

УДК 66.062.224

А.И. ЛАМОТКИН, Ю.П. КЛЮЕВ, кандидаты хим. наук, доц.
(БТИ)

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Известно, что изомеризация α -пинена на кислых катализаторах протекает по двум направлениям: а) с образованием бициклических терпенов камфена и фенхенов; б) с образованием моноциклических терпенов дипентена, терпинолена, изотерпинолена, α - и γ -терпиненов. Однако до сих пор в литературе отсутствует единое мнение о причинах, обуславливающих направление реакции изомеризации α -пинена в присутствии кислотных катализаторов.

Л.С.Ивановой и Г.А.Рудаковым [1] вначале было высказано предположение, по которому направление изомеризации α -пинена зависит от места присоединения протона кислоты-катализатора к α -пинену. В случае присоединения протона кислоты по двойной связи изомеризация α -пинена идет в сто-

рону образования бициклических терпенов. Если протон присоединяется по циклобутановому кольцу, происходит его раскрытие и образуются моноциклические терпены. Как видно, в данном случае направление реакции в значительной степени зависит от природы носителя применяемого катализатора; носитель катализатора ориентирует молекулу α -пинена к кислотному центру двойной связью или же к циклобутановому кольцу.

Этой гипотезы придерживаются и другие исследователи [3–5]. Однако она не всегда может объяснить экспериментальные данные, полученные авторами по изомеризации α -пинена. Так, эта гипотеза не объясняет увеличения выхода хлорпроизводных моноциклических терпенов при действии на α -пинен влажного хлористого водорода. Остается также неясной причина снижения выхода камфена при действии на α -пинен влажного титанового катализатора.

В своей более поздней работе Рудаков [2] предположил, что направляющее действие катализатора связано с различной степенью поляризации катализатор — углеводород и зависит в основном от силы кислотности катализатора. Более глубоко и детально эту гипотезу развил Гейер [6], который считает, что образование бициклических терпенов из α -пинена происходит в результате перегруппировки Вагнера—Меервейна в растворах слабополярных растворителей и в присутствии слабых кислот. Образование моноциклических терпенов происходит благодаря раскрытию циклобутанового кольца α -пинена под действием сильных кислот в растворах сильнополярных растворителей. К гипотезе Гейера присоединяется Кергомард [7]. Он полагает, что растворители с большими константами диссоциации направляют изомеризацию α -пинена в сторону образования моноциклических терпенов. Слабополярные растворители способствуют образованию бициклических веществ.

Для выяснения влияния полярности растворителя на выход продуктов изомеризации α -пинена и было проведено настоящее исследование.

Опыты по изомеризации α -пинена под действием метатитановой кислоты проводили в присутствии растворителей разной полярности: ундекана ($\mu = 0$); фурфурола ($\mu = 3,6$); нитробензола ($\mu = 4,23$), а также без растворителя.

Исходный α -пинен получали путем разгонки живичного скипидара на ректификационной колонне эффективности 35 т.т. при остаточном давлении 15,9 гП. Для опытов брали хроматографически чистый α -пинен, который имел следующие физико-химические константы: $T_{\text{кип}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$ при 1000 гП; $n_D^{20} = 1,4655$; $d_4^{20} = 0,8580$.

Опыты по изомеризации α -пинена проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, гидрозатвором, обратным холодильником и термометром. Для поддержания постоянной температуры колбу помещали в ультратермостат. Чтобы предотвратить окисление продуктов реакции, в нее непрерывно подавали углекислый газ. Все опыты проводились в одинаковых условиях. Для каждого из них в колбу загружали 100 г α -пинена и 40 г растворителя. После загрузки исходных веществ включали термостат и при тщательном перемешивании температуру в колбе поднимали до 150°C . При данной температуре в колбу вносили 2,00 г катализатора. Так как реакция изомери-

