

УДК 547.992.3:541.128

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ ЛИГНИНА ПРИ КИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ (ОБЗОР)

В последние годы в связи с проблемами загрязнения окружающей среды во всех странах, имеющих развитую целлюлозно-бумажную промышленность, ведутся исследования по разработке новых способов получения целлюлозы, одним из которых является делигнификация в среде органических растворителей. С этой целью в СССР и за рубежом предложено использовать целый ряд растворителей, большинство из которых можно отнести к апротонным [1]. В то же время значительно возрос интерес к проблеме влияния растворителей на химические реакции, причем особенно большое внимание уделяется апротонным диполярным растворителям [2—7]. Интерес к апротонным растворителям обусловлен тем, что обнаружена их способность ускорять химические реакции иногда в десятки-сотни тысяч раз, увеличивать выход продуктов, изменять направление реакций. Эти факты представляют интерес не только с теоретической точки зрения, но имеют и большое практическое значение для органической химии и химической технологии.

Судя по данным литературы, работы по делигнификации древесины в органических растворителях были направлены в основном на решение технологических задач, теоретические основы этих процессов разработаны мало. Большинство способов получения целлюлозы с использованием апротонных растворителей, предложенных в СССР и за рубежом, разрабатывалось на эмпирической основе. Неясность роли растворителей в процессах делигнификации древесины, недостаточность сведений о механизме их влияния на превращения лигнина существенно осложняла их использование в производстве для целей делигнификации.

Знание закономерностей влияния апротонных растворителей на химические реакции, лежащие в основе кислотной делигнификации древесины, обобщение экспериментальных данных, накопленных в этой области, будет способствовать совершенствованию представлений о роли растворителей в процессе делигнификации, а вместе с тем и углубленному пониманию механизма процессов, лежащих в основе технологии. Данные, полученные Адлером [8], Линдгреном [9, 10], Йогансоном и Микше [11], а также Фуллертоном [12] и Резниковым [13—20], исследовавшими химические превращения модельных соединений лигнина в смешанных водно-органических растворителях, в сопоставлении с результатами исследований по делигнификации древесины позволили существенно прояснить роль апротонных растворителей в процессах делигнификации.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЦЕЛЯХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Шуерхом [21] и Линдбергом [22] показано, что хорошими растворителями лигнина являются диоксан, ДМСО, ацетон, и именно с этим свойством обычно связывали их использование для делигнификации

древесины [23—25]. Однако следует отметить, что чистый диоксан и ДМСО незначительно делигнифицируют древесину [26—30] и эффективной делигнификации можно добиться только при использовании в качестве катализаторов минеральных кислот [27, 28]. Авторы работ [25, 27] полагают, что роль катализатора при делигнификации заключается в гидролитическом расщеплении химических связей между лигнином и углеводами.

Значительную роль при получении целлюлозы делигнификацией древесины ДМСО играет вода. Дусе с сотр. [31] отмечают, что при делигнификации кислым водным ДМСО концентрация воды более 50% приводит к увеличению содержания остаточного лигнина в целлюлозе. Богомоловым с сотр. [27] показано, что полученная при варке древесины в безводном кислом ДМСО целлюлоза также содержит значительное количество лигнина.

Наряду с ДМСО при получении целлюлозы из древесины использовались и другие апротонные растворители. Ленц [32] предложил способ делигнификации смесью вода—N-(низший алкил)-пирролидон-2 различного состава. Для повышения выхода и качества целлюлозы Стацкявичюс использовал для варки ацетон и диоксан с добавками бензойной кислоты [33]. Кротов предложил способ получения целлюлозы с помощью ацетона без добавления катализатора [34]. В Японии предложен способ получения целлюлозы в среде ДМСО и ДМФА [35]. В Швейцарии запатентован способ делигнификации древесины в среде простого или сложного эфира [36].

Энгелем и Ведекиндом были проведены первые опыты по получению целлюлозы делигнификацией древесины диоксаном [24, 37, 38]. Ими был использован чистый диоксан без добавления воды. Вода вносилась в варочную смесь лишь с кислотой и древесиной. Целлюлозный полуфабрикат, полученный по способу Ведекинда, обладал неудовлетворительными качественными характеристиками.

Резниковым с сотр. на основании опытов с модельными соединениями лигнина найдено оптимальное содержание воды в диоксано-водной смеси, при котором расщепление β -алкиларилэфирных связей лигнина, а следовательно, и делигнификация древесины происходит с максимальной скоростью. По усовершенствованному способу делигнификации в диоксано-водной смеси получен волокнистый материал с хорошими физико-механическими показателями [39].

