

УДК 547.568 : 634.0.813.11

В. М. РЕЗНИКОВ, Л. В. ЧИРИЧ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВОЙ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ ЭТИЛГВАЯЦИЛКАРБИНОЛА¹

Поступило 18. V 1970

Приведены результаты исследования зависимости константы скорости реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола от рН. Показано, что характер изменения константы скорости в зависимости от рН типичен для реакций, протекающих в условиях гомогенного кислотно-основного катализа. Экспериментальные данные представлены в виде диаграммы Скрабала и определены пределы рН, отвечающие общему и специфическому кислотному и основному катализу. Специфический кислотный катализ реализуется в области рН ниже 2,0, основной — в области рН выше 12,0. Интервал рН 2,0—12,0 характеризует область преимущественного влияния некатализируемой реакции и всех прочих ионов, содержащихся в растворе. Определены каталитические константы K_{H^+} и K_{OH^-} и показано, что в данном конкретном процессе каталитическая активность водородных ионов выше каталитической активности гидроксильных ионов.

Илл. 4, табл. 2, библ. 29 назв.

Бензиловая спиртовая группа гваяцилглицериновых структурных единиц лигнина является наиболее активной функциональной группой в реакциях нуклеофильного замещения, особенно при наличии в *n*-положении неэтерифицированного фенольного гидроксила. В то же время эта группа дает начало реакциям, приводящим к инактивации лигнина. В частности, именно у α -углеродного атома параллельно реакциям сульфитирования особенно интенсивно развивается реакция элиминирования бензиловой спиртовой группы, что приводит к образованию двойной связи в α,β -положении к ароматическому ядру.

Впервые мысль об элиминировании лигнином элементов воды с образованием α,β -двойной связи высказал Лауч [1], который эту реакцию рассматривал в качестве первой ступени превращений при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде.

Аулин-Эрдтман [2], исследуя ультрафиолетовые спектры лигнинов, обнаружила, что параллельно увеличению жесткости выделения препаратов возрастает интенсивность поглощения в длинноволновой области. Это явление она объяснила удлинением хромофорной системы вследствие появления кратной связи, сопряженной с ароматическим ядром.

Подобным же образом В. М. Резниковым с сотрудниками [3] интерпретировались различия в ультрафиолетовом поглощении фракций диоксанлигнина. Несколько позже В. М. Резников и Г. Д. Понуров [4], изучая конденсацию лигнина Бьёркмана, установили, что кислотная обработка при 100° вызывает элиминирование воды, и этот факт истолковали ошибочно как свидетельство межмолекулярной сшивки полимолекул лигнина. Однако впоследствии В. М. Резниковым, И. В. Сенько и Т. В. Сухой [5] было экспериментально показано, что в температурном интервале 60—110° реакция элиминирования протекает внутримолекулярно с образованием α,β -двойной связи.

¹ Сообщение 6 из серии работ, посвященных реакционной способности лигнина.

Важная роль этого типа превращений подтверждается как реакциями модельных соединений, так и обнаружением ряда низкомолекулярных веществ в продуктах кислотной и щелочной деструкции лигнина. В частности, Адлер и Ильнер [6], рассматривая схему превращения гваяцилглицерина при этанолизе, предположили, что первоначально происходит элиминирование воды и образование β -оксикониферилового спирта, который в дальнейшем, согласно Гибберту [7], трансформируется в соответствующие кетоны.

Адлером, Пеппером и Эриксо [8] было показано, что в условиях ацидолиза аналогично ведет себя β -гваяциловый эфир вератрилглицерина, а фенилкумарановая группировка дигидродегидродиизовенгола превращается в фенилкумарановую структуру. Механизм этого превращения включает также элиминирование воды [9].

Гирер и Норен [10] и Адлер с сотрудниками [11] — первые при натронной, а вторые при сульфатной варке β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина — выделили из продуктов реакции непредельный эфир, который образовался в результате реакции дегидратации и последующего отщепления γ -углеродного атома боковой цепи.

