

УДК 547.992.3:634.0.861.15

В. М. Резников, Н. И. Пасечник

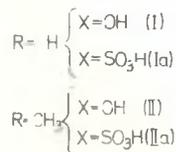
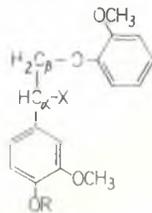
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ДИМЕРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики сульфитирования гваяцилгликоль- β -гваяцилового эфира (I) и вератрилгликоль- β -гваяцилового эфира (II) в водно-диоксановом растворе.

Гирером и Геллерштедтом в ряде работ [1—3] выделены и исследованы продукты кислой и нейтрально-сульфитной варок соединений I и II:

Основными продуктами кислой сульфитной варки (рН 1,5; 135° С, 7 ч) были α -сульфоокислоты (Ia) и (IIa). На основании того что указанные соединения образуют примерно одинаковое количество α -сульфоокислот, авторы работы [2] сделали вывод, что для реакции не требуется наличия свободного фенольного гидроксила, а механизм превращения у α -углеродного атома единообразен и протекает преимущественно через промежуточный карбокатион, а не через метиленхинон.



В результате обработки соединений I и II нейтральным сульфитным раствором (рН 7; 180° С; 3 ч) в качестве основного продукта реакции фенольного соединения I была выделена 4-окси-3-метоксистирол- ω -сульфоокислота [3]. Экспериментально показано, что образование ω -стирол-сульфоокислоты может происходить в три стадии: образование α -сульфоокислоты; образование α, β -дисульфоокислоты путем замещения β -гваяксокси-группы; элиминирование α -сульфокисильной группировки. Авторы полагают, что первая и третья стадии реализуются по хинонметидному механизму, а вторая стадия по механизму бимолекулярного замещения.

В результате обработки соединений I и II нейтральным сульфитным раствором (рН 7; 180° С; 3 ч) в качестве основного продукта реакции фенольного соединения I была выделена 4-окси-3-метоксистирол- ω -сульфоокислота [3]. Экспериментально показано, что образование ω -стирол-сульфоокислоты может происходить в три стадии: образование α -сульфоокислоты; образование α, β -дисульфоокислоты путем замещения β -гваяксокси-группы; элиминирование α -сульфокисильной группировки. Авторы полагают, что первая и третья стадии реализуются по хинонметидному механизму, а вторая стадия по механизму бимолекулярного замещения.

О кинетике сульфитирования гваяцилгликоль- β -гваяцилового эфира (I) и вератрилгликоль- β -гваяцилового эфира (II) какие-либо сведения в литературе отсутствуют. Настоящая работа имеет целью восполнить этот пробел.

Реакция сульфитирования соединения I изучена в области значений рН 2—9 при температурах 90—110° С. При таких условиях деструкция исходной молекулы не происходила, и основным направлением реакции являлось замещение спиртового гидроксила с образованием бензил-сульфоокислоты (Ia).

Контроль за ходом реакции осуществлялся по обоим реагентам. Во всех случаях наблюдалось хорошее соответствие, что позволило графически представить кинетику накопления сульфоокислоты в растворе (рис. 1).

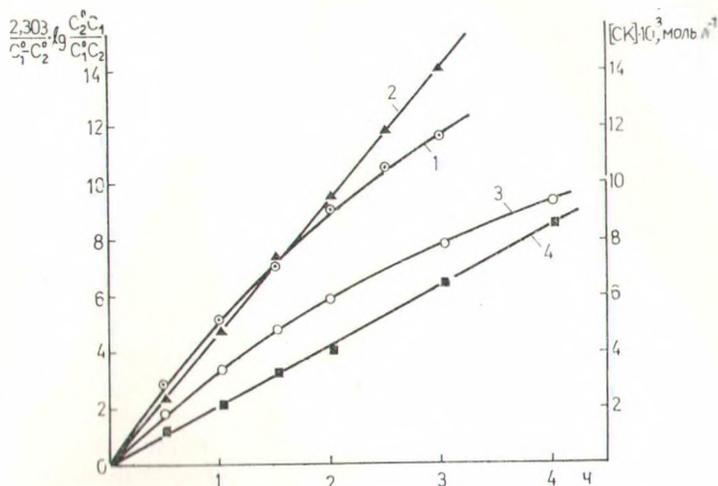


Рис. 1. Кинетические кривые (1 и 3) образования (рН 2,05; 110°С) сульфокислот Ia и Na и полулогарифмические анаморфозы (2 и 4) этих кривых.