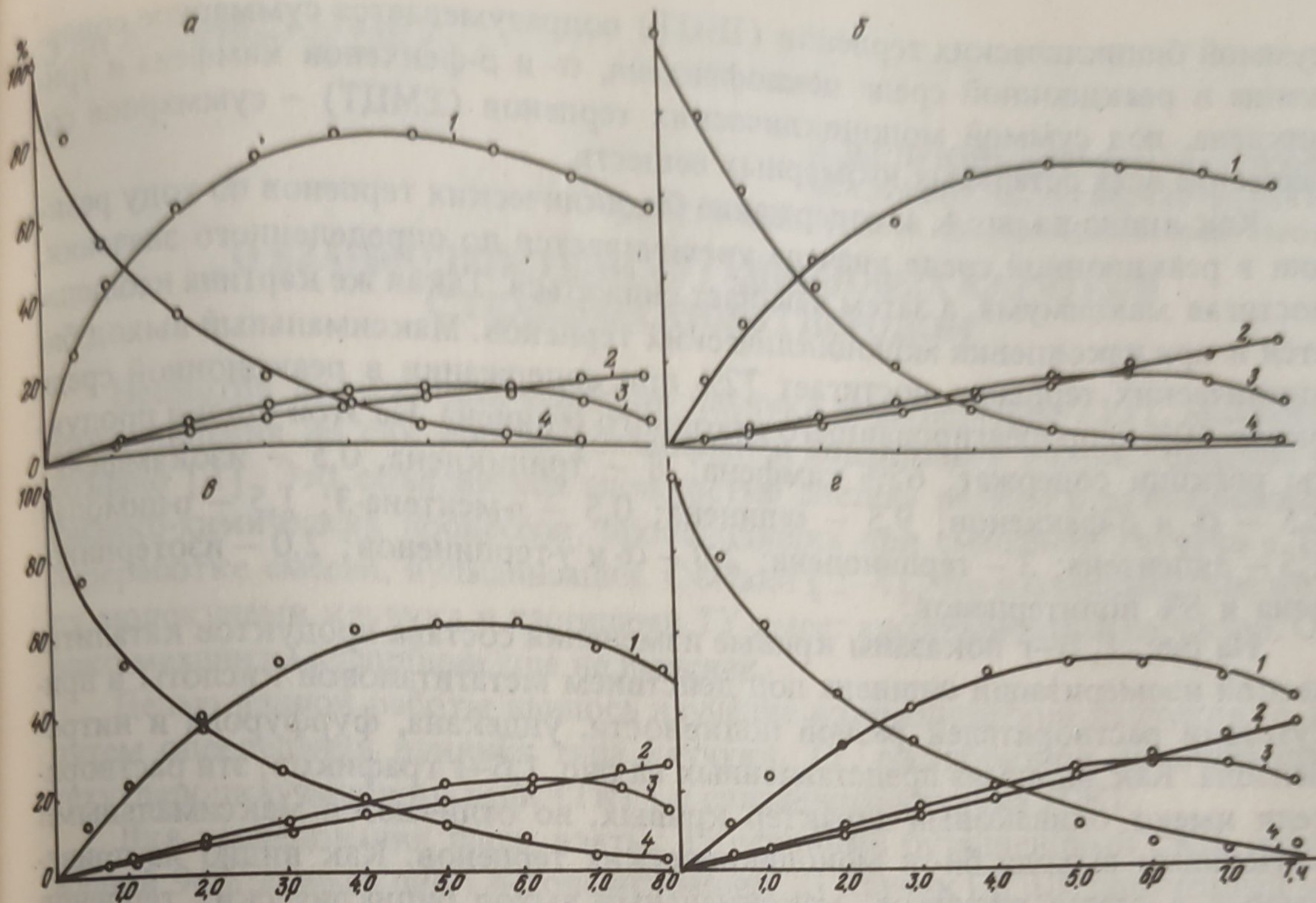


Рис. 1. Изменение состава продуктов каталитической изомеризации α -пинена под действием: а — метатитановой кислоты; б — метатитановой кислоты в присутствии ундекана; в — метатитановой кислоты в присутствии фурфурола; г — метатитановой кислоты в присутствии нитробензола: 1 — Σ БЦТ; 2 — полимеры; 3 — Σ МЦТ; 4 — α -пинен.

зации α -пинена в присутствии метатитановой кислоты является экзотермической, катализатор в колбу вносили порциями в течение 30 мин.

На протяжении всего опыта через определенные промежутки времени из реакционной среды отбирали пробы катализатора в объеме 1,5–2,0 мл. Вначале отобранные пробы отделяли от катализатора, а затем разгоняли под вакуумом при остаточном давлении 12–15 гП.