Микава с сотрудниками [12, 13] пришли к заключению, что в процессе сульфатной варки параллельно реакции сульфидирования под действием щелочи происходит образование двойных связей, конъюгированных с ароматическим кольцом.

Нимц [14] при натронной варке олигомерных фрагментов лигнина также выделил из реакционной смеси аналогичные непредельные эфиры и производные стильбена.

Лундквист и Микше [15, 16] среди низкомолекулярных продуктов ацидолиза лигнина Бьёркмана и древесины сосны нашли 4,4-диокси-3,3-диметоксильбен.

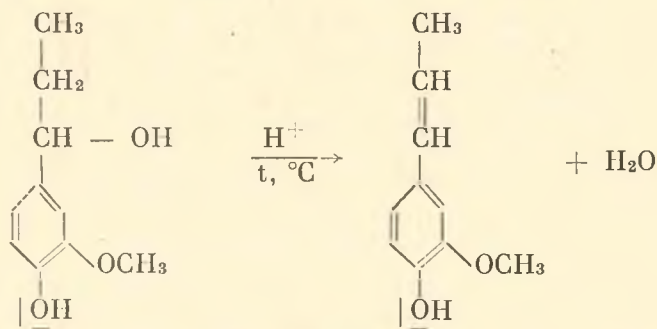
Гирер и Альфредссон [17] обнаружили, что β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина при нагревании с гидросульфидом натрия при pH 9 и 100° теряет воду с образованием в α,β -положении двойной связи.

М. Я. Зарубин [18] нагревал этилгваяцилкарбинол с 5%-ным едким натром и крепкими минеральными кислотами. При этом происходило образование изоэвгенола, который в кислой среде димеризовался в диизовенгол.

Центнер [19] в условиях крафт-варки изучил действие гидросульфида натрия на ту же модель и нашел, что наряду с продуктами сульфидирования образуются изоэвгенол и диизовенгол.

Наконец, Н. Н. Шорыгина с сотрудниками [20, 21] обнаружили диизовенгол в продуктах нитрования и сульфитирования этилгваяцилкарбинола. Очевидно, реакция элиминирования и здесь предшествовала образованию димера.

Придавая исключительное значение реакции элиминирования в превращениях лигнина, мы исследовали в интервале pH 1,0—13,0 кинетику реакции дегидратации этилгваяцилкарбинола:



Эта реакция удачно моделирует процессы, происходящие в лигнине, так как β -гваяцилглицериновые и пинорезинольные структурные фрагменты будут вести себя сходным образом, отличаясь лишь скоростью превращения.

В основу методики исследования было положено различие в УФ-поглощении этилгваяцилкарбинола и изоэвгенола [22].

На рис. 1 жирными линиями показаны УФ-спектры поглощения этилгваяцилкарбинола и изоэвгенола; тонкими линиями — УФ-спектры реакционной смеси, снятые через различные промежутки времени от начала реакции. Хорошо видно, как спектр этилгваяцилкарбинола переходит в спектр изоэвгенола. Поскольку раствор этилгваяцилкарбинола прозрачен при $\lambda > 300$ мкм, эта область спектра была использо-

Таблица 1

Зависимость скорости реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола от pH и температуры

