

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 547.992.3:634.0.861.15

С. Ф. Якубовский, В. М. Резников

Новополоцкий политехнический институт
Белорусский технологический институт им. С. М. КироваК ВОПРОСУ О ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ДЕСТРУКЦИИ
БЕНЗИЛОВОЙ ЭФИРНОЙ СВЯЗИ ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ

Реакция деструкции α -С—О-эфирной связи в открытой цепи при сульфитной варке играет важную роль, поскольку она обуславливает фрагментацию макромолекулы лигнина. Можно представить себе два вида этого превращения: либо гидролиз предшествует сульфитированию, либо деструкция связи протекает как сульфитолиз.

Для определения зависимости вида реакции от концентрации водородных ионов в широком интервале рН были определены константы скорости реакций сульфитирования ванилинового спирта, его метилового эфира и реакции гидролиза последнего. Результаты эксперимента представлены в таблице.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ рН КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ
ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА, СУЛЬФИТИРОВАНИЯ И ГИДРОЛИЗА
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА

рН	t, °C	Ванилиновый спирт	Метилловый эфир ванилинового спирта	
		$k_c \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_r \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_c \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
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 и его эфира практически одинаковы. Очевидно, что при сульфитировании бензилового алкилалкилового эфира его гидролиз предшествует сульфитированию и, значит, лимитирующей стадией процесса является сульфитирование образовавшегося спирта.

Константа скорости гидролиза гваяцилового эфира ванилинового спирта $k_r = 511,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, т. е. она в 30 раз выше константы гидролиза метилового эфира, и, следовательно, при сульфитировании арилбензиловых эфиров скорость процесса также лимитируется сульфитированием образовавшегося спирта.

При алкилировании фенольного гидроксила скорость нуклеофильного замещения снижается, однако характер конкуренции реакций сульфи-

тирования и гидролиза остается неизменным. Данные для реакций, осуществленных при 80°C и рН 2,0:

	$k_c \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$k_r \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
Вератровый спирт	1,5	—
Метиловый 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 происходят с одинаковой скоростью, но меньшей, чем сульфитирование бензилового спирта. Следовательно, в интервале значений рН 7,15—10,6 деструкция бензиловой эфирной связи протекает как сульфитолит. Таким образом, при нейтрально-сульфитной варке скорость процесса лимитируется реакцией сульфитирования непосредственно эфирной группировки.

При рН 11,0 и выше константы скорости сульфитирования спирта и эфира, а также гидролиза последнего равны (см. табл.). Этот факт, вероятно, следует рассматривать как еще одно свидетельство протекания в этих условиях нуклеофильного замещения через стадию образования промежуточного хинонметида, что находится в согласии со сложившимися представлениями о механизме S_N -замещения в бензиловом положении в щелочной среде.

Поступило 2/III 1978 г.