

УДК 547.568 : 634.0.813.11

В. М. РЕЗНИКОВ, Л. В. ЧИРИЧ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВОЙ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ ЭТИЛГВАЯЦИЛКАРБИНОЛА¹

Поступило 18. V 1970

На основании расчета кинетических параметров реакции элиминирования бензилловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола найдено, что энергия и энтропия активации закономерно изменяются параллельно изменению водородных и гидроксильных ионов и имеют минимальные значения в области рН 5,0—6,0. Для оценки роли растворителя в процессе была изучена кинетика реакции элиминирования в тяжелой воде. На всех трех участках диаграммы Скрабала обнаружен кинетический изотопный эффект. Учитывая роль растворителя, в общем случае реакция элиминирования может быть представлена схемой, отвечающей механизму *E2* (интервал рН 2,0—12,0). При рН 2,0 энтропия активации принимает положительное значение, что указывает на преобразование механизма элиминирования *E2* в *E1*.

Табл. 2, библиограф. 9 назв.

В сообщении [1] приведены экспериментальные доказательства в пользу того, что реакция элиминирования протекает в условиях гомогенного кислотно-основного катализа, причем было продемонстрировано, что скорость процесса закономерно изменяется параллельно изменению в растворе концентрации водородных или гидроксильных ионов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований, позволяющие рассмотреть механизм превращений.

Табл. 1 иллюстрирует зависимость энергии и энтропии активации реакции элиминирования бензилловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола от рН. Поскольку при расчете энтропии активации использовались экспериментальные константы, включающие концентрацию катализатора, то значения энтропии активации не являются истинными и должны рассматриваться только как некоторые эффективные величины.

В интервале рН 1,0—2,0 справедливо соотношение $K_{ист} = K_{эксп}/[H^+]$, поэтому оказалось возможным найти истинную константу скорости [2] и соответствующие ей кинетические параметры ($K_{ист}^{70^{\circ}} = 104,7 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $E_{ист} = 29\,220 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta S^{\#}_{ист} = +21,44 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$). Сопоставление истинных и эффективных значений энергии и энтропии активации позволяет сделать вывод, что в интервалах рН, отвечающих единообразному механизму превращения, различия в величине констант сравнительно невелики. Поэтому, отдавая себе отчет в приближенном характере эффективных параметров, мы полагаем возможным использовать их при рассмотрении механизма реакции.

¹ Сообщение 7 из серии работ, посвященных реакционной способности лигнина.

Таблица 1

Зависимость эффективных кинетических параметров реакции элиминирования от рН*

рН	Е, кал/моль	ΔS^\ddagger , кал/моль · град	рН	Е, кал/моль	ΔS^\ddagger , кал/моль · град
1,0	30100	+23,2	6,0	7940	-52,4
1,3	28100	+13,8	8,0	8970	-49,0
1,6	27140	+ 9,6	9,0	9830	-46,0
2,0	23340	- 4,0	11,0	13460	-35,1
2,8	15780	-27,2	12,0	13460	-30,9
4,0	13730	-35,2	13,0	20000	-13,3
5,0	9270	-49,5			

* Расчет энергии активации производили графическим методом Аррениуса, энтропии активации — по уравнению Эйринга [3, 4].

Для оценки роли растворителя в процессе была изучена кинетика реакции элиминирования в тяжелой воде. Выбор значений рН, при которых производились измерения в этом эксперименте, определялся необходимостью изучить изотопный эффект на всех трех участках диаграммы Скрабала, приведенной в сообщении [1].

