

АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии древесины

На правах рукописи

Якубовский Сергей Федорович

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
В БЕНЗИЛОВОМ ПОЛОЖЕНИИ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ
ЛИГНИНА ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

05.21.03 Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Рига 1979

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте имени С.И.Кирова и Новополоцком политехническом институте.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Резников В.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Зарубин И.Я.,
кандидат химических наук
Тельшева Г.И.

Ведущее предприятие: Ленинградская лесотехническая
академия им. С.И.Кирова

Защита состоится " " _____ 1979г. в _____ часов
на заседании Специализированного совета К СИС,С9,О1 по присуж-
дению ученой степени кандидата наук в Институте химии древесины
Академии наук Латвийской ССР, г.Рига-6, ул. Академическая, 27,
конференцзал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " " _____ 1979 года.

Ученый секретарь

Специализированного совета,

к.т.н.

Лиелпетерис У.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

А к т у а л ь н о с т ь т е м ы. Получение целлюлозы — многотоннажный технологический процесс, занимающий значительное место в ряду важнейших промышленных производств народного хозяйства. Тем не менее, этот процесс до сих пор развивается главным образом на эмпирической основе, поскольку отсутствует достаточно надежная теория, раскрывающая химизм его основной стадии — стадии делигнификации древесины.

Из двух основных способов делигнификации теория сульфитной варки разработана более глубоко, однако и здесь имеется много неясных мест, что затрудняет создание физико-химической модели процесса. В частности, хотя сегодня очевидно, в ряду превращения лигнина при сульфитной варке важное значение имеет нуклеофильное замещение у бензильного углеродного атома гваяцилглицериновых структурных единиц.

Среди многих реакций, протекающих при сульфитной делигнификации, важнейшими являются $S_{\text{N}}2$ -сульфитирование и деструкция бензильных эфирных связей в открытой цепи. Первая обеспечивает придание лигнину гидрофильных свойств, вторая — фрагментацию макромолекулы. Зависимость механизма этих реакции от параметров процесса и строения фрагментов лигнина систематически почти не изучалась.

Большинство описанных в литературе механизмов реакций сульфитирования и гидролиза у $S_{\text{N}}2$ -атома основывается на единичных данных, и поэтому имеющиеся сведения носят противоречивый характер, что создает немалые затруднения на пути к созданию общей концепции превращения лигнина при сульфитной варке.

Ц е л ь р а б о т ы. Изучить кинетику реакций нуклеофильного замещения у $S_{\text{N}}2$ -атома в широком интервале pH, варьируя характер заместителей у реакционного центра с тем, чтобы выявить зависимость механизма реакции от концентрации водородных ионов и строения фрагмента лигнина. Определить лимитирующую стадию реакции сульфитирования п-оксибензильных алкиловых и ариловых эфирных группировок лигнина.

Н а у ч н а я н о в и з н а. Впервые получены систематические экспериментальные данные, на основе которых раскрыта зависимость от pH среды механизма $S_{\text{N}}2$ -замещения в бензильном положении п-оксибензильных спиртов и их эфиров. Впервые экспериментально определена лимитирующая стадия реакции сульфитирования п-оксибензильных алкиловых и ариловых эфиров. Получены количественные данные, позволяющие оценить влияние природы и числа заместителей в ароматическом

кольце на скорость нуклеофильного замещения у C_{sp^3} -атома.

Практическая ценность. Полученные в диссертации экспериментальные данные, раскрывающие зависимость от pH среды механизма S_N -замещения в бензильном положении п-оксибензильных спиртов и эфиров, а равно сведения о лимитирующей стадии реакции сульфитирования п-оксибензильных эфиров в кислой и щелочной среде, являются вкладом в общую теорию сульфитной делигнификации древесины. Эти данные необходимы для создания физико-химической модели процесса сульфитной делигнификации, а также могут быть использованы при разработке новых и совершенствовании существующих технологических режимов сульфитной варки.

Апробация работ. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 5-й Всесоюзной конференции по химии лигнина (г.Рига, 1971г.), первом Белорусском республиканском совещании по органической химии и технологии органического синтеза (г.Минск, 1968г.), конференции молодых ученых-химиков БССР и Прибалтийских республик (г.Минск, 1972г., 1978г.), научно-технических конференциях БИИ им. С.М.Кирова и Новополоцкого политехнического института.

Публикации. По результатам выполненного исследования опубликовано 8 статей.

Структура работ. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии, содержащей 181 название. Объем работы 124 страницы, таблиц 14, рисунков 14.

В главе I на обширном литературном материале показана высокая реакционная способность C_{sp^3} -атома фенилпропановых структурных единиц лигнина и рассмотрены имеющиеся данные о влиянии pH реакционной среды и природы заместителей у реакционного центра на скорость реакций сульфитирования и гидролиза в условиях сульфитного варочного процесса. Обобщены и подробно обсуждаются имеющиеся в литературе сведения по кинетике реакций нуклеофильного замещения у C_{sp^3} -атома и показаны причины существующих противоречивых мнений относительно механизма S_N -замещения у бензильного углеродного атома.

Экспериментальная часть работы включает три главы, содержание которых изложено ниже.

I. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У C_{sp^3} -АТОМА ПРОИЗВОДНЫХ П-ОКСИФЕНИЛПРОПАНА

В качестве объектов исследования были использованы пятнадцать

модельных соединений: 4-окси-3-метоксифенил-метанол (I); 3,4-диметоксифенил-метанол (II); I-(4-оксифенил)-пропанол-I (III); I-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-I (IV); I-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-I (V); I-(4-метоксифенил)-пропанол-I (VI); I-(3,4-диметоксифенил)-пропанол-I (VII); I-(3,4,5-триметоксифенил)-пропанол-I (VIII); метиловые эфиры 4-окси-3-метоксифенил-метанола (IX) и 3,4-диметоксифенил-метанола (X); фенил-(2'-метоксифенокси)-метан (XI); 4-метоксифенил-(1'-метоксифенокси)-метан (XII); 3,4-диметоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан (XIII); 3,4,5-триметоксифенил-(2'-метоксифенокси)-метан (XIV); метиловый эфир I-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-I (XV).

Изучен интервал pH 2,0-12,5, т.е. охвачена практически вся область pH, отвечающая современным технологическим режимам сульфитной варки.*

1.1. Влияние pH реакционной среды на кинетику нуклеофильного замещения в бензильном положении

Наряду с нуклеофильным замещением в бензильном положении обычно протекают конкурирующие реакции, такие, как элиминирование и конденсация. Для того, чтобы свести их к минимуму, кинетика сульфитирования и гидролиза исследовалась при температуре ниже 100°C и прослеживалась на глубину не более 50% превращения.

