

В. М. РЕЗНИКОВ, С. Ф. ЯКУБОВСКИЙ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА¹

Поступило 28. X 1970

В интервале значений рН 2,0—12,0 при различных температурах исследована кинетика реакции сульфитирования ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола и рассчитаны кинетические параметры: константа скорости реакции, энергия и энтропия активации. Кроме того, в кислой, нейтральной и щелочной среде экспериментально определен порядок реакции и изучена кинетика процесса в тяжелой воде. Экспериментальные данные показывают, что процесс протекает в условиях гомогенного кислотно-основного катализа, причем в интервале значений рН 2,0—8,5 отвечает механизму S_N2 . При больших значениях рН процесс, по-видимому, раздваивается и на S_N2 -замещение накладывается превращение, протекающее через стадию образования промежуточного хинонметида. При $pH > 11,0$ последняя схема превращения становится доминирующей.

Табл. 2, илл. 2, библи. 21 назв.

Механизм сульфитирования модельных соединений лигнина служил предметом экспериментального исследования только в трех работах [1—3].

Изучая кинетику сульфитирования ванилинового спирта, Мигита с сотрудниками [1] пришли к заключению, что константа скорости имеет первый порядок и незначительно зависит от рН, а реакция может протекать через промежуточную стадию образования карбоний-катиона или хинонметида. Однако авторы не указали, в каких условиях реализуется тот или иной механизм.

Ивнас и Линдберг [2] нашли, что при 80° и рН 6,9 ванилиновый спирт реагирует с сульфитом натрия со скоростью примерно на три порядка большей, чем вератровый спирт при том же значении рН и температуре 135°. Из этого факта они сделали вывод, что реакция не описывается уравнением Гаммета и, следовательно, сульфитирование ванилинового и вератрового спиртов протекает по различным механизмам. Кроме того, авторы, исследовав кинетику сульфитирования в диапазоне значений рН 3,4—6,9, в противоположность Мигита, нашли, что константа скорости существенно зависит от рН, причем в интервале значений рН 4,4—6,0 она имеет первый порядок, а выше и ниже этих значений — второй. Ивнас и Линдберг полагают, что эти исследования подтверждают хинонметидный механизм сульфитирования ванилинового спирта.

Янсон и Сёстрем [3] изучали кинетику сульфитирования ванилинового и сиреневого спиртов. По их данным, при рН 4,4 реакция описывается уравнением первого порядка, а при рН 8,3 — второго.

Несмотря на недостаточность и противоречивость экспериментальных данных, представление о хинонметидном и карбоний-ионном механизмах нередко встречается в литературе [4—7], причем исследовате-

¹ Сообщение 8 из серии работ, посвященных реакционной способности лигнина.

лями совершенно не учитывается то обстоятельство, что механизм превращения всегда зависит от конкретных условий реакции, таких, как строение субстрата, реакционная среда, природа атакующего реагента.

В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты кинетического исследования зависимости механизма реакции сульфитирования от рН реакционной среды.

В качестве объектов исследования были избраны ванилиновый спирт, вератровый спирт и этилгваяцилкарбинол, как простейшие модели лигнина, позволяющие изучать реакции у α -углеродного атома, так сказать, в чистом виде, сведя к минимуму пространственные и электронные влияния боковой цепи, играющие существенную роль у более сложно построенных соединений.

Особенно подробно исследовался ванилиновый спирт, так как он должен особенно легко образовывать хинонметид и, кроме того, в этом случае исключается побочное течение реакции элиминирования.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая сульфитирования ванилинового спирта, полученная при рН 2,0 и 80°, и анаморфозы этой кривой, построенные по кинетическим уравнениям, отвечающим соответственно первому и второму порядку реакции. Хорошо видно, что реакция в равной мере описывается обоими уравнениями, что

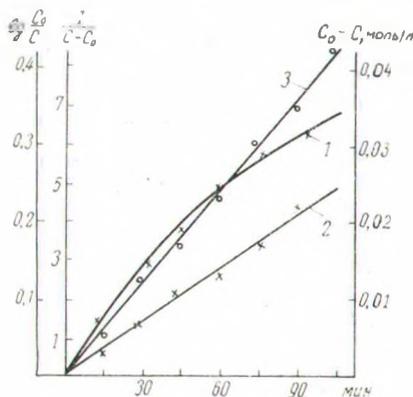


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции сульфитирования ванилинового спирта и ее анаморфозы:

1 — кинетическая кривая; 2 — полулогарифмическая анаморфоза, построенная по уравнению для реакции первого порядка; 3 — анаморфоза, построенная по уравнению для реакции второго порядка.