Таблица 2

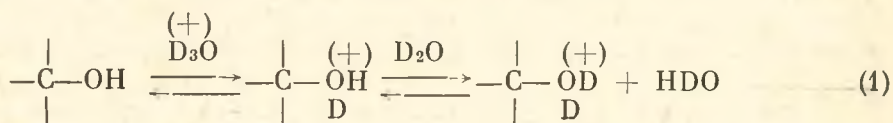
Зависимость кинетического изотопного эффекта от рН

рН	$k \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$ 70°, H ₂ O	$k \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$ 70°, D ₂ O	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}}$
1,6	27,20	21,80	1,2
2,8	4,10	3,74	1,1
13,0	7,36	5,52	1,3

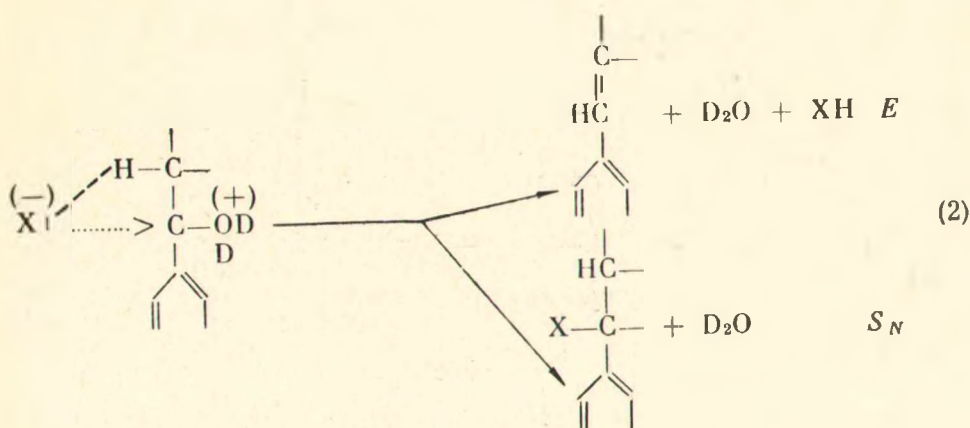
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 2 следует, что во всем диапазоне рН от 1,0 до 13,0 имеет место кинетический изотопный эффект, что указывает на участие растворителя в образовании активного комплекса лимитирующей стадии процесса. Это участие наиболее отчетливо обнаруживается при рассмотрении механизма гомогенного катализа.

В реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования, протекающих в кислой среде, у спиртов образование активной кинетической частицы заключается в протонировании гидроксильной группы. При этом в тяжелой воде не только образуется оксониевая группировка, но и практически мгновенно происходит изотопный обмен. Константа скорости такого обмена имеет порядок 10^{10} сек^{-1} [5]:

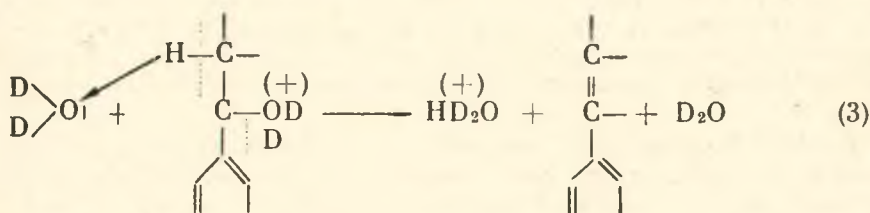


Вторая стадия процесса включает разрыв С—О-связи с одновременным нуклеофильным замещением (при наличии нуклеофила в реакционной среде) и отрывом протона от смежного с реакционным центром атома углерода (реакция элиминирования):



Преимущественное течение реакции по механизму элиминирования *E* или по механизму нуклеофильного замещения *S_N* определяется конкретными условиями того или иного процесса.