В табл. I приведены эффективные кинетические параметры сульфитирования ванилинового спирта (I), рассчитанные для реакции первого порядка при различных значениях pH и 70°C.

Таблица I
Кинетические параметры реакции сульфитирования
ванилинового спирта ($t=70^{\circ}\text{C}$)

pH	$k \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	ΔH^{eff} ккал/моль	$-\Delta S^{eff}$ з.е.	pH	$k \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	ΔH^{eff} ккал/моль	$-\Delta S^{eff}$ з.е.
2,00	2,79	17,62	27,10	6,20	1,92	18,42	25,50
2,80	2,10	17,32	28,40	6,85	2,78	18,90	23,30
4,10	1,19	18,62	25,80	7,60	4,30	19,42	21,40
5,15	1,01	17,72	26,90	10,00	2,11	19,32	22,60
5,90	1,32	17,42	29,10	10,50	1,32	19,72	22,35

Как видно из табл. I и рис. I, обнаруживается довольно сложный

* Ниже pH 2,0 исследовать кинетику реакции сульфитирования и гидролиза не удалось, т.к. в сильноокислой среде протекают нежелательные побочные реакции: элиминирования, конденсации.

характер зависимости константы скорости реакции от pH. В интервале 2,0-5,0 скорость реакции неуклонно уменьшается, достигает минимума в области pH 5,0, а затем происходит резкое увеличение скорости процесса с достижением максимума при pH, близком 8,0. После этого скорость реакции снова начинает падать, и, наконец, при pH 11,0 происходит стабилизация скорости процесса. В то же время энтальпия активации реакции во всем изученном интервале pH остается практически постоянной; энтропия активации также изменяется незначительно и имеет довольно высокое отрицательное значение.

Аналогичный характер зависимости кинетических параметров реакции сульфитирования ванилинового спирта (I) от pH был обнаружен и при использовании кинетических данных, рассчитанных по уравнению реакции второго порядка.

В табл.2 приведены значения кинетических параметров реакции гидролиза бензиловых эфиров IX, XII, XV. При этом нужно отметить, что кинетику реакции гидролиза гваяцилового эфира вератрового спирта (XIII) удалось исследовать до pH=5,15, т.к. при более высоких значениях pH гидролиз эфирной связи экспериментально не был обнаружен.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции гидролиза
бензиловых эфиров ($t=70^{\circ}\text{C}$)

pH	$k \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	ΔH^{\ddagger} ккал/моль	$-\Delta S^{\ddagger}$ э.е.	pH	$k \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	ΔH^{\ddagger} ккал/моль	$-\Delta S^{\ddagger}$ э.е.
<u>Метилловый эфир ванилинового спирта</u>							
2,00	16,40	25,32	1,09	7,50	1,605	20,62	21,50
2,60	10,90	23,22	7,95	8,50	0,90	21,37	18,35
3,90	0,805	21,12	13,80	9,55	0,735	21,17	19,35
5,20	0,64	18,42	25,60	10,00	0,66	21,27	18,65
6,85	0,93	19,42	23,70	10,85	0,61	21,47	18,05
<u>Гваяциловый эфир вератрового спирта</u>							
2,00	118,80	22,32	5,76	3,97	2,10	18,02	26,40
2,60	17,80	21,62	11,80	4,30	0,80	17,42	30,10
3,30	10,80	19,62	18,60	5,15	0,35	15,32	37,60
<u>Метилловый эфир этилгваяцилкарбинола</u>							
2,90	236,00	22,67	3,56	4,25	11,30	20,72	15,10
3,25	97,40	21,82	7,90	5,30	4,60	16,62	29,00
3,80	24,40	21,32	12,00	6,40	3,92	16,37	30,10

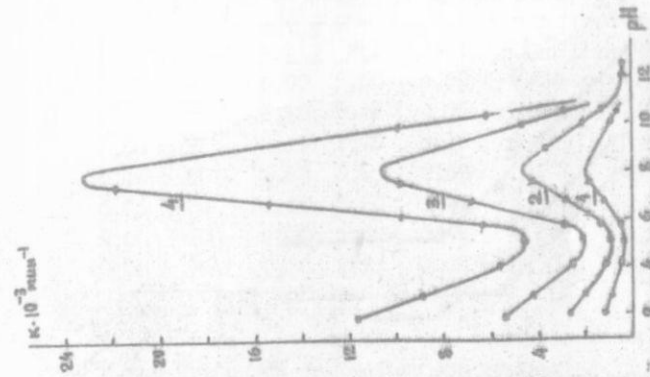


Рис.1. Зависимость от pH и температуры константы скорости сульфирования ванилинового спирта (I): 1-60°C; 2-70°C; 3-80°C; 4-90°C.

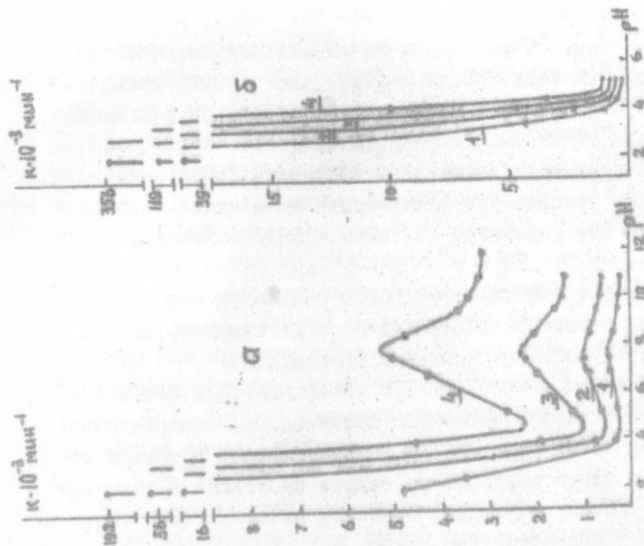


Рис.2. Зависимость от pH и температур константы скорости гидролиза метилового эфира ванилинового спирта (IX) и гваялилового эфира вератрового спирта (XII) (б): 1-60°C; 2-70°C; 3-80°C; 4-90°C.

При рассмотрении кривых, приведенных на рис.2а, видно, что они имеют характер, идентичный зависимости $k=f(\text{pH})$ для реакции сульфитирования ванилинового спирта (I). Подобная зависимость была найдена и для метилового эфира этилгваяцилкарбинола (XV).

