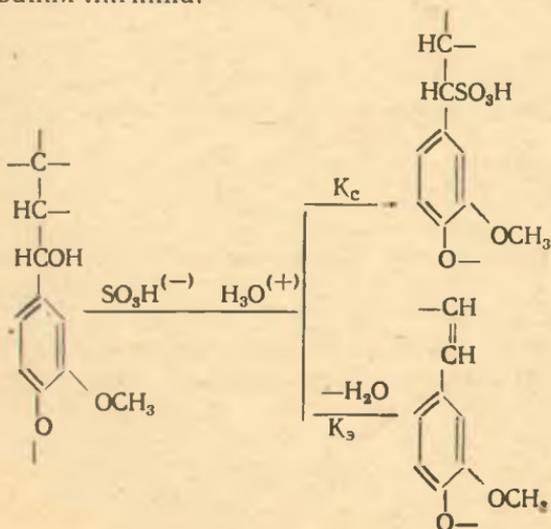


МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИТИРОВАНИЯ ЛИГНИНА

В работе [1] показано, что при обработке лигнина кислотами при температурах ниже 100 °С протекает реакция элиминирования, приводящая к образованию двойной связи в α - β -положении к ароматическому ядру фенолпропановой структурной единицы лигнина.

Поскольку при кислых бисульфитных варках сульфитирование лигнина осуществляется в кислой среде, очевидно, что реакции сульфитирования и элиминирования протекают параллельно, причем последняя — нежелательный побочный процесс. Это вытекает из того, что, с одной стороны, образование двойной связи является первой ступенью превращений, приводящих к конденсации лигнина, а с другой — элиминирующиеся бензил-спиртовые и бензил-эфирные группировки наиболее реакционно-способны и играют важную роль в реакции сульфитирования лигнина.



Представлялось интересным сопоставить скорости этих двух конкурирующих реакций с тем, чтобы найти оптимальные условия сульфитирования.

Ввиду значительной сложности превращений протолигнина при его сульфитировании первый этап кинетических исследований был выполнен на модельных соединениях.

В качестве объекта исследований для изучения реакции сульфитирования был выбран ванилиновый спирт, так как он является простейшей моделью основной структурной единицы лигнина и позволяет изучить кинетику сульфитирования, исключив параллельное течение реакции элиминирования. Моделью для изучения кинетики элиминирования служил этилгваяцилкарбинол. Эта простейшая модель позволяет в чистом виде проследить образование двойной связи в α - β -положении к ароматическому ядру.

Кинетика реакции элиминирования для лигниновых моделей, по-видимому, нами изучалась впервые, что касается сульфитирования, то в литературе имеются лишь три работы [2—4], посвященные изучению кинетики сульфитирования ванилинового спирта.

Полученные данные в этих работах очень разрозненны и противоречивы. Поэтому мы сочли необходимым еще раз исследовать кинетику сульфитирования этой модели в условиях, идентичных протеканию реакции элиминирования.

Кинетика обеих реакций изучалась в интервале рН 1,3—12,0. (Фактически кинетику сульфитирования ванилинового спирта удалось изучить начиная с рН 2,0, так как при более низком значении рН он конденсировался). Для сульфитирования использовался водный раствор ванилинового спирта концентрацией 0,085 М. Реакция проводилась в ультратермостате в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота. В ампулы были помещены растворы ванилинового спирта, сульфита натрия и буфера в весовом отношении 1 : 1 : 2. Ионная сила раствора во всех случаях была равной 0,75. Изменение концентрации сульфита натрия контролировалось иодометрически, ванилинового спирта — колориметрически по разработанной нами методике. Константа скорости сульфитирования рассчитывалась интегральным методом [5] по уравнению первого порядка как по ванилиновому спирту, так и по

сульфиту натрия *. Найденные константы скорости реакции сульфитирования и элиминирования при разных значениях рН показали, что скорость обеих реакций существенно зависит от рН среды. Характер этой зависимости (рис. 1) свидетельствует, что обе реакции носят каталитический характер и описываются уравнением общего кислотно-основного катализа [5]

$$K = K_0 + K_H + [H_3O^+] + K_{OH} \cdot [OH^-].$$

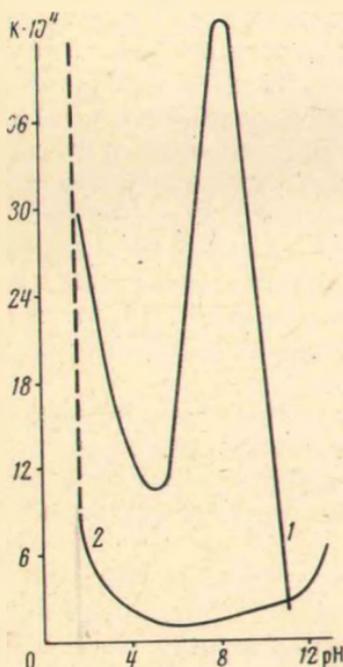


Рис. 1. Зависимость от рН константы скорости реакций сульфитирования и элиминирования:

1—реакции сульфитирования; 2—реакции элиминирования

Сопоставление констант скорости реакции сульфитирования и элиминирования показывает, что в интервале рН от 1,6 до 10,5 константа скорости

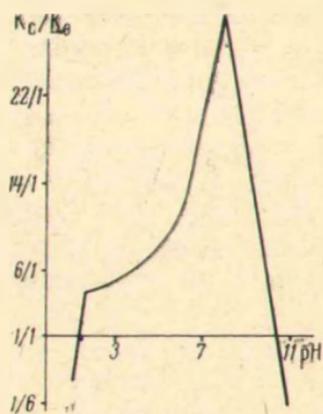


Рис. 2. Зависимость от рН отношения констант скорости реакций сульфитирования и элиминирования K_c/K_o

реакции сульфитирования выше константы скорости реакции элиминирования (см. рис. 1), причем минимум обеих

* Методику исследования кинетики элиминирования нужно смотреть в данном сборнике в статье В. М. Резников, Л. В. Чирич «К вопросу о механизме образования С—С связей при кислотной конденсации лигнина».

реакций приходится на рН 5,5. Максимум скорости сульфитирования достигается при рН 8,3, после чего скорость процесса резко падает. Это, вероятно, свидетельствует о коренном изменении механизма реакции при этом значении рН.

На рис. 2 представлена зависимость от рН отношения констант скорости сульфитирования и элиминирования. Хорошо видно, что при рН 8,0 лежит экстремальная точка, в которой $K_c/K_e = 30/1$. Ниже рН 1,6 и выше рН 10,5 реакция элиминирования обгоняет реакцию сульфитирования, и отношение их констант скоростей K_c/K_e при рН 1,3 равно 1/4, а при рН 11,0—1/6.

Таким образом, следует полагать, что обычно принятый при кислых бисульфитных варках режим с рН варочного раствора около 1,0 с точки зрения наибольшего благоприятствования сульфитирования не является оптимальным, так как предопределяет течение побочной реакции элиминирования, а вместе с ней и последующую конденсацию лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Резников, Т. В. Сухая, И. В. Сенько. «Химия древесины», № 2. Рига, 1968.
2. N. Migita, R. Mitskawa, J. Nakano and M. Ichino. J. Japan Tech. Assoc. Pulp Paper Ind. 8, 2, 1954; Chem. Abst. 49, 1324, 1955.
3. L. Ivnäs and B. Lindberg. Acta Chem. Scand. 15, 1961, 1081.
4. J. Janson, E. Sjöström. Acta Chem. Scand. 19, № 2, 1965, 525.
5. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., 1966.