Константы скорости, рассчитанные интегральным методом по уравнению второго порядка, и параметры активации приведены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что скорость реакции изменяется в зависимости от кислотности среды, причем минимальное значение наблюдается при рН 4,40. Подобная зависимость отмечалась для реакции сульфитирования этилгваяцилкарбинола, ванилинового и вератрового спиртов [4—7], гидролиза ванилилметилового эфира [8] и других реакций этих моделей с участием нуклеофильных реагентов [9, 10].

График функциональной зависимости константы скорости сульфитирования (K_c) от кислотности среды представлен на рис. 2. Для фенольного соединения I обнаруживается та же последовательность в изменении K_c с увеличением значения рН, что и для ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола [4].

Для реакции сульфидирования ванилинового спирта меркаптоуксусной кислотой Линдгреном [10] было установлено, что в интервале значений рН 2,4—1,8 скорость превращения возрастала пропорционально активности водородных ионов.

В обсуждаемой реакции с уменьшением рН от 4,40 до 2,05 также имеет место увеличение скорости процесса, связанное, очевидно, с ростом концентрации активной протонированной формы спирта — катиона оксония, однако строгая пропорциональность изменению концентрации водородных ионов не обнаружена.

Полученные значения энтальпии

Эффективные кинетические параметры реакции сульфитирования

рН	$K_c \cdot 10^3$ л · моль ⁻¹ · с ⁻¹ (100°С)	ΔH ккал · моль ⁻¹ × моль ⁻¹	$-\Delta S$ э.е.
----	---	--	------------------

Гваяцилглицоль-β-гваяцилового эфира (I)

2,05	0,62	20,19	19,45
3,75	0,31	21,32	17,80
4,40	0,18	20,52	21,05
5,45	0,27	22,32	15,30
8,25	0,85	21,82	14,52
8,75	0,90	22,22	13,30

Вератрилглицоль-β-гваяцилового эфира (II)

2,05	0,288	20,91	19,08
------	-------	-------	-------

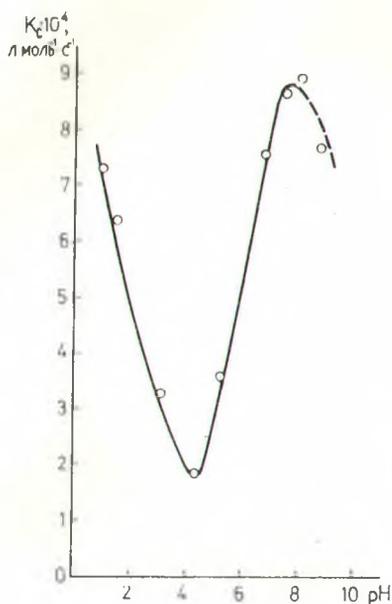


Рис. 2. Зависимость константы скорости сульфитирования гваяцилглицоль- β -гваяцилового эфира (I) от значения pH.

В настоящей работе это предположение убедительно подтверждено результатами кинетического исследования сульфитирования соединений I и II. Найденные весьма низкие значения энтропии активации и высокие энтальпии активации (см. таблицу) свидетельствуют, с одной стороны, о стерических препятствиях, возникающих при образовании переходного состояния, а с другой — о его высокой энергии, что обусловлено затруднениями при переходе электронной пары нуклеофила на освобождающуюся орбиталь атакующего углерода.

Учитывая литературные данные и результаты настоящей работы, мы на рис. 3 попытались представить возможный вариант пространственного расположения атомов в молекуле гваяцилглицоль- β -гваяцилового эфира (I) (равно как и соединения II) в момент атаки нуклеофилом.

Общий ход кривой, приведенной на рис. 2, повторяет ход кривых, ранее найденных для ванillinового спирта и этилгваяцилкарбинола, и позволяет полагать, что механизм сульфитирования соединения I во всем изученном интервале значений pH идентичен предложенному в работе [4]. И, таким образом, введение ароксильного радикала в β -положение к реакционному центру сказывается только на скорости, но не на механизме превращения.