нередко наблюдается в том случае, когда степень превращения вещества не превышает 50% [8].

В отличие от Ивнса и Линдберга [2] кинетика сульфитирования ванилинового и вератрового спиртов нами изучалась в идентичных реакционных условиях. Соответственно найдены константы скорости реакции $K_1 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. По уравнению Гаммета рассчитана реакционная константа $\rho = -5,63$. Значение реакционной константы соответствует табличным данным [10], известным для аналогичных реакций, и, следовательно, можно полагать, что механизм сульфитирования обо-

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров реакции сульфитирования ванилинового спирта от рН ($t = 70$)

рН	$K \times 10^3$ мин^{-1}	E , ккал/моль	ΔS , ккал/моль град
2,00	2,79	18 300	-25,1
2,80	2,11	18 000	-26,7
3,92	1,25	—	—
5,15	1,02	17 800	-28,7
5,90	1,32	18 100	-27,3
6,20	1,92	19 100	-23,5
6,85	2,78	19 600	-21,3
7,60	3,64	24 000	-17,8
10,00	2,11	20 000	-20,6

их спиртов при низких значениях рН идентичен.

С целью выявления влияния на кинетические параметры реакции концентрации водородных ионов для ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола кинетика процесса исследования велась в широком диапазоне значений рН.

Относительное постоянство энергии активации и эффективной энтропии активации (табл. 1) свидетельствует о единообразном механизме превращения при всех исследованных значениях рН.

В то же время, если построить график зависимости константы скорости от рН (рис. 2), то при значениях рН около 5,0 и 8,5 на кривой обозначаются максимум и минимум, а в интервале значений рН 11,0—13,0 происходит стабилизация скорости процесса. Характер кривых для ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола аналогичен. В диапазоне значений рН 2,0—8,5 характер кривой типичен для реакций, протекающих в условиях гомогенного кислотно-основного катализа. Наличие максимума при рН 8,5 дает основание полагать, что в этой области значений рН происходит изменение механизма реакции.

Таблица 2

Порядок реакции и кинетический изотопный эффект при сульфитировании ванилинового спирта

рН	Порядок реакции	Кинетический изотопный эффект k_{H_2O}/k_{D_2O}
2,0—5,0	1,3—1,45	1,4
6,0—8,0	2,0	1,84
8,5—10,5	1,5—1,6	1,4
10,5	1,0	—

Противоречивость этого результата заставила нас для значений рН, отвечающих всем трем ветвям кривой, определить порядок реакции и изучить кинетику процесса в тяжелой воде. Данные приведены в табл. 2.

Согласно хинонметидному механизму сульфитирования, при рН 4,0 и 6,0 лимитирующей стадией процесса служит реакция присоединения сульфит-иона к хинонметиду, которая не зависит от среды [2]. Между тем кинетический изотопный эффект, наблюдаемый в этой области значений рН, свидетельствует об участии растворителя в образовании активированного комплекса и, следовательно, исключает этот механизм реакции. Кроме того, поскольку сульфитирование бензиловых спиртов — это типичная реакция нуклеофильного замещения, то в общем виде процесс должен отвечать синхронному механизму S_N2 :