В то же время значения энтальпии и энтропии активации реакции гидролиза в отличие от реакции сульфитирования изменяются в довольно широком интервале, что указывает на значительное влияние pH среды на механизмы процесса.

Подобный характер зависимости от pH среды константы скорости реакции сульфитирования *p*-оксибензиловых спиртов и гидролиза их эфиров не описан в литературе и получен нами впервые.

Ход кривых, приведенных на рис.1 и 2, в интервале pH 2,0-8,0 типичен для гомогенного кислотно-основного катализа, и, следовательно, отсутствие восходящей ветви у кривых на рис.2б говорит о том, что гидролиз гваяцилового эфира вератрового спирта протекает в условиях только кислотного катализа. Очевидно, основной катализ здесь блокирован метилированием фенольного гидроксила.

Для того, чтобы выяснить тип кислотно-основного катализа, экспериментальные значения констант скорости реакции гидролиза представлены на рис.3 в виде диаграммы Скрабала.

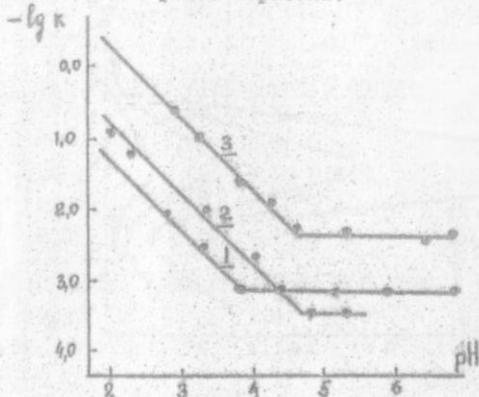


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от pH реакции гидролиза в виде диаграммы Скрабала ($t=70^\circ\text{C}$): 1- метиловый эфир ванилинового спирта; 2- гваяциловый эфир вератрового спирта; 3- метиловый эфир этилгваяцилкарбинола.

На рис.3 видно, что для метилового эфира ванилинового спирта (IX) специфический кислотный катализ проявляется в области pH 2,0-4,0, для гваяцилового эфира вератрового спирта (XIII) - в диапазоне pH 2,0-4,5, а для метилового эфира этилгваяцилкарбинола (XV) - при pH 2,0-4,7.

Для реакции сульфитирования ванилинового спирта и других исследованных бензиловых спиртов специфический кислотный катализ не был установлен. По-видимому, он реализуется при значениях pH < 2,0, что, например, было установлено Резниковым и Чирич при изучении реакции β -алкилирования бензиловой спиртовой группы.

Специфический основной катализ реакции сульфитирования и гидролиза в изученной области pH обнаружен не был.

Учитывая крайнюю противоречивость литературных данных относительно порядка реакции, нами экспериментально определена зависимость величины константы скорости сульфитирования от начальных концентраций компонентов (табл.3).

Таблица 3

Значения констант скорости реакции сульфитирования ванилинового спирта при различных соотношениях концентраций субстрата и реагента

pH	t, °C	Соотношение Na_2SO_3 : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$						$k \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
		4:1	2:1	1:1	1:2	1:4	1:8	
2,60	80	6,90	5,60	4,50	9,20	17,50	-	
2,70	80	6,10	5,15	4,30	8,50	17,00	-	
3,60	70	2,17	1,70	1,45	2,97	5,40	12,00	
4,10	80	3,62	3,05	2,55	-	10,50	-	
6,85	70	11,00	5,50	2,78	5,30	12,00	-	
9,00	70	8,30	5,60	3,71	6,20 [*]	14,50	-	
10,00	70	2,30	2,23	2,11	4,30	8,20	-	

*Отношение равно 1:1,7.

Данные табл.3 показывают, что при всех исследованных значениях pH константа скорости реакции увеличивается пропорционально изменению содержания ванилинового спирта в реакционной смеси. Для сульфита натрия пропорциональное увеличение константы скорости наблюдается только при pH 6,85, а в кислой и щелочной среде эта закономерность не прослеживается. При pH 10,0 изменение исходной молярной доли реагента в смеси вообще не оказывает влияния на константу скорости реакции.

Приведенные данные говорят о том, что как в кислой, так и в щелочной среде реакция сульфитирования бензиловых спиртов по субстрату имеет первый порядок, а по реагенту, в зависимости от pH, может изменяться от нулевого до первого порядка. Эти результаты находятся в согласии с данными Влиашберга и Розенбергера, которые ранее отмечали зависимость скорости сульфитирования лигнина при бисульфитной варке от концентрации бисульфита.

Вместе с тем, учитывая противоречивость литературных данных о порядке реакции сульфитирования модельных соединений, нами для трех ветвей зависимости $k=f(\text{pH})$ для ванилинового спирта (I) различными методами экспериментально определен общий порядок реакции и порядок реакции по каждому из компонентов (табл.4).

Таблица 4

Порядок реакции сульфитирования ванилинового спирта

Интервал pH	Порядок реакции		
	по сульфиту	по ванилиновому спирту	общий
2,0-5,0	0,2-0,5	1,0	1,2-1,5
6,0-8,0	1,0	1,0	2,0
8,5-10,0	0,6-0,8	1,0	1,6-1,2
10,5	0,0	1,0	1,0

1.2. Зависимость кинетики S_N -замещения в бензиловом положении от природы заместителей у реакционного центра

Влияние характера и числа заместителей в ароматическом кольце.

С целью изучения влияния природы и числа заместителей в ароматическом кольце на скорость нуклеофильного замещения у C_{α} -атома нами в идентичных условиях исследована кинетика сульфитирования шести бензиловых спиртов III-VIII и гидролиза четырех эфиров XI-XIV (табл.5):

Построение корреляционной диаграммы (рис.4) позволило впервые определить константу скорости реакции сульфитирования I-фенилпропанола-I. Оказалось, что при переходе от бензилового спирта к п-оксибензиловому, скорость реакции возрастает в $6 \cdot 10^4$ раз. Введение одной и двух метоксильных групп в м-положение ароматического кольца п-оксибензилового спирта последовательно снижает константу скорости в 1,5 и 2,2 раза.

Аналогичная зависимость наблюдается и для реакции гидролиза бензиловых эфиров.