Клермонт для целей делигнификации использовал сульфолан [40]. Он изучал кинетику делигнификации в водном сульфолане и показал, что удаление лигнина подчиняется закономерностям реакции первого порядка по лигнину. Шпрингер и Цох [41] исследовали зависимость скорости делигнификации от концентрации сульфолана, серной кислоты и температуры и установили, что при одинаковых условиях скорость делигнификации в сульфолане выше, чем в ДМСО. Авторами определен первый порядок реакции и энергия активации 175,7 кДж/моль. По их мнению, такое значение энергии активации указывает на то, что делигнификация контролируется химическими реакциями.

В литературе описаны также способы получения целлюлозы в апротонных растворителях с использованием SO_2 [31, 42—48]. Первый успешный опыт варки древесины со смесью ДМСО с добавками SO_2 и бисульфита натрия был проведен Гирцем и Макферсоном (цит. по [49]). Шорнинг проводил скоростную варку древесины с SO_2 в смеси ацетон—вода [48].

Более подробно влияние параметров варки в среде ДМСО— SO_2 исследовали Клермонт и Бендер [44, 45]. Ими показано, что выход целлюлозы и количество остаточного лигнина определяются главным образом содержанием воды в варочной жидкости. Прибавление более 20% воды усиливает гидролитическую деструкцию целлюлозы и увеличивает содержание остаточного лигнина в целлюлозе. Филипп с соавт. [47] также отметили, что при большом содержании воды снижается

pH варочного раствора, а это, по их мнению, способствует конденсации лигнина и разрушению целлюлозы. Повышение концентрации SO_2 хотя и ускоряет делигнификацию, однако значительно снижает степень полимеризации целлюлозы. Важно отметить, что сера в лигнине не была обнаружена [44]. Очевидно, в этом процессе важное место занимают реакции гидролиза лигнина.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА

В химии лигнина органические растворители стали применять давно для выделения препаратов лигнина из древесины. Так, еще в 30-е годы Энгель и Ведекинд предложили извлекать лигнин из древесины в среде диоксана в присутствии соляной или уксусной кислоты [24, 37, 38]. Затем этот метод был подробно разработан Никитиным с сотр. [50, 51], которые выделяли лигнин диоксаном, содержащим 0,75; 0,42 и 0,12% соляной кислоты, при нагревании в течение 4,5—22 ч. Авторы пришли к выводу, что выделенный в мягких условиях лигнин является мало конденсированным препаратом, причем отмечена хорошая растворимость этого лигнина во многих растворителях, лучшая, чем у лигнинов, выделенных другими методами.

Штумпф и Фрейденберг [52] извлекали лигнин при 20°C 0,1 н. раствором соляной кислоты в диоксане, содержащем 1% воды, в течение 20 дней. В дальнейших исследованиях, применяя радиоактивный диоксан, Штумпф с сотр. [53] показали, что последний в этих условиях не взаимодействует с лигнином. В то же время Браунсу не удалось выделить лигнин из древесины бука при обработке безводным диоксаном, содержащим хлористый водород, даже при 110—120°C [49].

Адлер с сотр. исследовали возможность использования для выделения лигнина наряду с водными растворами диоксана, содержащими различные количества воды, и другие смеси растворителей: хлороформ—метанол (1:4), диоксан—метанол (9:1) [54]. Наилучшие результаты были получены при использовании 0,2 М HCl в смеси диоксан—вода (9:1). Авторы объясняют этот факт лучшей растворяющей способностью данной смеси. Вместе с тем еще Никитин с сотр. [51] заметили, что часть лигнина, выделенного кислым водным раствором диоксана, легко растворяется в воде, а это говорит о его низкой молекулярной массе. Действительно, позднее Херджерт (цит. по [49]) обнаружил, что природный лигнин при нагревании в подкисленном диоксане частично деструктурируется с образованием мономерных продуктов — кетонов Гибберта. Ишикава и Кондо (цит. по [49]) также после кислотной обработки древесины в водно-диоксановой среде нашли ряд мономерных соединений.

В ряде работ изучалось влияние на выход лигнина различных реакционных условий и предпринимались попытки физико-химической интерпретации полученных экспериментальных данных. Например, Фромен и Робер [55] исследовали влияние условий экстракции на выход лигнина. Оптимальный выход был получен при использовании раствора, содержащего 800 мл диоксана, 100 мл воды и 100 мл концентрированной соляной кислоты. При снижении концентрации соляной кислоты выход лигнина уменьшался. Авторы полагают, что присутствие воды способствует гидролизу эфирных и ацетальных связей лигнина с другими компонентами древесины, а увеличение содержания воды повышает диэлектрическую проницаемость среды, что приводит к ослаблению водородных связей и улучшает диффузию раствора в древесину. При увеличении концентрации хлористого водорода от 0,5 до 2% возрастает количество HCl, адсорбированного в древесине, что способствует гидролитическому расщеплению лигнина. При этом, как

считают авторы [56], не исключена возможность и реконденсации образующихся простых веществ.