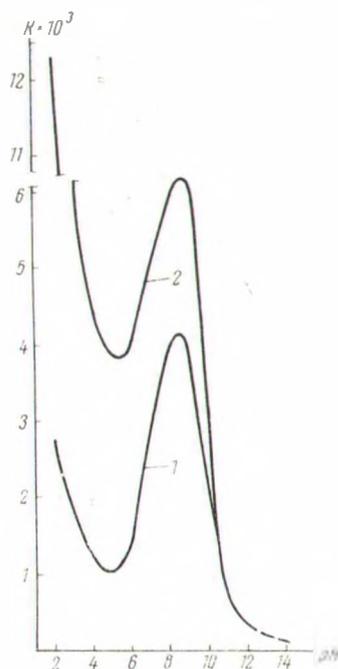
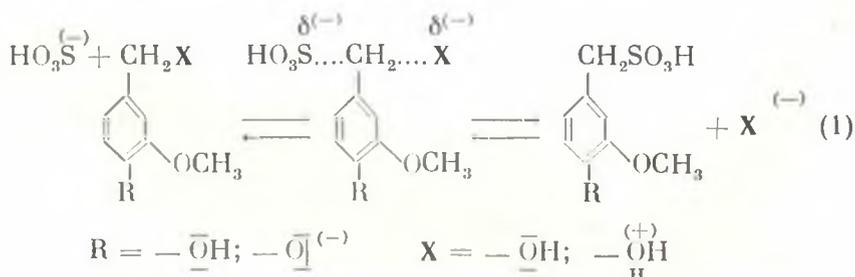
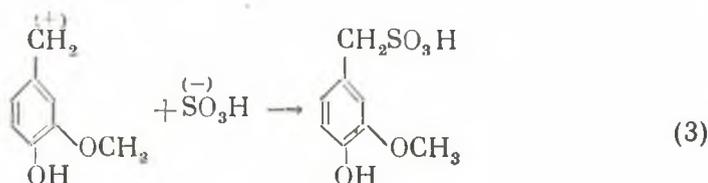
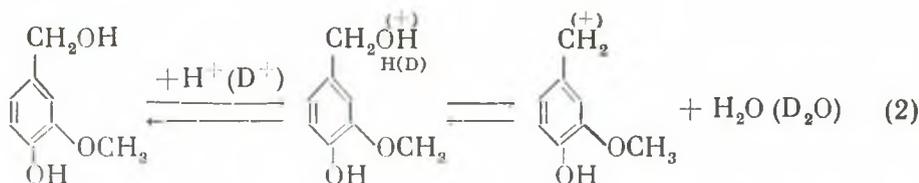


Рис. 2. Зависимости константы скорости реакции сульфитирования от рН:

1 — ванилиновый спирт; 2 — этилгваяцилкарбинол.

Отрицательное значение энтропии активации подтверждает справедливость схемы 1 для интервала значений рН 2,0—8,5. Однако к этой идеальной схеме процесс более или менее близок только в той области значений рН, где реакция строго отвечает второму порядку, т. е. при рН 5,0—8,5.

В кислой среде при рН 2,0—5,0 происходит протонизация спирта, о чем свидетельствует снижение скорости реакции в тяжелой воде (кинетически изотопный эффект). В этом случае роль активной кинетической частицы могут выполнять либо оксониевая соль (схема 2) — тогда процесс отвечает схеме 1, либо карбоний-катион — тогда реакция протекает по механизму S_N1 (схема 3):



Равновесие (схема 2) тем больше будет смещено вправо, чем выше концентрация водородных ионов, и это, естественно, объясняет возрастание скорости сульфитирования параллельно уменьшению рН варочного раствора.

Дробный порядок реакции свидетельствует о протекании процесса в пограничной области, т. е. со значительным участием механизма S_N1 , причем снижение порядка реакции указывает на то, что, вероятно, карбоний-катионный механизм в чистом виде может быть реализован в сильно кислой среде, во всяком случае при рН менее 2,0. Эту область значений рН нам исследовать не удалось, так как происходит конденсация ванилинового спирта.

В нейтральной и щелочной среде нуклеофильное замещение предполагает непосредственное вытеснение нуклеофилом гидроксильной группы, что термодинамически невыгодно [9].

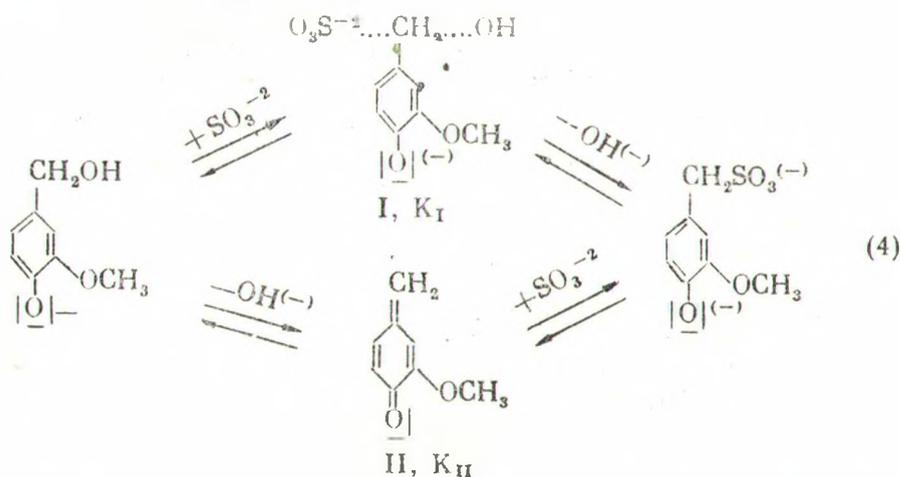
Однако у бензиловых спиртов разрыв $\alpha\text{-C-O}$ -связи облегчается σ, π -сопряжением, что и создает необходимые предпосылки для прямого нуклеофильного замещения спиртовых групп. Эта возможность реализуется при переходе фенольной формы молекулы в фенолятную, так как эффект сопряжения в последнем случае усиливается [11].