| Условия опыта | | Константа скорости $K \cdot 10^4 \text{мин}^{-1}$ | Температурный коэффициент реакции | Условия опыта | | Константа скорости $K \cdot 10^4 \text{мин}^{-1}$ | Температурный коэффициент реакции |
|---------------|---------------------|--|-----------------------------------|---------------|---------------------|--|-----------------------------------|
| pH | $t, ^\circ\text{C}$ | | | pH | $t, ^\circ\text{C}$ | | |
| 1,0 | 40 | 1,84 | 4,22 | 6,0 | 70 | 1,42* | 1,33 |
| | 50 | 7,82 | | | 80 | 1,90 | |
| | 60 | 32,89 | | | 90 | 2,50 | |
| | 70 | 138,14* | | | 100 | 3,40 | |
| 1,3 | 40 | 0,966 | 3,84 | 8,0 | 70 | 1,54* | 1,41 |
| | 50 | 3,68 | | | 80 | 2,18 | |
| | 60 | 14,30 | | | 90 | 3,22 | |
| | 70 | 54,34* | | | 100 | 4,37 | |
| 1,6 | 50 | 2,30 | 3,43 | 9,0 | 70 | 1,91* | 1,44 |
| | 60 | 8,05 | | | 80 | 2,76 | |
| | 70 | 27,20 | | | 90 | 3,91 | |
| | 80 | 86,29* | | | 100 | 5,75 | |
| 2,0 | 50 | 0,84* | 2,71 | 11,0 | 50 | 0,88* | 1,79 |
| | 60 | 2,30 | | | 60 | 1,58 | |
| | 70 | 6,44 | | | 70 | 2,99 | |
| | 80 | 16,00 | | | 80 | 5,06 | |
| 2,8 | 70 | 4,1* | 1,82 | 12,0 | 50 | 1,08 | 1,84 |
| | 80 | 7,5 | | | 60 | 2,07 | |
| | 90 | 13,1 | | | 70 | 3,68 | |
| | 100 | 25,0 | | | 80 | 5,57* | |
| 4,0 | 70 | 2,1* | 1,59 | 13,0 | 50 | 1,37* | 2,35 |
| | 100 | 7,8 | | | 60 | 3,22 | |
| | 110 | 12,0 | | | 70 | 7,36 | |
| | 120 | 20,0 | | | 80 | 17,94 | |
| 5,0 | 70 | 1,3* | 1,20 | | | | |
| | 100 | 2,3 | | | | | |
| | 110 | 2,76 | | | | | |
| | 120 | 3,36 | | | | | |

* Получено расчетом.



Рис. 1. Динамика изменения УФ-спектров реакционной смеси реакции элиминирования бензильного гидроксила этилгваяцилкарбинола:

1 — спектр этилгваяцилкарбинола; 2 — спектр изоэвгена.

вана для изучения динамики накопления в реакционной смеси изоэвгена.

На рис. 2 изображена кинетическая кривая реакции элиминирования бензильной спиртовой группы у этилгваяцилкарбинола при pH 1,0 и 50° и ее полулогарифмическая анаморфоза. Все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, что свидетельствует о подчинении реакции уравнению первого порядка.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены результаты экспериментов при различных pH и температурах. При построении семейства кривых рис. 3 в ряде случаев константы скорости были приведены к нужной температуре путем пересчета экспериментально найденных величин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер изменения константы скорости реакции элиминирования в зависимости от pH (см. рис. 3) типичен для реакций, протекающих в условиях гомогенного общего кислотно-основного катализа [23, 24] и описывается уравнением

$$K = K_0 + K_{H^+} [H_3O^+] + K_{OH^-} [OH^-] + K_{HA} [HA] + K_{A^-} [A^-], \quad (1)$$

где K_0 — константа скорости некатализуемой реакции;

K_{H^+} — каталитическая константа водородных ионов;

K_{OH^-} — каталитическая константа гидроксильных ионов;

K_{HA} — каталитическая константа недиссоциированных частиц;

K_{A^-} — каталитическая константа аниона.

При получении подобного рода зависимости экспериментальные данные удобно представлять в виде диаграммы Скрабала [25], которая позволяет выделить область специфического катализа.

На этой диаграмме (рис. 4) изображена ломаная линия, у которой отрезки А и С показывают интервалы pH, отвечающие соответственно специфическому кислотному и основному катализу. Отрезок В, где кривая параллельна оси абсцисс, характеризует область преимущественного влияния некатализуемой реакции и всех прочих ионов, содержащихся в растворе.

Поскольку в области специфического катализа реакция зависит только от концентрации водородных или гидроксильных ионов, можно пренебречь всеми членами уравнения (1), исключая члены $K_{H^+}[H_3O^+]$ и $K_{OH^-}[OH^-]$.