Для соединения с алкилированным фенольным гидроксилом (II) образование сульфокислоты в щелочной среде предполагает непосредственное вытеснение сильноосновного аниона гидроксид-иона, что термодинамически невыгодно [13], и поэтому все попытки осуществить реакцию

и энтропии активации в этой области значений pH указывают на единообразный механизм превращения. Очевидно, что замещение оксониевой группы протонированного бензилового спирта протекает по механизму S_N2 , предполагающему образование переходного состояния с участием обоих реагентов. Это подтверждается и контролируемым изменением концентраций реагента и субстрата, показывающим, что процесс описывается кинетическим уравнением для односторонней реакции второго порядка.

Уменьшение константы скорости реакции по сравнению с константой скорости сульфитирования этилгваяцилкарбинола на 1—2 порядка в пределах значений pH 8,25—2,05 указывает на вероятность пространственных затруднений, обусловленных присутствием арильных заместителей у реакционного центра и в β -положении. Подобное предположение было высказано еще в 50-х годах в связи с исследованием реакции сульфитирования и сульфидирования вератрилглицерин- β -гваяцилового эфира [11, 12].

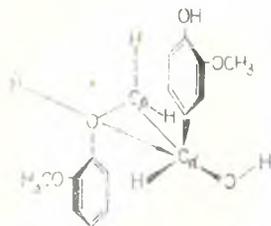


Рис. 3. Схема нуклеофильной атаки в реакции сульфитирования.

даже в жестких условиях (рН 8,25; 150° С; 4 ч) не дали положительных результатов. Концентрация сульфита на протяжении опыта оставалась неизменной, а вератрилгликоль-β-гваяциловый эфир (II) был возвращен из реакционной смеси количественно.

По этой причине нам удалось исследовать кинетику сульфитирования соединения II только в кислой среде (см. таблицу).

Близкие значения энтальпии и энтропии активации для гваяцилгликоль-β-гваяцилового эфира (I) и вератрилгликоль-β-гваяцилового эфира (II) позволяют говорить об однотипности переходных состояний в случае реакции в кислой среде.

Если принять, что в рассматриваемой системе принцип линейности свободной энергии справедлив, можно использовать уравнение Гаммета и рассчитать реакционную константу ρ для реакции сульфитирования в водно-диоксановом растворе. С использованием табличных σ⁺-констант, учитывающих сопряжение заместителя с электронодефицитным реакционным центром, путем несложных расчетов была найдена величина ρ = -2,16. Знак и абсолютная величина ρ характерны для реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения [14].

МЕТОДИКА

Синтезы. Модельные соединения I и II синтезированы и очищены по методике Гирера и Норен [15] и Адлера [16].

Сульфитные варки. Варочную смесь приготавливали, сливая предварительно подогретые диоксановый раствор модели и раствор сульфита натрия в буферном растворе. Смесь заливали в ампулы, которые быстро запаивали и термостатировали.

Буферные системы (рН 1—3 — гликолевая, рН 4—6 — уксусноацетатная, рН 7—9 — боратная) приготавливали по [17]. Так как диоксан сдвигает рН в область высоких значений, замер производили непосредственно перед началом эксперимента. Ионная сила всех растворов составляла 0,25.

Анализы. Через определенные промежутки времени извлекали ампулу, охлаждали проточной водой при энергичном встряхивании. Содержимое ампулы анализировали на содержание сульфита [18] и модельного соединения. Концентрацию соединения I определяли колориметрически [4, 19]. 1 мл варочной смеси разводили в 200-мл мерной колбочке добавлением 50 мл дистиллированной воды и 10 мл буферной смеси рН 3,1. Производили продувку азотом в течение 20—30 мин, после чего объем жидкости в колбочке доводили до метки. Для анализа отбирали 2 мл этого раствора, к нему добавляли по 2 мл 0,05 н. раствора NaOH и 0,0015 М спиртового раствора хинонмонохлоримида. Замеры на ФЭК-56 производили через 1 ч. Концентрацию соединения I находили по калибровочной кривой, построенной заранее.

Так как соединение II не дает цветной реакции с хинонмонохлоримидом, варочный щелок анализировали только на содержание сульфита.

Кинетические расчеты. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению для необратимой реакции второго порядка [20]. В случае вератровой модели изменение ее концентрации считали адекватным изменению концентрации сульфита. Энергию активации находили графически, используя уравнение Аррениуса. Энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга [21, 22].