Влияние заместителей в м- и п-положении на константу скорости реакции сульфитирования бензиловых спиртов и гидролиза бензиловых эфиров (рН 2,0, $t = 70^{\circ}\text{C}$)

№ соединения	Соединение	$k \cdot 10^3$ мин ⁻¹	σ^+
III	1-(4-оксифенил)-пропанол-I	18,00	0,920
IV	1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-I	12,30	0,873
V	1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-I	8,30	0,826
VI	1-(4-метоксифенил)-пропанол-I	4,38	0,778
VII	1-(3,4-диметоксифенил)-пропанол-I	1,82	0,731
VIII	1-(3,4,5-триметоксифенил)-пропанол-I	1,15	0,684
	1-фенил-пропанол-I	0,00029 ^н	0,000
XI	фенил-(2 ^L -метоксифенокси)-метан	0,0723	0,000
XII	4-метоксифенил-(2 ^L -метоксифенокси)-метан	191,00	0,778
XIII	3,4-диметоксифенил-(2 ^L -метоксифенокси)-метан	118,80	0,731
XIV	3,4,5-триметоксифенил-(2 ^L -метоксифенокси)-метан	73,40	0,684
	4-окси-3-метоксифенил-(2 ^L -метоксифенокси)-метан	511,70 ^н	0,873

к Получено расчетом.

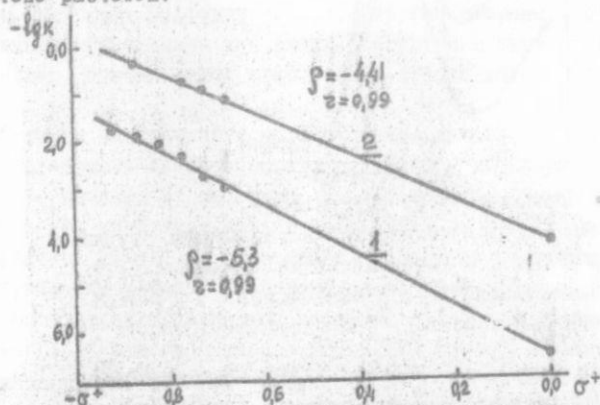


Рис. 4. Корреляция скоростей реакции сульфитирования замещенных бензиловых спиртов (1) и реакции гидролиза гваяциловых эфиров бензиловых спиртов (2) (рН 2,0, $t = 70^{\circ}\text{C}$)

В то же время установлено, что эффект метоксилирования ароматического кольца в условиях кислотно-основного катализа зависит от рН среды. Это хорошо видно из рис. 5, где представлена зависимость $k = f(\text{pH})$, найденная для реакции сульфитирования бензиловых спиртов III, IV, V.

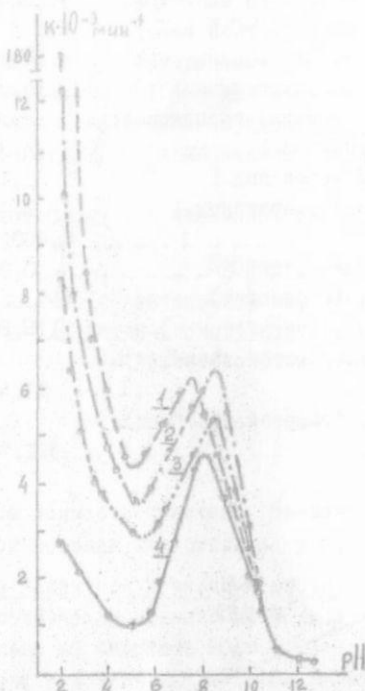


Рис. 5. Зависимость от рН константы скорости реакции сульфитирования *m*-замещенных бензиловых спиртов ($t = 70^{\circ}\text{C}$): 1 — I-(4-оксифенил)-пропанол-I; 2 — I-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-I; 3 — I-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-I; 4 — ванилиновый спирт

Общий характер кривых зависимости $k = f(\text{pH})$ подобен зависимости, найденной для ванилинового спирта, однако, в кислой области и вплоть до pH 8,0, отчетливо проявляется уменьшение константы скорости реакции с введением в *m*-положение ароматического кольца одной и двух метоксильных групп. В то же время, при более высоких значениях pH

оказывается, что с наименьшей скоростью реагирует I-(4-оксифенил)-пропанол-I (III). Около pH 10,5 константы скорости сульфитирования всех трех спиртов становятся одинаковыми. Это аномальное поведение соединений III-V в области pH 8,5, по-видимому, связано с изменением механизма превращения, а вместе с тем и лимитирующей стадии реакции, которая в щелочной среде (при pH 10,5), вероятно, не зависит от строения субстрата.

Хорошо известен тормозящий эффект алкилирования фенольной гидроксильной группы в п-положении к реакционному центру, но несомненный интерес представляет возможность количественно оценить это явление. При pH 2,0 и 80°C константы скорости реакции сульфитирования ванилинового (I) и вератрового (II) спиртов соответственно равны: $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а реакции гидролиза при pH 2,0 и 70°C - $16,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $3,86 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Следовательно, алкилирование фенольного гидроксильного привело к снижению скорости почти в четыре раза. Если данные графика 3 табл. 5 представить как отношение $k_{\text{OH}}/k_{\text{OCH}_3}$ попарно для соединений III и VI, IV и VII, V и VIII, то видно, что константы скорости соответственно уменьшаются в 4,1; 6,8 и 7,2 раза. Отсюда следует, что эффект алкилирования фенольного гидроксильного в п-положении к реакционному центру тем выше, чем в большей степени метоксилировано ароматическое кольцо.

Влияние алифатического радикала боковой цепи. Алифатический радикал, связанный с C_{α} -атомом, обладая положительным индукционным эффектом, ускоряет S_N -замещение, а с другой стороны, создавая пространственные препятствия для атаки реагентом с тыла, может тормозить реакцию, причем, этот стерический эффект может быть весьма велик.

В настоящем исследовании мы стремились выявить только электронное взаимодействие алифатического радикала с реакционным центром и оценить его влияние на механизм S_N -замещения у C_{α} -атома.* Поэтому сопоставлялась кинетика реакции соединений, не содержащих алифатический радикал (I и IX) и обладающих простейшим заместителем (IV и XV), стерическим эффектом которого можно пренебречь.

При сопоставлении данных по кинетике сульфитирования ванилинового спирта (I) и этилгваяцилкарбинола (IV) (рис. 5, кривые 2, 4) хорошо видно, что алифатический радикал у C_{α} -атома вызывает значительное увеличение скорости процесса. В то же время кривые зависи-

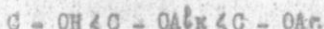
* Стерический эффект алкильного радикала был в дальнейшем изучен Резниковым и Пасечник.

мости к $-f(\text{pH})$ у обоих соединений имеет аналогичный характер, а это значит, что в избранных реакционных условиях, алкильный радикал не оказывает заметного влияния на механизм реакции сульфитирования.