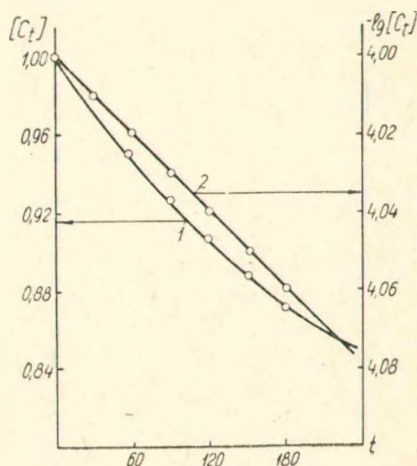


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции элиминирования при 50° и pH 1,0 (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2).

Тогда тангенс угла наклона прямых *A* и *C* на диаграмме должен быть равен ± 1 [26].

В рассматриваемом нами случае, как видно из рис. 4, отрезок *A* действительно наклонен к оси абсцисс под углом 45° , однако угол наклона отрезка *C* значительно меньше (примерно 30°). Это говорит о том, что в области рН 1,0—2,0 специфический кислотный катализ реализуется в чистом виде, в то время как при рН $> 12,0$ на основной катализ накладывается влияние прочих компонентов среды.

Если отрезки *A* и *C* продлить до их пересечения (рН 5,8), то становится понятным, почему минимум скорости реакции смещен в кислую область (см. рис. 4). Очевидно, его положение определяется соотношением величины каталитической активности водородных и гидроксильных ионов. Соответствующие каталитические константы K_{H^+} и K_{OH^-} могут быть определены, если прямые *A* и *C* продлить до пересечения с осями ординат. В табл. 2 приведены значения каталитических констант, найденные в температурном интервале $50\text{--}80^\circ$.

При рассмотрении данных табл. 2 необходимо учитывать, что если в кислой среде строго определяется истинная каталитическая константа, равная истинной константе скорости реакции, то при рН $> 12,0$ найденная величина каталитической константы гидроксильных ионов носит характер эффективной величины. Однако эти величины могут быть сопоставлены и показывают, что в данном конкретном процессе и в данных условиях каталитическая активность водородных ионов значительно выше каталитической активности гидроксильных ионов, причем с увеличением температуры эта разница увеличивается.

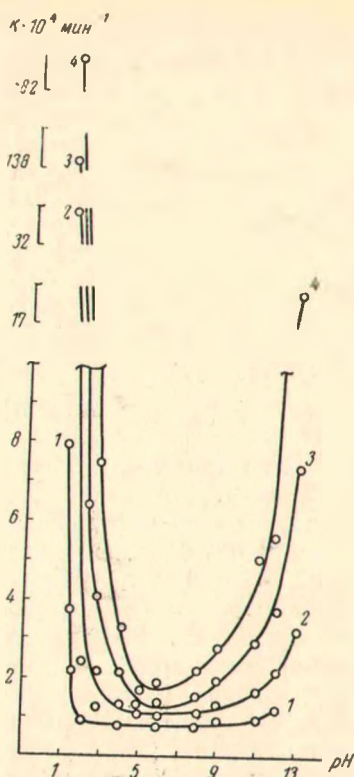


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции элиминирования от рН и температуры: 1 — 50° ; 2 — 60° ; 3 — 70° ; 4 — 80° .

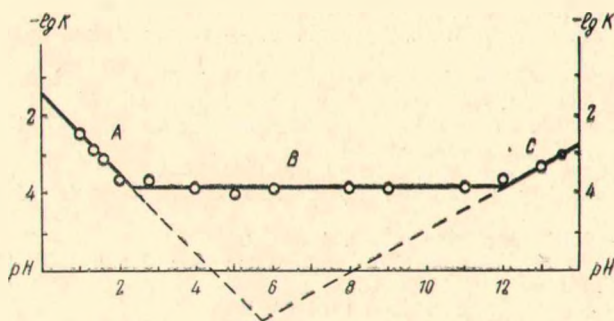


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от рН в виде диаграммы Скрабала (при 60°).