Кошикова и Полчин [57] также изучали влияние концентрации HCl (0,5—2%) и содержания воды (0,2—10%) в смеси, в которую входят также диоксан и метиловый спирт, на выход экстрагируемого лигнина. Ими было установлено, что добавление к метанолу до 10% воды существенно не изменяет выход лигнина, в то время как водный диоксан обладает гораздо лучшей экстрагирующей способностью, чем безводный. Кошикова и Полчин сделали попытку интерпретировать полученные результаты исходя из параметров растворимости, функции кислотности Гаммета и конденсационных эффектов. Они обнаружили, что выход лигнина в смесях метанола с водой хорошо коррелирует с функцией кислотности, в то время как резкое увеличение выхода лигнина при добавлении воды к диоксану противоположно изменению функции кислотности. Последнее авторы объясняют превалированием других факторов. Меньший выход метаноллигнина по сравнению с диоксанлигнином объясняется легкостью конденсационных превращений в метаноле и лучшей растворимостью лигнина в диоксане.

Помимо диоксана для выделения из древесины препаратов лигнина использовались и другие органические растворители. В частности, Зейферт для этой цели использовал ацетилацетон в смеси с концентрированной соляной кислотой в соотношении 8:1 [58]. Панасюк с соавт. разработали метод выделения лигнина спиртобензолом, содержащим 1% хлористого водорода [59]. Гириц и Макферсон обрабатывали древесину диоксидом серы в диметилсульфоксиде (цит. по [49]).

Анализ экспериментальных материалов показывает, что многие из используемых органических растворителей относятся к апротонным. Следует подчеркнуть, что именно при использовании этих растворителей получен высокий выход лигнина. В то же время необходимо отметить, что в большинстве методов выделение лигнина органическими растворителями в смесях с водой осуществляется в присутствии кислот, что уже само по себе предполагает протекание кислотно-каталитических реакций деструкции связей лигнина с другими компонентами древесины и между его фрагментами.

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

Как известно, преобладающим типом связей между фенилпропановыми структурными звеньями лигнина являются β - и α -алкиларилэфирные связи, расщепление которых приводит к деструкции лигнина, обеспечивая его фрагментацию.

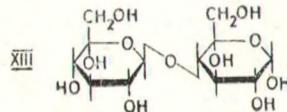
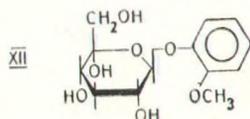
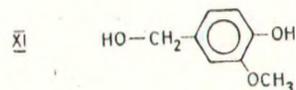
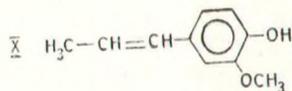
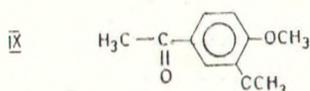
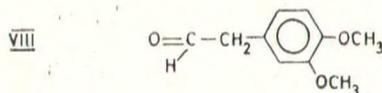
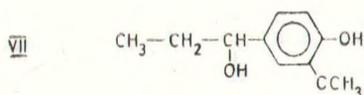
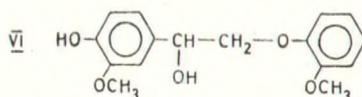
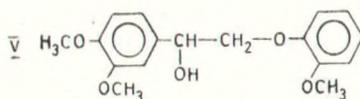
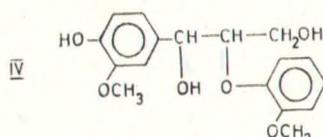
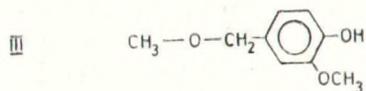
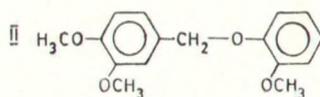
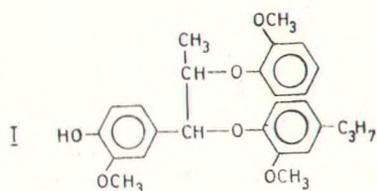
Гидролитическая деструкция лигнина в водно-диоксановой среде в присутствии HCl подробно исследована Адлером. Он проводил обработку лигнина и его модельных соединений 0,2 М HCl в смеси диоксан—вода (9:1) при 100°C [8]. Такая обработка получила название «ацидолиза» [60]. Было установлено, что при ацидолизе деструкция лигнина обусловлена прежде всего расщеплением простых C_α - и C_β -алкиларильных эфирных связей, причем показано, что бензилэфирные связи в условиях ацидолиза лабильны [61].