Исследование изомерных веществ осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Их качественный состав определяли путем подсадок и времени удерживания заведомо чистых веществ, а количественный — методом внутренней нормализации. Хроматограммы снимали на хроматографе марки ЛХМ — 72 А. В качестве стационарной жидкой фазы при хроматографировании использовали трикрезилфосфат в количестве 20% от веса твердого носителя "Хромосорба" W (80–100 меш). Длина колонны 3,5 м, скорость го носителя "Хромосорба" W (80–100 меш). Длина колонны 3,5 м, скорость го носителя (гелия) 60 мл/мин, температура — 110°C. В составе изомерных веществ были найдены: α - и β -фенхены, циклофенхен, трициклен, камфен, п- веществ были найдены: α - и β -фенхены, циклофенхен, трициклен, камфен, п-пинолен, 3,8-(9) п-ментадиен.

На рис. 1, а–г показано изменение состава продуктов каталитической изомеризации α -пинена под действием метатитановой кислоты как в присутствии растворителя, так и без него по ходу реакции. На этих рисунках под

суммой бициклических терпенов (Σ ЦТ) подразумевается суммарное содержание в реакционной среде цеклофенхена, α - и β -фенхенов камфена и трициклена, под суммой моноциклических терпенов (Σ МЦТ) — суммарное содержание всех остальных изомерных веществ.

Как видно из рис. 1, а, содержание бициклических терпенов по ходу реакции в реакционной среде вначале увеличивается до определенного значения, достигая максимума, а затем начинает снижаться. Такая же картина наблюдается и при накоплении моноциклических терпенов. Максимальный выход бициклических терпенов достигает 72% при содержании в реакционной среде около 10% непрореагировавшего исходного α -пинена. На этой стадии продукты реакции содержат: 62% камфена; 8 — трициклена, 0,5 — изокамфена; 1,5 — α - и β -фенхенов; 9,5 — α -пинена; 0,5 — *n*-ментена-3; 1,5 — *n*-цимола; 1,5 — дипентена; 3 — терпинолена; 2,0 — α - и γ -терпиненов; 2,0 — изотерпинолена и 8% политерпенов.

На рис. 1, б–г показаны кривые изменения состава продуктов каталитической изомеризации α -пинена под действием метатитановой кислоты в присутствии растворителей разной полярности, ундекана, фурфурола и нитробензола. Как видно из представленных на рис. 1, б–г графиков, эти растворители имеют одинаковый характер кривых, но отличаются максимальными значениями выхода би- и моноциклических терпенов. Как видно из приведенных в статье рисунков, максимальный выход бициклических терпенов наблюдается при изомеризации α -пинена под действием H_2TiO_3 без растворителя. При применении растворителей разной полярности выход бициклических терпенов с уменьшением полярности применяемого растворителя увеличивается, а выход моноциклических терпенов, наоборот, — уменьшается. Так, в нашем случае максимальный выход бициклических терпенов составляет: ундекан — 70%, фурфурол — 61, нитробензол — 54; для моноциклических соответственно: ундекан — 17%, фурфурол — 22, нитробензол — 28%.

На основании полученного экспериментального материала можно сделать вывод о том, что полярность применяемых растворителей играет важную роль в процессе изомеризации α -пинена под действием кислых катализаторов. Полярные растворители способствуют образованию моноциклических, неполярные — бициклических терпенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И в а н о в а Л.С., Р у д а к о в Г.А. Некоторые особенности катализаторов, применяемых для изомеризации пинена. — В сб.: Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964, с.223–227.
2. Р у д а к о в Г.А. Химия и технология камфоры. — М., 1976, с. 210.
3. Williams Claudia M., Wittaker D. Evidence for intimate ion-pair formation in the addition of acids to pinene. — Chem Commun, 1970, N 15, p. 960–961.
4. Valkanas G.N. Interaction of pinene with Carboxylic Acids. — J. Org.Chem., 1976, 41, N7, p. 1179.
5. Williams Claudia M., Wittaker D. Rearrangement Part II Products of Acid-catalysed Rearrangement of α -Pinene and β -Pinene in Acetic Acid. — J.Chem.Soc., 1971, p. 672–677.
6. Geyer Sigrid, Zieger Werner. Saurekatalysierte Umwandlung in der Monoterpenreihe. — J.Z.Chem, 1966, 6, N 4, p. 138–146.
7. Kérgomard A. La réaction des acides organiques sur le pinene. Influence des corps a foreste constante delectrique. — Bull Soc. Chim. France, 1959, N 10, p. 1356–1360.