Таблица 2

Зависимость каталитических констант реакции элиминирования от температуры

| Температура, °С | Каталитические константы | | $K_{\text{H}^+}/K_{\text{OH}^-}^{\text{эфф}}$ |
|-----------------|--|--|---|
| | $K_{\text{H}^+} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ | $K_{\text{OH}^-}^{\text{эфф}} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ | |
| 50 | 7,76 | 1,32 | 5,8 |
| 60 | 28,92 | 3,22 | 8,9 |
| 70 | 104,70 | 7,36 | 14,2 |
| 80 | 398,10 | 17,94 | 22,1 |

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетическое исследование. Эксперимент производили в стеклянной трехгорлой колбе с обратным холодильником и мешалкой. Навеску исходного вещества растворяли в буферном растворе с заданным значением рН и помещали в ультратермостат, нагретый до соответствующей температуры. Через определенные интервалы времени производили отбор проб, которые немедленно охлаждали до комнатной температуры. За течением реакции следили по изменению УФ-спектров отбираемых проб. Расчет констант скорости реакции производили интегральным методом по кинетическому уравнению первого порядка [23]. УФ-спектры сняты на спектрофотометре СФ-4А с толщиной кюветы 10 мм.

Синтез модельных соединений. Этилгваяцилкарбинол синтезирован согласно [27]. Т. пл. 84—84,5°; $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ мкм}$.

Изоэвгенол получен из Всесоюзного научно-исследовательского института натуральных и синтетических душистых веществ. После перегонки в вакууме имел следующие характеристики: т. кип. 134—135° (13 мм); $n_D^{20} 1,5762$; $d_4^{20} 1,0858$; $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ мкм}$ [28].

Водные буферные растворы приготовлены по [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lawtsch W. — Cellulosechemie, **19**, 1941, 69.
2. Aulin-Erdtman G. — Tappi, **32**, 1949, 160.
3. Карповская Р. Л., Леоикова В. Л., Дорзет Н. М., Резников В. М. — ЖПХ, **37**, 1964, 1318.
4. Резников В. М., Понуров Г. Д. — ЖПХ, **39**, 1966, 381.
5. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 2. Рига, 1968, стр. 67.
6. Adler E., Yllner S. — Svensk. papperstidn., **57**, 1954, 78.
7. Mitchell L., Hibbert H. — J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1944, 602.
8. Adler E., Pepper J., Eriksoo E. — Ind. Engng Chem., **49**, 1957, 1396.
9. Adler E. — Ind. Engng Chem., **49**, 1957, 1377.
10. Gierer J., Norén I. — Acta Chem. Scand., **16**, 1962, 1713.
11. Adler E., Falkenhag J., Marton J., Halvarsson H. — Acta Chem. Scand., **18**, 1964, 1313.
12. Mikawa H. — Bull. Chem. Soc., **27**, 1954, 50, 53.
13. Mikawa H., Sato K., Takasaki C. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 254.
14. Nimz H. — Chem. Ber., **99**, 1966, 2638.
15. Lundquist K. — Acta Chem. Scand., **18**, 1964, 1316.
16. Lundquist K., Miksche C. — Tetrahedron Letters, 1965, 25, 2131.
17. Gierer J., Alfredsson B. — Acta Chem. Scand., **11**, 1957, 1516.
18. Зарубин М. Я. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн., 1966, 6, 130.
19. Zentner T. — Tappi, **36**, 1953, 517.

20. *Сергеева Л. Л., Шорыгина Н. Н., Лопатин Б. В.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1295.
21. *Елкин В. В., Шорыгина Н. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 10, 1788.
22. *Резников В. М., Чирич Л. В.* — В кн.: Синтез органических соединений. Минск, 1970, стр. 99.
23. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М., 1969, 245—256.
24. *Bell R. P.* Acid-base catalysis. Oxford, 1941.
25. *Skrabal A.* — Z. Elektrochem., 33, 1927, 322.
26. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М., 1966, стр. 266—279.
27. *Roberti Ph. C., York R. F., MacGregor W. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, 5760.
28. *Дучинская Ю. Н., Чебышев А. Г.* Производство синтетических душистых веществ. М., 1959, стр. 41.
29. Справочник химика, т. 3. М., 1965, стр. 168.