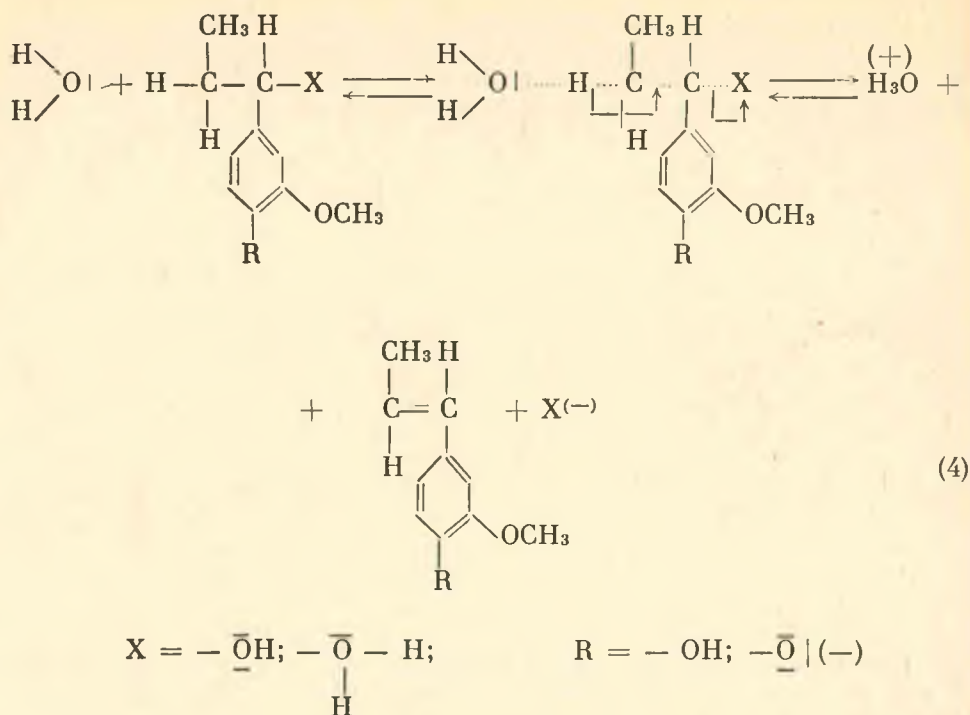
В рассматриваемом нами случае реакция элиминирования протекает в отсутствие нуклеофила и отрыв протона может осуществляться только молекулами растворителя:



Энергия диссоциации С—О-связи в дейтерониевой группировке вследствие вторичного изотопного эффекта выше, чем в гидроксониевой, и поэтому скорость процесса в D_2O должна быть ниже, чем в воде. Кроме того, поскольку D_3^+O более сильная кислота, чем H_3^+O [3], естественно, что основные свойства D_2O ниже, чем у воды, и протонакцепторная способность тяжелой воды понижена. Таким образом, при осуществлении реакции элиминирования в тяжелой воде как разрыв С—О-связи, так и отрыв β -протона должны протекать медленнее, что и было обнаружено в эксперименте.

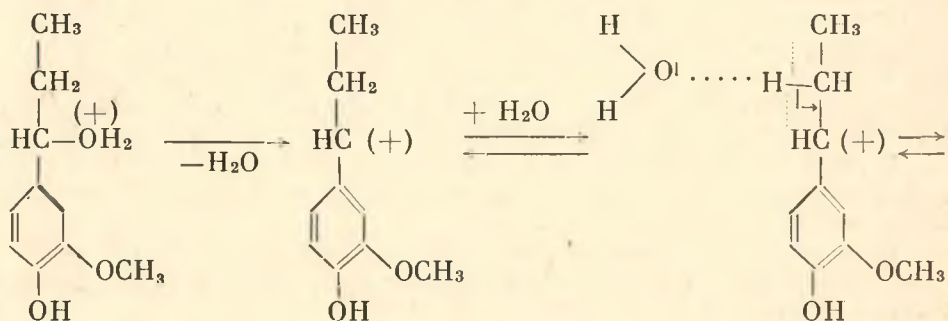
В щелочной среде в тяжелой воде также наблюдается торможение реакции, которое и в этом случае обусловлено меньшей основностью тяжелой воды.