В нейтральной и щелочной среде исходная молекула ванилинового спирта находится в обеих формах — фенола и фенолят-иона, и, следовательно, скорость нуклеофильного замещения должна возрастать с повышением концентрации фенолят-иона в растворе, т. е. с увеличением значения рН реакционной среды. В этом, собственно, суть основного катализа реакции сульфитирования и причина образования второй восходящей ветви кривых, приведенных на рис. 2.

В то же время нельзя не учитывать, что вместе с изменением значения рН сульфитного варочного раствора параллельно изменению характера активной кинетической частицы субстрата (превращение фенола в фенолят) изменяется и природа нуклеофила.

При сульфитировании роль нуклеофила выполняют как сама сернистая кислота, так и ее анионы: сульфит и бисульфит-ионы. При этом нуклеофильность в ряду возрастает от сернистой кислоты к сульфит-иону [12]. Поскольку в варочном растворе содержатся все три компонента, то каждый из них вступает в реакцию со скоростью, пропорциональной его нуклеофильности и концентрации. Так как с возрастанием значений рН в варочном растворе повышается концентрация сульфит-иона, то одновременно растет и его средняя нуклеофильность¹. Следовательно, в интервале значений рН 5,0—8,5 увеличение скорости реакции сульфитирования связано не только с ростом концентрации фенолятной формы спирта (активной кинетической частицы), но и с повышением химической активности самой реакционной среды.

При значениях рН, превышающих 8,5, имеет место снижение скорости процесса и порядка реакции, причем при рН > 11,0 порядок реакции близок к 1,0. Вероятно, в этой области значений рН механизм сульфитирования усложняется и соответствует схеме 4, которая предполагает протекание процесса одновременно по двум направлениям — I и II.



Направление I отвечает кинетическому второму порядку реакции. При течении реакции в направлении II скорость процесса лимитируется стадией образования хинонметида и поэтому должна иметь первый порядок. Следовательно, чем значительнее участие в процессе превращения II, тем должен быть ниже порядок реакции, и, поскольку $K_{II} < K_I$, меньше суммарная скорость процесса. При рН > 11,0 реализуется в чистом виде направление II, причем, очевидно, в варочном растворе содержится только сульфит-ион и нуклеофильность раствора приближается к предельно возможной. Поэтому при дальнейшем увеличении рН скорость процесса остается постоянной.

¹ Вводя понятие «средней нуклеофильности» варочного раствора, мы имеем в виду нуклеофильность, которая могла бы быть получена как средневзвешенная величина нуклеофильностей трех форм сернистой кислоты, находящихся в равновесии в растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сульфитирование модельных соединений. Сульфитирование осуществлялось в стеклянных ампулах, в которые последовательно заливали 0,085 М водный раствор модельного соединения, буферный раствор и 0,085 М раствор сульфита натрия в отношении 1:2:1. После измерения рН раствора ампулы продували азотом, тотчас же запаивали и помещали в предварительно нагретый термостат.

Через заданные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали проточной водой, вскрывали и определяли в реакционной смеси содержание сульфита натрия и модельного вещества.

Определение текущих концентраций компонентов реакции. Концентрацию сульфита в реакционной смеси находили йодометрически [13].

Содержание бензиловых спиртов определяли реакцией с хинонмоноклоримидом по следующей методике. 2 мл реакционной смеси количественно переносили в мерную колбу емкостью 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки, затем 2 мл разбавленного раствора смешивали с 2 мл 0,04 М NaOH и 2 мл 0,001 М спиртового раствора хинонмоноклоримида. При этом появляется голубое окрашивание. Через 30 мин на ФЭК-56 измеряли оптическую плотность раствора, после чего по предварительно построенному калибровочному графику определяли концентрацию бензиловых спиртов в анализируемой пробе.