Между тем у бензиловых эфиров с появлением при реакционном центре алифатического радикала не только увеличивается скорость реакции гидролиза, но и хорошо просматривается его влияние на механизм замещения. Общий характер функциональной зависимости к $-f(\text{pH})$ для гидролиза эфиров IX и XV идентичен, но в этом случае наблюдается смещение кривых зависимости к $-f(\text{pH})$ метилового эфира этилгваяцилкарбинола в зону более высоких значений pH, а, как следует из рис. 3, 3, это приводит к смещению зоны специфического кислотного катализа в том же направлении. Вместе с тем, сравнение энтропий активации реакции сульфитирования ванилинового спирта (I) и гидролиза его метилового эфира (IX) показывает, что в области специфического кислотного катализа у последней реакции, вероятно, происходит преобразование $\text{S}_\text{N}2$ -механизма в $\text{S}_\text{N}1$. Об этом говорит изменение энтропии активации, которая, начиная с pH 3,9, быстро уменьшается, приближаясь к нулю при pH 2,0.

Влияние уходящей группы. Для оценки влияния на скорость и механизм S_N -замещения уходящей группы мы сопоставляем при pH 2,0 и 70°C константы скорости реакций сульфитирования ванилинового спирта (I) ($k=2,79 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) и гидролиза его метилового (IX) ($k=16,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) и гваяцилового ($k=511,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) эфиров. Оказалось, что замещение гидроксильной группы при сульфитировании в этих условиях в шесть раз происходит медленней алкоксильной и в 180 раз — ароксильной групп. Гидролиз ароксильной группы протекает в 30 раз быстрее, чем алкоксильной.

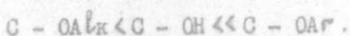
Таким образом, для реакций в кислой среде можно построить ряд, характеризующий относительную прочность $\text{A}-\text{O}-\text{O}$ -связи:



Параллельно, указанному выше ряду, происходит и смещение области специфического кислотного катализа к более высоким значениям pH, т. е. при меньшей концентрации водородных ионов реализуется $\text{S}_\text{N}1$ -механизм.

В нейтральной и слабощелочной среде ($\text{pH} < 11,0$) константа скорости сульфитирования ванилинового спирта (I) выше констант скорости сульфитирования (см. табл. 6) и гидролиза его метилового эфира (IX). Кроме того, из литературных данных известна высокая реакционная способность гваяциловых бензиловых эфиров. Поэтому для этой области

pH ориентировочно можно построить следующий ряд:



2. МЕХАНИЗМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У БЕНЗИЛОВОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА ПРОИЗВОДНЫХ П-ОКСИДЕНИПРОПАНА

Превращения бензиловых спиртов п-оксифенилпропанового ряда исследовались главным образом в связи с изучением химизма технологических процессов получения целлюлозы. Поэтому в основном изучались реакции сульфитирования спиртов, сульфитирования и гидролиза их алкиловых и ариловых эфиров. Однако единая точка зрения на механизм превращения у C_{β} -атома в зависимости от pH среды до сих пор отсутствует. Если для реакций в щелочной среде приведены серьезные доказательства образования хинонметида (Микше и Йоганссон), то для кислот и нейтральной сред. известные в литературе суждения противоречивы, и дать ответ на многие вопросы, связанные с механизмом процесса, весьма затруднительно.

Ниже, на основании анализа результатов настоящего исследования, всесторонне обсуждается механизм замещения у C_{β} -атома.

2.1. Изменение механизма S_N -замещения у C_{β} -атома в зависимости от pH реакционной среды

Исследование в широком интервале pH кинетики сульфитирования бензиловых спиртов I, III-V и гидролиза эфиров IX, XV убедительно показывает, что эти реакции протекают в условиях гомогенного кислотно-основного катализа, а у их аналогов II, VI-VIII и X-XIV, содержащих алкилированный фенольный гидроксил, в условиях только кислотного катализа.

Корреляционные зависимости, приведенные на рис.4, можно считать однозначным свидетельством тому, что независимо от того, алкилирован или нет фенольный гидроксил, в кислой среде реакции сульфитирования и гидролиза бензиловых спиртов и эфиров являются типичными реакциями нуклеофильного замещения. Постоянство вычисления энthalпии в интервале pH 2,0-10,5 позволяет это утверждение распространить и на реакции, протекающие в щелочной среде.

Что касается механизма S_N -замещения, то наличие двух экстремальных точек на кривых зависимости $\lg k_f(pH)$ (рис.1,2,5) говорит о том, что он изменяется с изменением в реакционной среде концентрации водородных ионов.

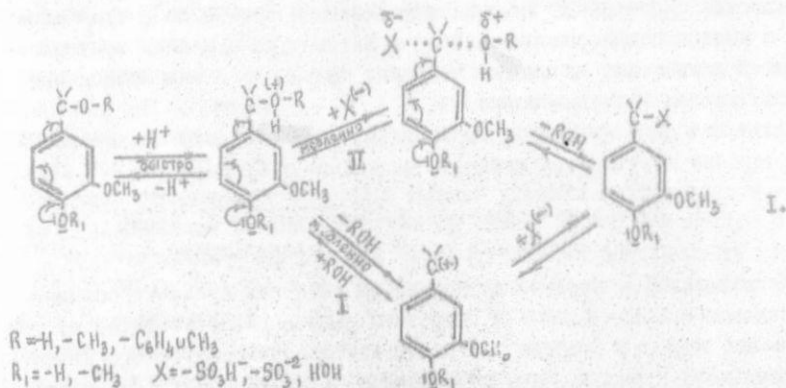
В кислой среде происходит протонизация атома кислорода спиртовой

или эфирной группы с образованием оксониевой соли. В этом ионе связь между углеродом и кислородом настолько поляризована, что возможен мономолекулярный распад с образованием карбоний-иона.

С другой стороны, если даже и не происходит разрыва $C-O$ -связи, C_{α} -атом в протонированной молекуле приобретает достаточно высокий положительный заряд и поэтому становится активным центром нуклеофильной атаки по S_N2 -механизму.

Уходящей группой в зависимости от характера заместителя у C_{α} -атома является бедная энергией молекула воды, спирта или фенола.

Таким образом, в кислой среде возможно образование двух активных кинетических частиц: оксониевой соли и иона карбония, а в зависимости от концентрации водородных ионов и строения субстрата реакция может осуществляться как по S_N1 -, так и S_N2 -механизму (схема I).



