

О МЕХАНИЗМЕ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ ЛИГНИНА

В интервале рН 2,0-12,0 при различных температурах исследована кинетика реакции сульфитирования ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола и рассчитаны кинетические параметры: константы скорости реакции, энергия активации и энтропия активации.

Кривые зависимости константы скорости от рН для обоих модельных соединений идентичны и содержат две экстремальные точки; при рН 5,0-минимум, а при рН 8,3-максимум, что позволяет полагать в этих точках изменение механизма реакции.

В то же время во всем исследованном диапазоне рН энтропия активации отрицательна и имеет довольно постоянное значение  $\Delta S^\ddagger$  -20+ -25 кал/град.моль/. Это может свидетельствовать о том, что при всех значениях рН реакция отвечает механизму  $S_N2$ .

Для подтверждения этого заключения в областях рН, соответствующих трем ветвям кривой /до минимума, после минимума и после максимума/, был экспериментально определен порядок реакции и исследована кинетика реакции в тяжелой воде. В таблице I приведены соответствующие данные.

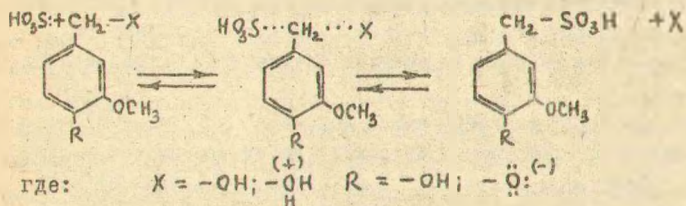
Таблица I

Порядок реакции и кинетический  
изотопный эффект при сульфитировании ванилинового  
спирта.

И н т е р в а л 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
8,5-9,5 9,5	1,5-1,6 1,0	1,0

Порядок реакции показывает, что в области pH 2,0-9,5 действительно механизм реакции отвечает схеме  $S_N2$ , причем активный комплекс в зависимости от pH обладает большей или меньшей полярностью.

К идеальной синхронной схеме процесс приближается при pH 6,2-8,0, где порядок реакции равен двум.



Чем выше в растворе концентрация катализатора, тем больше нарушается синхронность разрыва C-X и образования связи C-S, что следует из изменения порядка реакции. При pH < 2,0 возможен механизм  $S_N1$ .

Кинетический изотопный эффект свидетельствует, что в интервале pH 2,0-10,0 в образовании активного комплекса принимает участие растворитель, а это исключает течение процесса по хинонметидной схеме.

Первый порядок реакции при pH > 10,0 позволяет предполагать хинонметидный механизм превращения, однако, отсутствие кинетического изотопного эффекта затрудняет интерпретацию существа процесса образования хинонметидной активной кинетической частицы. Поэтому вопрос о механизме реакции при pH > 10,0 пока остается открытым.