ВЫВОДЫ

1. При исследовании реакции взаимодействия гваяцилгликоль-β-гваяцилового эфира (I) и вератрилгликоль-β-гваяцилового эфира (II) с сульфитом натрия в водно-диоксановом растворе подтверждено, что основным направлением реакции является образование сульфокислот (Ia и IIa).

2. Реакция протекает успешно для фенольного соединения I в пределах значений pH 2—9 и при температурах 90—110°С, тогда как соединение II с алкилированным фенольным гидроксидом сульфитируется только в кислой среде при температурах 100—120°С.

3. Найдено, что скорость сульфитирования соединения I значительно ниже скорости сульфитирования этилгваяцилкарбинола — модели, не содержащей арильный заместитель у S_{β} -атома. Этот факт объяснен пространственными затруднениями у реакционного центра.

4. На основании анализа экспериментальных данных для изученного интервала значений pH предлагается S_N2 -механизм реакции сульфитирования.

5. Найдено, что у гваяцилгликоль- β -гваяцилового эфира (I) при $\text{pH} > 8,5$ константа скорости снижается, как и у более простых моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gellerstedt G., Gierer J. The Reactions of Lignin during Neutral Sulphite Cooking. Part 1. The Behavior of β -Aryl-ether Structures. — «Acta chem. scand.», 1968, **22**, 8, 2510.
2. Gellerstedt G., Gierer J. The Reactions of Lignin during Acidic Sulphite Pulping. — «Svensk papperstidn.», 1971, **74**, 5, 117.
3. Gellerstedt G., Gierer J. The Reactions of Lignin during Neutral Sulphite Pulping. Part 3. The Mechanism of Formation of Styrene- β -sulphonic Acid Structures. — «Acta chem. scand.», 1970, **24**, 5, 1645.
4. Резников В. М., Якубовский С. Ф. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 11. Рига, 1972, 61.
5. Iönäs L., Lindberg B. The Reaction between Vanillyl Alcohol and Sulphite. — «Acta chem. scand.», 1961, **15**, 5, 1081.
6. Janson J., Sjöström E. Note Concerning the Sulphonation Rates of Vanillyl and Syringyl Alcohol. — «Acta chem. scand.», 1965, **19**, 2, 525.
7. Migita N., Mitsukawa R., Nakano J., Ichino M. Lignin X. — «J. Japan. Techn. Assoc. Pulp a. Paper Ind.», 1954, **8**, 1, 2. (Chem. Abstr., 1955, **49**, 1324 b).
8. Larsson S., Lindberg B. Hydrolysis of Vanillyl Methyl Ether. — «Acta chem. scand.», 1962, **16**, 7, 1757.
9. Lindgren B. O. Reactions of Thiosulphate with Vanillyl Alcohol. — «Acta chem. scand.», 1963, **17**, 3, 805.
10. Lindgren B. O. Nucleophilic Substitution in 3 -Methoxy-4-hydroxybenzyl Alcohol and 3,4-Dimethoxybenzyl Alcohol. — «Acta chem. scand.», 1963, **17**, 8, 2199.
11. Adler E., Lindgren B. O., Saeden U. The Beta-guajacyl Ether of Alpha-veratrylglycerol as Lignin Model. — «Svensk papperstidn.», 1952, **55**, 1, 245.
12. Gierer J., Alfredsson B. Über die Reactionen des Lignins bei der Sulfatkoehung. Der Einbau des Schwefels in das Lignin. — «Acta chem. scand.», 1957, **11**, 9, 1516.
13. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, 250.
14. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1966, 28.
15. Gierer J., Noren I. Über die Reactionen des Lignins bei der Sulfatkoehung. 2. Modellversuche zur Spaltung von Aryl-alkylätherbindungen durch Alkali. — «Acta chem. scand.», 1962, **16**, 7, 1713.
16. Adler E., Marton J. Carbonyl Groups in Lignin. 2. Catalytic Hydrogenation of Model Compounds Containing Aryl Carbinol, Aryl Carbinol Ether, Ethylene and Carbonyl Groups. — «Acta chem. scand.», 1961, **15**, 2, 357.
17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971, 231.
18. Шарло Г. Методы аналитической химии, ч. 2. М., 1969, 997.
19. Коренман И. М. Методы определения органических соединений. М., 1970, 81.
20. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969, 166.
21. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966, 52, 88.
22. Панченков Г. М., Лебедев В. И. Химическая кинетика и катализ. 1961, 120, 165.

Поступило 19/VII 1974 г.