

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ И МЕХАНИЗМ  
РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВОГО ГИДРОКСИЛА  
ЭТИЛГВЯЦИЛКАРБИНОЛА

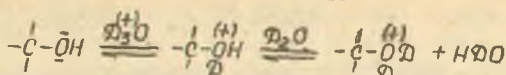
Придавая исключительное значение реакции элиминирования в превращениях лигнина, мы исследовали в интервале рН 1,0-13,0 кинетику реакции дегидратации этилгвьяцилкарбинола.

Характер изменения константы скорости в зависимости от рН типичен для реакций, протекающих в условиях гомогенного общего кислотно-основного катализа, и описывается уравнением:

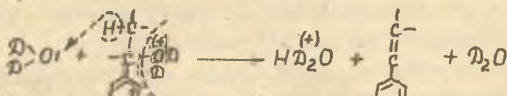
$$K = K_H \cdot [H^+] + K_{OH^-} [OH^-] + K_{HA} [HA] + K_A [A^-]. \quad (1)$$

Если экспериментальные данные представить в виде диаграммы Скрабала (масштаб рН:  $\log K = 1:1$ ), то в рассматриваемом случае она изображается ломаной линией, имеющей три отрезка, характеризующие области специфического и общего катализа. Поскольку в области специфического катализа реакция зависит только от концентрации ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , можно пренебречь всеми членами уравнения (1), исключая  $K_H [H^+]$  и  $K_{OH^-} [OH^-]$ . Тангенс угла наклона к оси абсцисс отрезков, характеризующих специфический катализ, равен  $\pm 1$ . Отрезок ломаной линии диаграммы Скрабала, параллельный оси абсцисс, характеризует область преимущественного течения некатализируемой реакции и всех прочих ионов, содержащихся в растворе (рН 2,0-12,0).

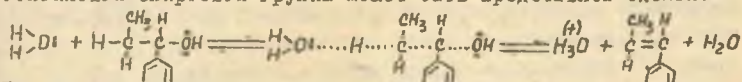
Для оценки роли растворителя в процессе была изучена кинетика реакции элиминирования бензильового гидроксила этилгвьяцилкарбинола в тяжелой воде. Полученные результаты свидетельствуют, что на всем исследованном диапазоне рН от 1,0 до 13,0 имеет место прямой кинетический изотопный эффект, что указывает на участие растворителя в образовании активного комплекса лимитирующей стадии процесса. Суть кислотного катализа заключается в протонировании группы  $OH^-$  этилгвьяцилкарбинола:



Вторая стадия процесса включает разрыв C-O связи с одновременным отрывом β-протона. Отрыв осуществляется молекулами растворителя:



Поскольку  $\text{D}_2\text{O}$  более сильная кислота, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , то очевидно, что основные свойства  $\text{D}_2\text{O}$  ниже, чем  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, протонакцепторная способность тяжелой воды понижена и скорость элиминирования в  $\text{D}_2\text{O}$  снижается, что и обнаружено в эксперименте. Учитывая роль растворителя, в общем случае механизм реакции элиминирования бензиловой спиртовой группы может быть представлен схемой:



При  $\text{pH} < 2,0$  наблюдается скачкообразное изменение как константы скорости, так и энтропии активации, причем последняя принимает положительное значение ( $\Delta S^\ddagger = +23,15$ ). Вероятно, в этой области  $\text{pH}$  происходит преобразование механизма  $\text{E}_2$  в  $\text{E}_1$ .

В щелочной среде имеет место равновесие между фенольной и фенолятной формой веществ, и, очевидно, активной кинетической частицей служит фенолятная форма. Предполагается, что роль катализатора здесь сводится к тому, что он переводит фенольную форму в фенолят-ион; увеличение концентрации катализатора ускоряет реакцию. Гидроксильные ионы, наряду с молекулами растворителя, выполняют также функцию акцептора β-протона. При  $\text{pH}$  выше 12,0 эта их функция становится преобладающей.