

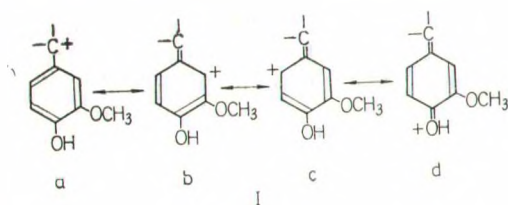
УДК 547.992.3:547.568.5:634.0.861.15

В. М. Резников, Н. И. Пасечник

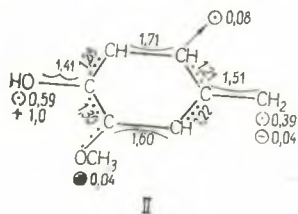
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ *n*-ОКСИБЕНЗИЛОВЫХ СПИРТОВ

Первые работы, посвященные изучению механизма нуклеофильного замещения в бензиловом положении при сульфитировании модельных соединений лигнина, содержащих свободный фенольный гидроксил, были выполнены Мигита [1] и Линдбергом [2, 3], которые предположили, что реакция как в кислой, так и в щелочной среде протекает через стадию образования промежуточного продукта — метилехинона. В дальнейшем Линдгрэн высказал мнение о том, что, если реакция протекает в кислой среде, эта промежуточная частица может рассматриваться как карбоний-катион [4—6], и трудно однозначно дать ответ, какая трактовка предпочтительна. Гирер в своих работах в качестве активной кинетической частицы в кислой среде рассматривает только карбоний-катион [7]. Между тем по существу речь идет об одной и той же кинетической частице, для которой *Ia* и *Id* являются только двумя структурами мезомерного катиона — протонированного хинонметида:



Расчет, выполненный с помощью простого метода молекулярных орбиталей (ПММО) [8], показал, что структура *Id* преобладает. Это очевидно из молекулярной диаграммы для карбоний-катиона II*:

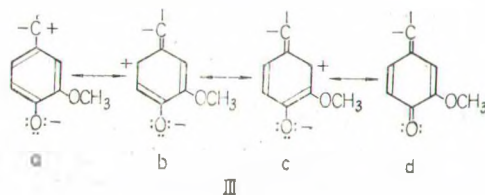


Хотя согласно расчету положительный заряд целиком сосредоточен на кислороде гидроксильной группы, углерод метиленовой группы сохраняет высокую реакционную способность, так как обладает значительным индексом свободной валентности — $(\cdot)0,39$. Небольшой отрицательный заряд на углероде ($\ominus 0,04$) отражает его участие в сопряже-

* Расчеты выполнены Э. М. Мончаржем и А. И. Финкильштейном. Авторы приносят им свою благодарность. При построении молекулярной диаграммы использованы символы, предложенные в работе [9].

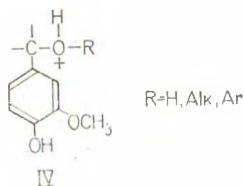
нии метоксильной группы, что на нуклеофильные реакции, как очевидно, существенного влияния не оказывает.

Образование истинного хинонметида III возможно только в щелочной среде при ионизации фенольного гидроксила:

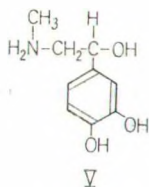


В этом случае должна преобладать неполярная хинонметидная структура III_d, так как она термодинамически наиболее выгодна.

Из сказанного следует, что при рассмотрении механизма реакций нуклеофильного замещения в бензильном положении фенольных гваяцилглицериновых структурных единиц в кислой среде речь может идти лишь о двух видах активных кинетических частиц — либо о катионе I, либо о протонированном бензильном спирте или эфире IV:



Эта точка зрения еще в 1960 г. была сформулирована Хигучи и Шрётером, которые в диапазоне значений pH 4,0—7,0 обстоятельно исследовали кинетику реакции сульфитирования эфинефрина (эфедрина) V



и установили, что реакция описывается S_N2 -механизмом, на который в зависимости от концентрации водородных ионов в той или иной степени накладывается механизм S_N1 [10].

В работах [11, 12] опубликованы результаты изучения кинетики сульфитирования ванилинового спирта, этилгваяцилкарбинола и гваяцилглицоль- β -гваяцилового эфира VI, VII, VIII и для значений pH 2,0—8,5 приведены экспериментальные доказательства, подтверждающие точку зрения Хигучи и Шрётера. На основании данных по изменению кинетических параметров и порядка реакции с изменением значений pH авторы последних двух работ пришли к заключению, что механизм превращения изменяется монотонно от S_N1 в сильнокислой среде через S_N2 -реакцию в интервале pH 5,0—8,5 до превращения, протекающего через стадию образования промежуточного хинонметида в щелочной.