Исходя из общих положений, известных для S_N1 -замещения у насыщенного углеродного атома, обычно полагают, что в бензильном положении предпочтительнее первое направление. Между тем, полученные нами данные показывают, что порядок реакции сульфитирования ванillinового спирта (I) в интервале pH 2,0-6,0 изменяется от 1,2 до 2,0.

Эти данные указывают на то, что в этом диапазоне pH реакция идет по смешанному механизму, причем в основном с предпочтительным вкладом механизма S_N2 .

Помимо порядка реакции, как известно, в качестве критерия молекулярности, а вместе с тем и механизма процесса, может служить энтропия активации, которая для мономолекулярных реакций замещения имеет значение, близкое к нулю или положительное, а в случае реакций бимолекулярного замещения принимает довольно высокое отрицательное

значение (Лонг).

Дробный порядок реакции при отрицательном, относительно постоянном, значении энтропии активации для реакции сульфитирования ванилинового спирта (I) подтверждает преимущественное протекание процесса по S_N2 -механизму. Если экстраполировать порядок реакции к значениям pH менее 2,0, то для ванилинового спирта (I), вероятно, карбоний-ионный механизм в чистом виде реализуется в сильнокислой среде.

В то же время, энтропия активации реакции гидролиза бензиловых эфиров скачкообразно изменяется в области pH 5,0-4,0 и при дальнейшем увеличении концентрации водородных ионов продолжает уменьшаться, приближаясь к нулю при pH около 2,0.

Если эти данные соотносить с изменением порядка реакции, то их можно рассматривать как весьма убедительное свидетельство тому, что S_N1 -механизм реализуется для каждой реакции и каждого соединения при строго определенном значении pH.

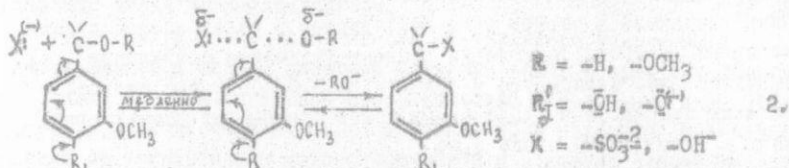
При реакции в кислой среде алкилирование фенольного гидроксильной группы снижает скорость реакции S_N -замещения у C_{60} -атома, что обусловлено меньшей электронодонорной способностью метоксильной группы. При этом хорошая корреляция констант скоростей при помощи уравнения Гаммета для соединений со свободным и алкилированным фенольным гидроксильной группой говорит об их идентичном механизме превращения в принятых реакционных условиях. Близкие значения $\rho = -4,03$; $-4,43$ и $-4,41$ для реакции сульфитирования ванилинового (I) и вератрового (II) спиртов и гидролиза их метиловых (IX, X) и гваячиловых (XIII) эфиров говорит об аналогичном характере S_N -замещения у C_{60} -атома.

Значительное по величине отрицательное значение константы как для реакции сульфитирования, так и для реакции гидролиза подтверждает полярность переходного состояния при низких значениях pH, или, что тоже, говорит о наложении механизмов S_N2 и S_N1 .

В нейтральной и щелочной среде протонизация атома кислорода бензилспиртовой и бензилэфирной групп становится невозможной, и, следовательно, нуклеофильное замещение предполагает непосредственное вытеснение нуклеофилом богатых энергией гидроксид- и алкокси-анионов, что термодинамически невыгодно. Однако, у *p*-оксибензиловых спиртов и их эфиров разрыв μ -C-O-связи значительно облегчен благодаря +E-эффекту фенольного гидроксильной группы. Этот эффект усиливается в щелочной среде при переходе фенольной формы молекулы в фенолятную, а скорость реагирования фенолятной формы с нуклеофилом много выше, чем фенольной, и поэтому при pH 6,0-8,0 параллельно увеличению pH скорость реак-

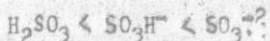
ции растёт. В этом, собственно, суть основного катализа и причина образования второй восходящей ветви кривых, приведенных на рис. I, 2, 5.

Второй порядок реакции и довольно большие отрицательные значения энтропии активации для реакции сульфитирования ванилинового спирта (I) и реакции гидролиза его метилового эфира (IX) свидетельствуют в пользу синхронного S_N2 -механизма в области значений pH 6,0-8,0.



Отмечая ускорение реакции вследствие основного катализа при S_N -замещении в щелочной среде нельзя не учитывать то, что вместе с изменением pH реакционного раствора изменяется и природа самого нуклеофила.

Как известно, при сульфитировании роль нуклеофила выполняет как сама сернистая кислота, так и ее бисульфит- и сульфит-ионы, которые по активности можно расположить в ряд:



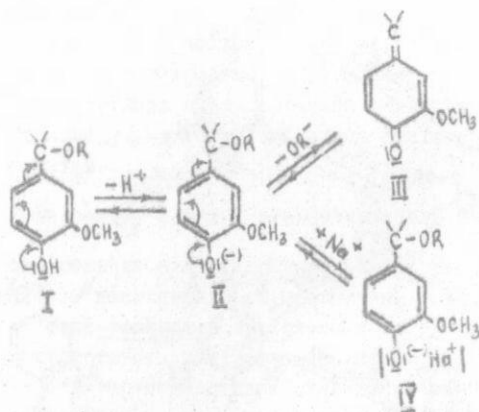
Концентрация сульфит-иона с ростом pH возрастает, поэтому в интервале pH 5,0-8,0 увеличение скорости реакции сульфитирования связано не только с ростом фенолятнс- формы п-оксидбензилового спирта, но и с повышением химической активности реагента.

При гидролизе бензидовых эфиров также нельзя не учитывать возрастание концентрации гидроксильных ионов, выступавших в роли нуклеофила, а нуклеофильность последних много выше, чем молекул воды.

При значениях pH > 8,0 имеет место снижение скорости и порядка реакции сульфитирования ванилинового (I) и других п-оксидбензиловых спиртов, а также реакции гидролиза метиловых эфиров.

Торможение реакции S_N -замещения при pH > 8,0 можно объяснить образованием тесной ионной пары, что снижает активность фенолятной формы субстрата. Уменьшение же порядка реакции, очевидно, связано с образованием в этих условиях также хинонметида, в пользу чего говорят приведенные выше экспериментальные факты.

