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}} C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_p} f_{\text{B}}^{(1-\alpha)} f_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(1-\beta)}, \quad (2)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости процесса; K_p — константа равновесия образования промежуточного комплекса; $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — концентрация

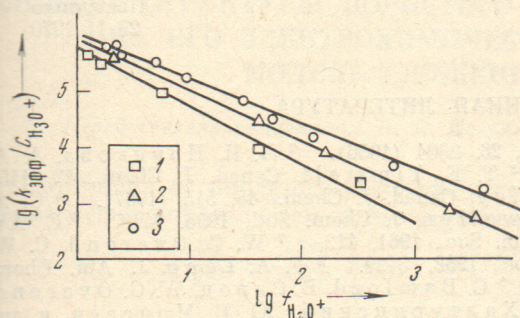


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg(k_{\text{эфф}}/C_{\text{H}_3\text{O}^+})$ от $\lg f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ для гидролиза целлобиозы. 1—3 — то же, что и на рис. 1. Значения $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ взяты из работы (12)

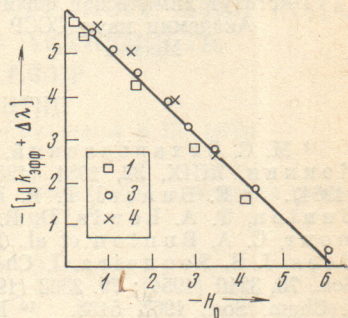


Рис. 3

Рис. 3. Гидролиз целлобиозы в координатах уравнения (5). 1, 3, 4 — то же, что и на рис. 1. Значения $\Delta\lambda$ взяты из работы (17)

ионов гидроксония; f_{B} и $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — коэффициенты активности непротонизованной формы и иона гидроксония соответственно; α и β — константы, не зависящие от среды. Величину f_{B} можно приблизительно оценить из данных по растворимости *d*-целлобиозы в растворах кислот. Так как растворимость не сильно изменяется с концентрацией кислоты, то можно принять, что f_{B} практически постоянно и уравнение

(2) привести к виду

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_p} C_{\text{H}_3\text{O}^+} f_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(1-\alpha)}. \quad (3)$$

Как видно из рис. 2, в координатах $\lg k_{\text{эфф}}/C_{\text{H}_3\text{O}^+} \sim \lg f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ получаются прямые с разными наклонами для разных кислот. Так как согласно механизму А-2 параметр α не должен зависеть от природы кислоты, то, следовательно, реакция гидролиза *d*-целлобиозы не происходит по механизму А-2. Полученные в работе данные (рис. 1) можно объяснить, исходя из механизма А-1, если предположить, что в уравнении

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{В}}} h_0 \frac{f_{\text{В}}}{f_{\text{ВH}^+}} \quad (4)$$

либо $f_{\text{В}}/f_{\text{ВH}^+}$, либо $k_{\text{ист}}$ зависит от состава среды. В настоящее время мы не располагаем точными данными в пользу того или иного предположения. Однако экспериментально было найдено, что $\lg k_{\text{ист}} f_{\text{В}}/K_{\text{В}} f_{\text{ВH}^+}$ изменяется пропорционально теплоте испарения воды в растворах кислот. Тогда уравнение (4) можно записать с точностью до

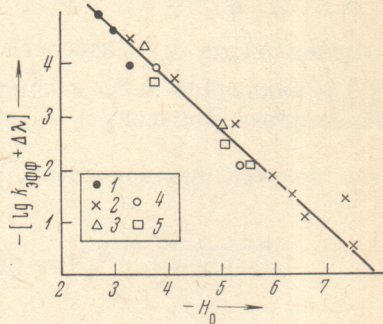


Рис. 4. Гидролиз целлобиозы в растворах H_2SO_4 при 25°C по данным: 1 — Конкина (2), 2 — Витола (16), 3 — Фройденберга (13), 4 — Эженштамма (14), 5 — Сакурада (15)

* Обычно полагают, что $f_{\text{ВH}^+}/f^{\neq} = \text{const}$ и $(f_{\text{В}}/f_{\text{ВH}^+})$ индикатор = const.

$$\lg k_{\text{эфф}} + \Delta\lambda = \text{const} - H_0, \quad (5)$$

где $\Delta\lambda$ — разность теплот испарения воды в растворах кислот и чистой воды.

Как видно из рис. 3, уравнение (5) описывает экспериментальные данные для процесса гидролиза *d*-целлобиозы в разных средах. Полученное уравнение также удовлетворительно описывает экспериментальные данные по гидролизу целлюлозы в водных растворах H_2SO_4 (рис. 4).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Захарьевский, ЖОХ, 26, 2304 (1956). ² Л. И. Новикова, А. А. Конкин, ЖПХ, 32, 1081 (1959). ³ Т. Е. Timmell, Canad. J. Chem., 42, 1456 (1964). ⁴ E. Buncel, P. R. Bradley, Canad. J. Chem., 45, 515 (1967). ⁵ С. А. Bunton, T. A. Lewis, D. R. Liewellyn, J. Chem. Soc., 1955, 4419. ⁶ С. Armour, C. A. Bunton et al., J. Chem. Soc., 1961, 412. ⁷ W. G. Overend, C. W. Rees, J. S. Sequeira, J. Chem. Soc., 1962, 3429. ⁸ F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 76, 3240 (1954); 79, 2362 (1957). ⁹ С. Vamford, В. Саpou, W. G. Overend, J. Chem. Soc., 1962, 5138. ¹⁰ Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 8. ¹¹ М. И. Винник и др., ЖФХ, 41, 252 (1967). ¹² М. И. Винник, Усп. хим., 35, в. 11 (1966). ¹³ K. Frendenberг, G. Blomqvist, Ber., 68, 2070 (1935). ¹⁴ A. Ekenstam, Ber., 69, 549, 553 (1936). ¹⁵ J. Sakurada, S. Okamura, Zs. Phys. Chim. (Japan), A187, 289 (1940). ¹⁶ П. Н. Одинцов, Я. В. Витол, Изв. АН ЛатвССР, № 3, 375 (1966). ¹⁷ Справочник химика, 3, М.—Л., 1964, стр. 333.