Однако необходимо отметить, что значения порядка реакции для различных интервалов pH, найденные авторами работы [11], не согла-

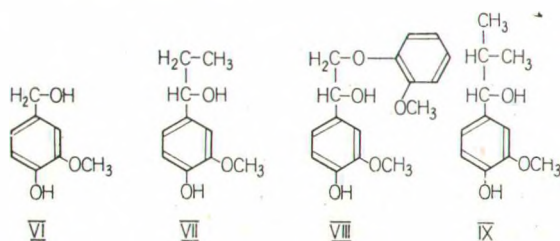
Таблица 1

Порядок реакции нуклеофильного замещения у C_α-атома модельных соединений лигнина

pH	Порядок реакции	Литературный источник	pH	Порядок реакции	Литературный источник
2—9	1	[1]	5	1	[6]
3,4	2	[2]	1,5	1	[7]
4,1—5,1	1	[2]	4,0—4,7	1 и 2 (наложение)	[10]
6,1—6,9	2	[2]	5,5—7,0	2	[10]
3—6	1	[3]	2,0—5,0	1,3—1,45	[11]
5,1	1	[4]	6,0—8,0	2	[11]
4,0—5,2	1	[5]	4,4	1	[13]
5	1 и 2 (наложение)	[5]	8,3	2	[13]
2,0—2,5	2	[6]			

суются с данными, имеющимися в литературе, причем последние, как видно из табл. 1, крайне противоречивы. Причиной подобного расхождения, по-видимому, явилось то, что авторы большинства работ [2—6,13] судили о порядке реакции на основании того, каким кинетическим уравнением описывается процесс и какая из констант скорости изменяется при однократном изменении начальной концентрации одного из реагентов. Между тем известно, что при глубине превращения до 50% кинетика реакции в равной мере может отвечать как 1-му, так и 2-му порядку, а константа скорости 2-го порядка может зависеть от соотношения исходных концентраций реагентов [14, 15]. Строгое кинетическое определение общего порядка реакции или для каждого из компонентов в указанных работах не проводилось.

Для того чтобы получить достаточно обоснованную информацию о действительном порядке реакции сульфитирования в кислой среде, при pH* 2,5 и 5,0 с использованием в качестве модельных соединений производных *n*-оксисбензилового спирта VII—IX был экспериментально определен общий порядок реакции:



Порядок реакции определяли интегральным методом [16—18]. В основе его лежит зависимость между исходной концентрацией реагентов *c*₀ и временем превращения на определенную долю τ, позволяющая определить суммарный порядок реакции по уравнению

$$\lg \tau = \lg \frac{1}{k(n-1)} \left[\frac{1}{(1-p)^{n-1}} - 1 \right] - (n-1)C_0, \quad (1)$$

где *k* — константа скорости реакции;
n — суммарный порядок реакции;
p — доля непрореагировавшего реагента (*c*₀).

* Выбор значений pH определялся тем, что представлялся сомнительным 1-й порядок реакции при pH 5—6, в то время как при pH 2—3 реакция соответствовала 2-му порядку (см. также табл. 1).

Таблица 2

**Порядок реакции сульфитирования некоторых
n-оксибензиловых спиртов**

pH	Моделное соедине- ние	Исходная концентрация реагентов C_0 , ммоль	Время τ , мин	Темпе- ратура варки, $^{\circ}\text{C}$	Вид уравнения $y=A+Bx(2)$	Суммар- ный порядок n
2,5	VII	9,70	531	60	$y=1,75-0,82x$	1,82
		20,60	284			
		29,80	206			
	VIII	32,30	210	100	$y=1,76-0,81x$	1,81
		20,85	294			
		10,30	528			
IX	30,80	153	60	$y=1,59-0,80x$	1,80	
	10,25	366				
5,0	VII	20,45	258	80	$y=1,61-0,74x$	1,74
		10,60	419			
	VIII	31,80	777	100	$y=2,31-0,80x$	1,80
		24,60	954			
	IX	33,00	146	80	$y=1,93-1,02x$	2,02
		30,00	161			
24,00		201				

Для нескольких начальных концентраций уравнению (1) соответствует прямая, по угловому коэффициенту которой легко находится общий порядок реакции n .