Таким образом, вероятно, в области pH > 8,0 в растворе образуется сложная равновесная система различных форм субстрата (схема 3):



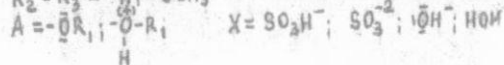
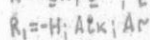
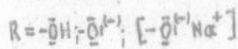
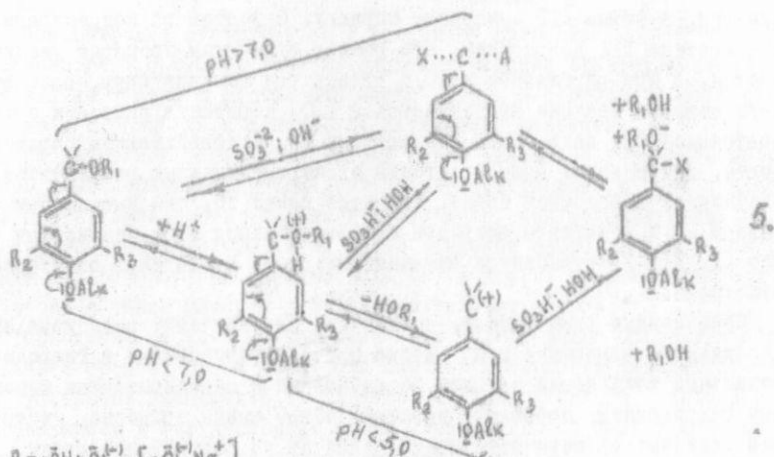
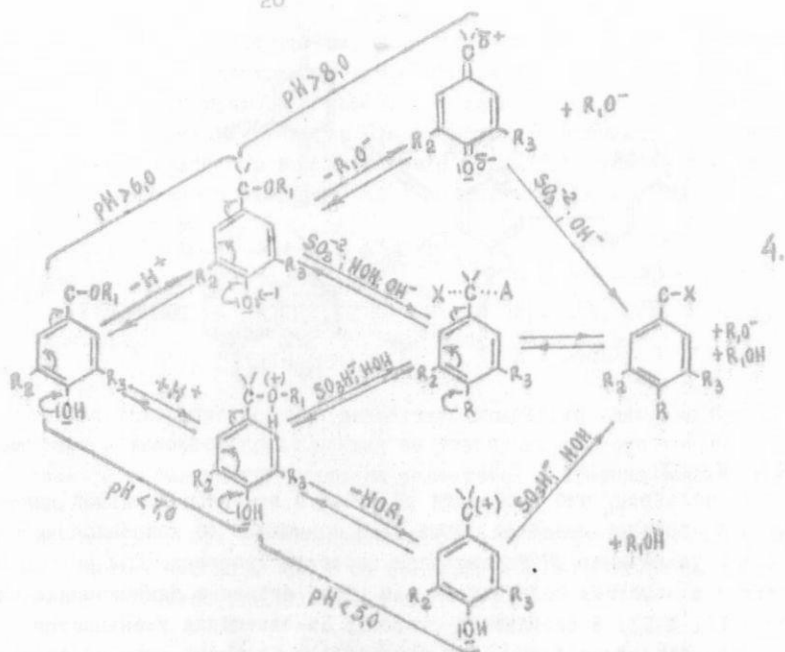
Э.

R = -H, -CH₃.

Мы полагаем, что в области pH 6,0-8,0 основной активной кинетической частицей является форма II, и повышение ее концентрации параллельно увеличению pH увеличивает скорость процесса. При pH > 8,0 появляются в заметных количествах две менее активные кинетические частицы III и IV. В результате скорость Sm-замещения уменьшается.

Взаимодействие формы IV с нуклеофилом отвечает второму порядку реакции, а формы III - первому порядку. С ростом pH концентрация хинонметида III возрастает, его роль в суммарном процессе увеличивается, а при pH, близком к 10,5, становится доминирующим, вследствие чего порядок реакции приближается к 1,0, константа скорости остается постоянной при дальнейшем возрастании pH. Подтверждением справедливости, приведенной выше трактовки экспериментальных результатов, полученных в щелочной среде, является также то, что именно при pH, равном 10,5, константы скорости сульфитирования всех бензиловых спиртов (I, III-IV) становятся одинаковыми, т.е. не зависят от строения субстрата.

Приведенные выше данные, полученные при изучении механизма нуклеофильного замещения у C₆-атома при сульфитировании и гидролизе модельных соединений лигнина со свободным и алкилированным фенольным гидроксильным, позволяют наметить общие схемы процесса, учитывающие зависимость механизма превращения от pH реакционной среды (схемы 4, 5).



Идентичность закономерностей, наблюдаемых при исследовании реакций сульфитирования и гидролиза, протекавших в бензильном положении, позволяет распространить предполагаемый механизм превращения на широкий круг реакций у α -углеродного атома фенилпропановых структурных единиц лигнина.

2.2. Конкуренция реакций сульфитирования и гидролиза

Конкуренция реакций сульфитирования и гидролиза неизбежна в процессах сульфитной делигнификации древесины. Сведения же о соотношении скоростей этих реакций в зависимости от pH среды в литературе практически отсутствуют. Между тем, они крайне необходимы для решения вопроса о лимитирующей стадии сульфитных варочных процессов.

Сопоставление данных, характеризующих зависимость от pH констант скорости реакций сульфитирования и гидролиза у C_6 -атома, показывает, что в интервале pH 3,8-11,0 скорость сульфитирования ванилинового спирта (I) выше скорости гидролиза его метилового эфира (IX), но при более низких значениях pH гидролиз обгоняет реакцию сульфитирования, причем тем в большей степени, чем выше концентрация водородных ионов.

Сравнение скоростей реакций сульфитирования этилгваяцилкарбинола (IV) и гидролиза его метилового эфира (IV) говорит о том, что в кислой среде (pH < 6,0) реакция гидролиза протекает с большей скоростью, а в щелочной, напротив, выше скорость сульфитирования.

Эти данные были подтверждены прямым экспериментом, результаты которого представлены в таблице 6.

Таблица 6

Зависимость от pH константы скорости реакций сульфитирования ванилинового спирта, сульфитирования и гидролиза его метилового эфира

pH	t °C	Ванилиновый спирт	Метильный эфир ванилинового спирта	
		$k_0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
2,00	70	2,79	16,40	3,02
2,80	80	4,29	24,00	4,87
7,15	90	18,25	4,65	5,20
7,25	80	7,60	2,15	2,55
10,60	90	5,50	3,30	3,47
11,00	80	1,30	1,35	1,29

Из таблицы следует, что в кислой среде (рН 2,0-3,0) реакция гидролиза бензилового эфира протекает со скоростью, в 5-6 раз большей, чем реакция сульфитирования, а константы скорости последней у ванилинового спирта (I) и его эфира (IX) практически одинаковы. Очевидно, при сульфитировании алкилбензилового эфира его гидролиз предшествует сульфитированию, и, значит, лимитирующей стадией процесса является сульфитирование образовавшегося в результате гидролиза спирта.