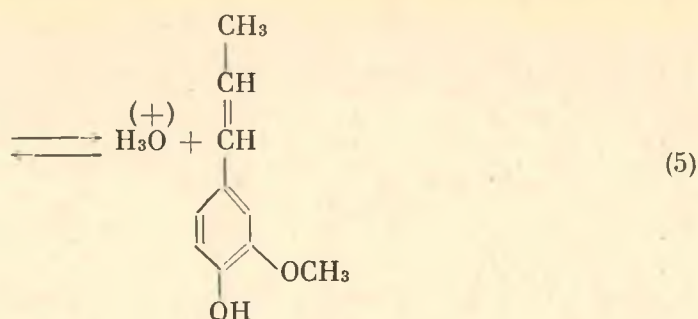
Итак, учитывая роль растворителя, в общем случае механизм реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы может быть представлен схемой:



Течение процесса приближается к этой схеме в области рН 5,0—9,0, где энтропия активации обладает минимальным значением (см. табл. 1). Увеличению концентрации водородных и гидроксильных ионов сопутствует рост энтропии активации, который отражает нарушение синхронности процесса и увеличение полярности переходного состояния.

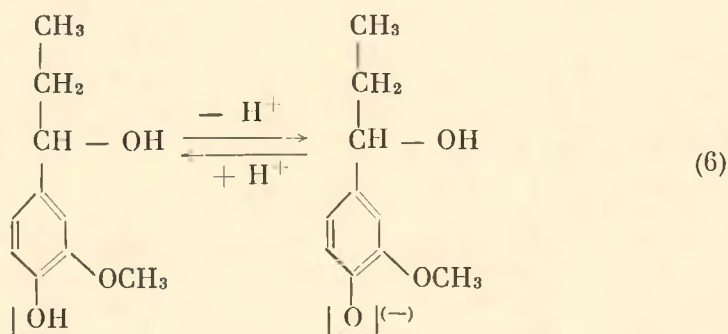
В кислой среде роль активной кинетической частицы может выполнять либо оксониевая соль (механизм элиминирования $E2$), либо ион карбония (механизм элиминирования $E1$). При рН 2,0 наблюдается скачкообразное изменение как константы скорости, так и энтропии активации, причем значение последней становится положительным. Это указывает на коренное изменение механизма реакции. Вероятно, именно в этой области рН происходит преобразование механизма элиминирования $E2$ в $E1$, и тогда процесс протекает по схеме:





Карбоний-ионный механизм превращения при $\text{pH} < 2,0$ подтверждается тем фактом, что именно эта область отвечает специфическому катализу [6], и тем, что реакционная константа ρ в уравнении Гаммета, найденная при $\text{pH} 1,3$, имеет довольно высокое отрицательное значение, равное $-2,6$ [7].

В щелочной среде имеет место равновесие между фенольной и фенолятной формой вещества и, очевидно, активной кинетической частицей служит фенолятная форма:



Это следует из сопоставления соответствующих констант заместителя, отражающих способность к полярному сопряжению. Для фенольного гидроксила $\sigma_R^0 = -0,41$, а для фенолят-иона $\sigma_R^0 = -0,6$ [8]. Кроме того, хорошо известно bathochromное смещение (примерно на 200 \AA) максимума УФ-поглощения при переходе этилгваяцилкарбинола из фенольной в фенолятную форму, а это указывает на заметное увеличение поляризуемой π -электронной системы молекулы.

Надо полагать, что роль катализатора в щелочной среде как раз и сводится к тому, что он переводит фенольную форму в фенолят-ион; увеличение концентрации катализатора все в большей степени смещает равновесие вправо и тем самым ускоряет реакцию.

Однако гидроксильные ионы, обладая высокой основностью [9], наряду с молекулами растворителя выполняют и вторую функцию — акцептора β -протона. При высоких концентрациях щелочи (выше $\text{pH} 12$) эта их функция становится преобладающей. Тогда константа скорости растет пропорционально концентрации гидроксильных ионов и наблюдается специфический основной катализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В. М., Чирич Л. В. — В настоящем сб., стр. 109.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966, стр. 267.
3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969, стр. 136.
4. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
5. Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М., 1960, стр. 97, 379.
6. Skrabal A. — Z. Elektrochem., 33, 1927, 322.
7. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1966, стр. 14—96.
8. Справочник химика, т. 3. М., 1965, стр. 959.
9. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, стр. 193.