Синтез модельных соединений. Ванилиновый спирт был получен восстановлением ванилина боргидридом натрия по следующей методике: 0,5 г ванилина растворяли в 100 мл щелочного раствора боргидрида натрия (0,2 г NaBH_4 в 100 мл 0,01 М NaOH). Через 48 ч реакционную смесь подкисляли углекислым газом, насыщали хлоридом натрия и экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку сушили хлористым кальцием. Эфир отгоняли, а сырой ванилиновый спирт перекристаллизовывали из бензола. Т. пл. = 114—115°. По литературным данным, т. пл. = 115° [14].

Этилгваяцилкарбинол синтезирован по Роберти взаимодействием этилмагнийбромида с ванилином [15]. После перекристаллизации из бензола т. пл. = 84,0—84,5°. По литературным данным, т. пл. = 85°.

Вератровый спирт получен из вератрового альдегида перекрестной реакцией Канинциаро [16]. После перегонки в вакууме т. кип. = 159° при 10 мм рт. ст.; $n^{20}_D = 1,556$. По литературным данным [16], т. кип. = 159—160° при 10 мм рт. ст.; $n^{20}_D = 1,5520$.

Хинонмоноклоримид был получен по Вильштеттеру и Майеру [17] и очищен двукратной вакуумной возгонкой. Т. пл. = 86°. По литературным данным [17], т. пл. = 86°.

Буферные смеси. В интервалах значений рН 2,0—3,0 и 9,0—12,0 использована гликолевая буферная система, при рН 3,0—8,0 — цитратно-фосфатная смесь [18].

Во всех случаях ионная сила растворов была равна 0,5, для чего к буферным смесям добавлялось рассчитанное количество хлорида натрия.

Определение кинетических параметров. Константу скорости реакции сульфитирования находили графически, интегральным методом [19]. Энергию активации определяли графически по уравнению Аррениуса [19]. Энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга [20]. Порядок реакции определяли методом начальных концентраций и методом Вант-Гоффа [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Migita N. et al.* — *J. Japan Techn. Assoc. Pulp. Paper Ind.*, 8, 1955, 2.
2. *Ivnäs L., Lindberg B.* — *Acta chem. Scand.*, 15, 1961, 1081.
3. *Janson J., Sjöström E.* — *Acta chem. Scand.*, 19, 1965, 525.
- ✓ 4. *Шорыгина Н. Н.* — В кн.: *Химия древесины*, 1. Рига, 1968, 2.
- ✓ 5. *Элиашберг М. Г.* — В кн.: *Химия древесины*, 1. Рига, 1968, 209.
- ✓ 6. *Никитин В. М.* — В кн.: *Химия древесины*, 2. Рига, 1968, 61.
7. *Adler E., Marton J., Falkehag J.* — *Acta chem. Scand.*, 18, 1964, 1311.
8. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* *Физическая химия*. М., 1967, 329.
9. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, 164.
10. *Справочник химика*, т. 3. М.—Л., 1965, 968.
- ✓ 11. *Резников В. М., Чирич Л. В.* — В кн.: *Химия древесины*, 10. Рига, 1971, 109, 117.
12. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, 250.
13. *Алексеев В. Н.* *Количественный анализ*. М., 1963, 416.
14. *Справочник химика*, т. 2. М.—Л., 1965, 570.
15. *Roberti Ph. C., Jork R. F., MacGregor W. S.* — *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 1950, 5760.
16. *Лившиц Р. С., Байкова М. С., Василевская Г. И., Генкин Г. И., Преображенский Н. А.* — *ЖОХ*, 21, 1951, 1354.
17. *Wilschletter R., Mayer E.* — *Chem. Ber.*, 37, 1904, 1494.
18. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. П.* *Краткий справочник по химии*. Киев, 1962, 455.
19. *Лейдлер К.* *Кинетика органических реакций*. М., 1966, 18, 52.
20. *Глессон С., Лейдлер К., Эйринг Д.* *Теория абсолютных скоростей реакций*. М., 1948.
21. *Захарьевский М. С.* *Кинетика и катализ*. Л., 1963.