С целью определения значения τ были проведены варки с заданными концентрациями модельных соединений VII—IX и сульфита по методике, приведенной в работе [12]. Во избежание влияния на скорость реакции роста концентрации образующегося продукта кинетику превращения прослеживали на глубину не более 50%. Время τ находили непосредственно по кинетическим кривым, а также рассчитывали после обсчета кривых, используя уравнение односторонней реакции 2-го порядка для равных исходных концентраций реагентов.

Условия проведения эксперимента и результаты отражены в табл. 2.

Численные значения коэффициентов A и B , входящих в уравнение (2), были найдены методом наименьших квадратов [19, 20]. Относительная ошибка определения при доверительной вероятности 0,95 не превышала 3%.

Поскольку интегральным методом обрабатывались результаты нескольких экспериментов, в которых использовались различные начальные концентрации реагентов, то найденный порядок реакции следует считать истинным.

Численное значение порядка реакции 1,74—2,00 для интервала pH 2,5—5,0 еще раз подтверждает, что в кислой среде нуклеофильное замещение S_N -гидроксильной группы гваяцилкарбинолов отвечает смешанному механизму с преимущественным течением реакции через переходное состояние с участием обоих реагентов (S_N2 -реакция). Вместе с тем относительное постоянство порядка реакции при сульфитировании соединений VII—IX, содержащих при реакционном центре различный по строению алкильный радикал, указывает, что влияние последнего на механизм превращения незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Migita N., Mitsukawa R., Nakano J., Ichino M. Lignin. XIX. — J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1954, 8, № 1, 2. (С. А., 1955, 49, 1324b).
2. Jonäs L., Lindberg B. The Reaction between Vanillyl Alcohol and Sulphite. — Acta chem. scand., 1961, 15, № 5, 1081.
3. Larsson S., Lindberg B. Hidrolysis of Vanillyl Methyl Ether. — Acta chem. scand., 1962, 16, № 7, 1757.

4. *Goliath M., Lindgren B. O.* Reaction of Thiosulphate during Sulphite Cooking. Part 2. Mechanism of Thiosulphate Sulphidation of Vanillyl Alcohol. — *Svensk papperstidn.*, 1961, **64**, № 12, 469.
5. *Lindgren B. O.* Reactions of Thiosulphate with Vanillyl Alcohol. — *Acta chem. scand.*, 1963, **17**, № 3, 805.
6. *Lindgren B. O.* Nucleophilic Substitution in 3-Methoxy-4-Hydroxybenzyl Alcohol and 3,4-Dimethoxybenzyl Alcohol. — *Acta chem. scand.*, 1963, **17**, № 8, 2199.
7. *Gellerstedt G., Gierer J.* The Reaction of Lignin during Acidic Sulphite Pulping. — *Svensk papperstidn.*, 1971, **74**, № 5, 117.
8. *Мончарж Э. М., Финкельштейн А. И.* О рациональном выборе характеристик молекулярного строения и их связь с квантовохимическими параметрами. — Труды по химии и химической технологии (Горький), 1969, вып. 1, 3—7.
9. *Финкельштейн А. И.* О структурных формулах молекул с дробными порядками связей. — *Журн. физ. химии*, 1957, **31**, № 7, 1659.
10. *Higuchi T., Schroeter L.* Kinetics and Mechanism of Formation of Sulfonate from Epinephrine and Bisulfite. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, № 7, 1904.
11. *Резников В. М., Якубовский С. Ф.* Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — *Химия древесины*, 11. Рига, 1972, 61.
12. *Резников В. М., Пасечник Н. И.* Кинетика и механизм сульфитирования некоторых димерных модельных соединений лигнина. — *Химия древесины*, 1975, № 3, 84—88.
13. *Janson J., Sjöström E.* Note Concerning the Sulphonation Rates of Vanillyl and Syringyl Alcohol. — *Acta chem. scand.*, 1965, **19**, № 2, 525.
14. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* *Физическая химия*. М., 1957, 328—330.
15. *Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И.* Курс физической химии, т. 2. М., 1973, 152—156.
16. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М., 1966, 16—28.
17. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* *Химическая кинетика и катализ*. М., 1961, 20—22.
18. *Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики, М., 1969, 173, 185—188.
19. *Гмурман В. Е.* Теория вероятности и математическая статистика. М., 1972, 249—255.
20. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1972, 240—256.

Поступило 23/ХІІ 1974 г.