Константа скорости гидролиза гваяцилового эфира ванилинового спирта в кислой среде равна $511,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, т.е. в 30 раз выше константы гидролиза метилового эфира (IX). Следовательно, при сульфитировании арилбензиловых эфиров скорость процесса также лимитируется сульфитированием образовавшегося спирта.

При алкилировании фенольного гидроксидов скорость нуклеофильного замещения снижается; однако, характер конкуренции реакций сульфитирования и гидролиза сохраняется неизменным. Ниже приводятся данные для реакций, осуществленных при рН 2,0 и 80°C .

	$k_0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_T \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
Вератровый спирт	1,50	-
Метилловый эфир вератрового спирта	1,57	7,8
Гваяциловый эфир вератрового спирта	-	356,0

В нейтральной и щелочной средах вплоть до рН 10,6 сульфитирование и гидролиз метилового эфира ванилинового спирта (IX) протекает с одинаковой скоростью, но меньшей, чем сульфитирование ванилинового спирта (I). Таким образом, в интервале рН 7,15-10,6 деструкция бензиловой эфирной связи протекает как сульфитолиз, т.е. скорость процесса лимитируется реакцией сульфитирования, сопровождающейся вытеснением эфирной группировки.

При рН 11,0 и выше константы скорости сульфитирования спирта и эфира, а также гидролиза последнего, равны. Это следует рассматривать как еще одно доказательство протекания реакции через стадию образования хинонметидов.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РАСЧЕТЫ, СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Четвертая глава диссертации носит методический характер. В ней подробно изложены разработанные методики проведения реакций сульфитирования и гидролиза, которые обеспечили определение текущих концентраций компонентов простыми и доступными методами. Основным из

этих методов является разработанная методика количественного определения концентрации бензиловых спиртов со свободным фенольным гидроксилом: и гваякола по цветной реакции с хинонмоноклоримидом. Приводятся методы расчетов основных кинетических параметров реакции сульфитирования и гидролиза, расчета порядка реакции сульфитирования ванилинового спирта (I) и расчета реакционной константы ρ . Подробно изложены методики синтеза всех модельных соединений.

ВЫВОДЫ

1. В интервале pH, отвечающем режимам современных процессов сульфитной делигнификации древесины, изучены реакции сульфитирования и гидролиза 15 модельных соединений фрагментов лигнина ряда β -оксибензилового спирта и установлено, что обе реакции подчиняются уравнению Гаммета и коррелируются полярными σ^+ -константами Брауна и Окамото. Тем самым однозначно подтвержден нуклеофильный характер изученных реакций.
2. Для обеих реакций изучена зависимость константы скорости реакции от концентрации водородных ионов $[H^+] = f(pH)$, и впервые показано, что у соединений, содержащих свободный фенольный гидроксил, нуклеофильное замещение протекает в условиях кислотно-основного катализа, а у соединений с алкилированным фенольным гидроксилом — только кислотного.
3. Изучение порядка реакции и характера изменения эффективных величин энтальпии и энтропии активации для реакции сульфитирования и гидролиза показало, что как в кислой, так и в щелочной среде реакция сульфитирования бензиловых спиртов по субстрату имеет первый порядок, а по реагенту, в зависимости от pH, может изменяться от нулевого до первого. Кроме того, установлено, что в реакции сульфитирования эффективная энтальпия активации во всем изученном диапазоне pH остается практически постоянной; эффективная энтропия активации незначительно изменяется и имеет довольно высокое отрицательное значение. Для реакции гидролиза бензиловых эфиров энтальпия активации изменяется в довольно широком интервале значений, а энтропия активации при pH $\leq 5,0$ уменьшается, приближаясь к нулю при pH 2,0.
4. На основании данных по изменению порядка и кинетических параметров реакций сульфитирования и гидролиза разработаны схемы, обобщающие зависимость механизма нуклеофильного замещения в бензиловом положении и показано:
 - а) в интервале pH 2,0–8,0 нуклеофильное замещение у бензилового углеродного атома в общем случае отвечает S_N2 -механизму, но смещается

в сильноокислой среде в область механизма S_N1 ;

б) при значениях pH 8,0-10,5 на S_N2 -механизм накладывается превращение, включающее промежуточное образование хиониметида, которое при pH больше 10,5 становится доминирующим.

3. В широком диапазоне pH определена лимитирующая стадия реакции сульфитирования п-окси- и п-алкоксибензиловых алифатических и арилатических эфиров и установлено:

а) в кислой среде гидролиз бензильной эфирной связи предшествует сульфитированию, и, следовательно, общую скорость процессов лимитирует реакция сульфитирования образующегося спирта;

б) в нейтральной и щелочной среде реакция протекает как сульфитолиз, т.е. лимитируется прямым сульфитированием эфирной группировки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. В.М.Резников, С.Ф.Якубовский. Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. В сб. "Химия древесины" Рига, 1972, вып. II, с.61-67.

2. С.Ф.Якубовский, Л.Г.Матусевич, В.М.Резников. Кинетика и механизм гидролиза эфирной связи некоторых модельных соединений лигнина, ВИНТИ, депозит № 1603-75 (9.06.1975 г.).

3. В.М.Резников, С.Ф.Якубовский. О механизме сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1969 года, Минск, 1970, ВТИ им. С.И.Кирова, с.255-256.

4. В.М.Резников, Л.В.Чирич, С.Ф.Якубовский. Нуклеофильное замещение у α -углеродного атома глицеридных структурных единиц лигнина. В сб. "Химия и использование лигнина" Рига, 1974, с.182-189.

5. С.Ф.Якубовский, В.М.Резников. К вопросу о лимитирующей стадии деструкции бензильной эфирной связи при сульфитной варке. - "Химия древесины", 1978, № 5, с.117-118.

6. В.М.Резников, Л.В.Чирич, С.Ф.Якубовский. Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции по химии лигнина. Рига, 1971, с.31-32.

7. В.М.Резников, С.Ф.Якубовский. Тезисы докладов конференции молодых ученых БССР и Прибалтийских республик. Минск, 1972, с.80-81.

8. В.М.Резников, Л.В.Чирич, С.Ф.Якубовский. Моделирование процесса сульфитирования лигнина. В сб. "Синтезы органических соединений" Минск, 1970, с.104-107.

