

УДК 547.992.3:541.128

Т. С. Анিকেенко, Л. Г. Матусевич, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

II. ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА СКОРОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ  $\beta$ -ЭФИРНОЙ СВЯЗИ ДИМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЛИГНИНА<sup>1</sup>

В сообщении [1] показано, что апротонный растворитель (диоксан) значительно ускоряет реакцию элиминирования бензильной спиртовой группы. Аналогичный эффект влияния растворителя можно ожидать и при расщеплении  $\beta$ -эфирной связи, поскольку и в этом случае реакция элиминирования лимитирует общую скорость процесса.

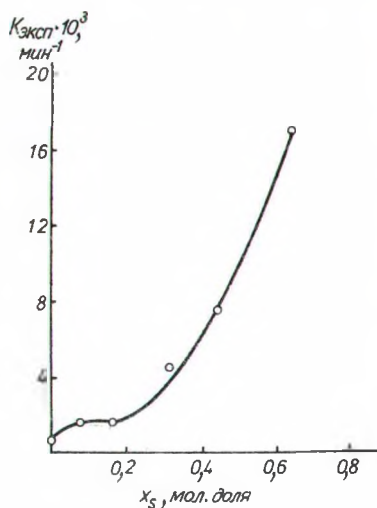
В настоящей работе исследовано влияние диоксана на скорость расщепления эфирной связи  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -вератрилгликоля в условиях кислотного катализа.

Реакция проведена при 100°С в 0,2 М HCl в системе вода—диоксан переменного состава. На рис. 1 представлена зависимость экспериментальной константы скорости  $K_{\text{эксп}}$  от содержания диоксана  $x_S$ , из которой видно, что при добавлении к воде диоксана скорость расщепления  $\beta$ -эфирной связи увеличивается. Следует подчеркнуть, что наблюдаемый характер изменения  $K_{\text{эксп}}$  от  $x_S$  подобен характеру изменения аналогичной зависимости для реакции элиминирования бензильной спиртовой группы [1].

Вначале (при  $x_S$  до 0,1 мол. доли), происходит ускорение реакции расщепления, затем наблюдается стабилизация скорости реакции (до  $x_S=0,24$  мол. доли) и последующее резкое увеличение (до  $x_S=0,64$  мол. доли). Некоторые различия зависимости  $K_{\text{эксп}}=f(x_S)$  для сравниваемых реакций обусловлены, по-видимому, различием концентрации кислоты и температуры. Измерение  $K_{\text{эксп}}$  реакции расщепления  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -вератрилгликоля при  $x_S>0,64$  мол. доли не проводилось, так как при большем содержании диоксана система становится гетерогенной<sup>2</sup>.

Однако даже при содержании диоксана  $x_S=0,64$  мол. доли, что соответствует соотношению растворителей диоксан—вода 9:1, скорость исследуемой реакции увеличивается почти в 30 раз.

Подобие характера кривых зависимости  $K_{\text{эксп}}$  от  $x_S$  для реакций элимини-



Зависимость константы скорости расщепления  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -вератрилгликоля от состава растворителя.

<sup>1</sup> Сообщение I см. [1].

<sup>2</sup> При концентрации HCl равной 0,2 М наблюдается высаливание воды из диоксановой фазы в водную.

рования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола и расщепления  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -вератрилгликоля является экспериментальным подтверждением справедливости предложенного Адлером [2] механизма расщепления  $\beta$ -алкиларилэфирной связи лигнина, согласно которому элиминирование бензиловой спиртовой группы является промежуточной стадией процесса.

Экспериментальные данные предыдущего [1] и настоящего исследований дают возможность оценить роль диоксана как растворителя в реакциях лигнина. Система диоксан—вода (9:1) является наилучшей в ряду экстрагентов, используемых в целях выделения лигнина из древесины. Это связывают с наилучшей растворяющей способностью данной смеси [3]. Однако немаловажную роль, по-видимому, играет влияние растворителя и на скорость химической реакции — расщепление  $\beta$ -алкиларилэфирных связей, ускорение которой и приводит к более быстрой деградации макромолекул лигнина.

$\beta$ -Гваяциловый эфир  $\alpha$ -вератрилгликоля синтезирован и очищен согласно [4]. Методика кинетического исследования расщепления  $\beta$ -эфирной связи этой модели изложена в работе [5].

**Выводы.** Установлено, что добавление к воде апротонного растворителя диоксана увеличивает скорость расщепления эфирной связи  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -вератрилгликоля в условиях кислотного катализа.

Показана корреляция зависимости  $K_{\text{экс}} = f(x_S)$  для реакций элиминирования бензиловой спиртовой группы и расщепления  $\beta$ -алкиларилэфирной связи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеевко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. I. Влияние диоксана на скорость превращения этилгваяцилкарбинола в кислой среде. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 18—21.
2. Adler E. Ligninets kemiska byggnad. — Svensk. kem. tidskr., 1968, bd. 80, s. 279—287.
3. Pepper J. M., Baylis P., Adler E. Isolation and properties of lignins is obtain acidolys of spruce and aspen wood in water-dioxan medium. — Canad. J. Chem., 1959, vol. 37, p. 1241—1247.
4. Adler E., Marton J. Carbonyl groups in lignin. II. Catalytic hydrogenation of model compound containing aryl carbinol ether ethilene and carbonyl groups. — Acta chem. scand., 1961, bd. 15, s. 357—371.
5. Исследование механизма расщепления  $\beta$ -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде. — Химия древесины, 1976, № 1, с. 34—39. Авт.: Т. С. Аникеевко, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько, В. М. Резников.

Поступило 5/VII 1976 г.