Сакакибара с сотр. проводили обработку древесины, лигнина и модельных соединений смесью диоксан—вода 1:1 при 180°C (цит. по [62]). Они еще раз подтвердили, что и в этих условиях бензилэфирные связи расщепляются значительно быстрее, чем β -эфирные.

Кислотный гидролиз бензилэфирных связей. Кисотно-каталитическую деструкцию бензиларильных эфирных связей в условиях мягкого ацидолиза (диоксан—вода 9:1, 0,2 М HCl , 50°C), используя ряд модельных соединений, изучали Иогансон и Микше [11]. Ими было показано, что бензилэфирная связь за 24 ч полностью расщепляется, в то время как β -алкиларилэфирная связь в этих условиях стабильна.

МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РЕАКЦИЯХ
АЦИДОЛИЗА ЭФИРНЫХ И ГЛИКОЗИДНЫХ СВЯЗЕЙ

№ соединения	Название соединения	Лит. источник
I	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-1-(2-метокси-4-пропил-фенокси)-2-(2-метоксифенокси)-пропан	[11]
II	(3,4-Диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)-метан	[18]
III	Метокси-(4-окси-3-метоксифенил)-метан	[18]
IV	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропандиол-1,3	[8, 68]
V	1-(3,4-Диметоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-этанол-1	[14, 16]
VI	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-этанол-1	[73]
VII	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	[13, 15, 17, 19]
VIII	2-(3,4-Диметоксифенил)-этаналь	[14]
IX	Метил-(3,4-диметоксифенил)-кетон	[14]
X	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропен-1	[13, 15, 19]
XI	4-Окси-3-метоксифенилметанол	[9, 10]
XII	Гваяцил-β-D-глюкопиранозид	[75]
XIII	4-O-(β-D-Галактопиранозил)-D-глюкопираноза	[75]



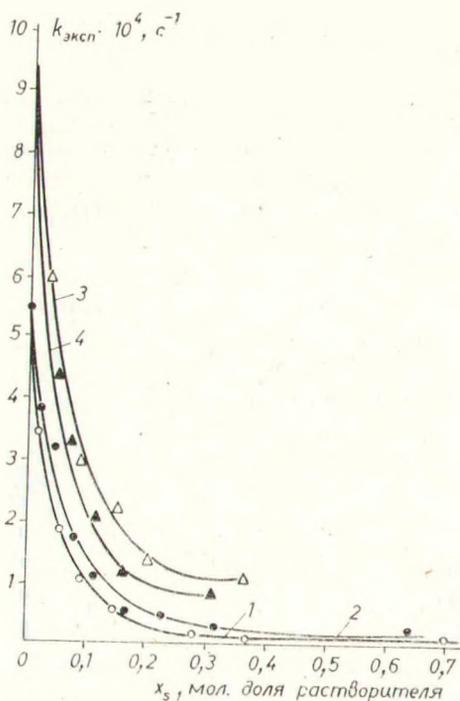


Рис. 1. Зависимость констант скорости реакции гидролиза простых бензиловых эфиров от состава смешанных апротонных растворителей: 1 — (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)-метан (ДМСО—вода); 2 — (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)-метан (диоксан—вода); 3 — метокси-(4-окси-3-метоксифенил)-метан (ДМСО—вода); 4 — метокси-(4-окси-3-метоксифенил)-метан (диоксан—вода).

состава. Установлено, что скорость гидролиза α -эфирных связей при добавлении апротонных растворителей сильно уменьшается (рис. 1). Обнаружена линейная зависимость логарифма константы скорости исследованной реакции от обратной величины диэлектрической проницаемости среды в области больших концентраций воды, что указывает на электростатические взаимодействия в растворе. Отрицательный наклон этой зависимости, согласно Лейдлеру [64], свидетельствует о высокой полярности переходного состояния. Рассчитаны расстояния максимального сближения реагирующих частиц в лимитирующем акте реакции r . Порядок этих величин говорит о том, что наряду с электростатическим влиянием большую роль в реакции играют специфические эффекты среды. Об этом же свидетельствует переход линейной зависимости $\lg k_{\text{экср}}$ от $1/\epsilon$ в нелинейную в области значений $x_s = 0,15$ — $0,17$ мол. доли, которой соответствует специфическое изменение структуры воды.

Для гидролитических реакций часто обнаруживается линейная логарифмическая зависимость константы скорости от состава растворителя. В этом случае удается получить дополнительную информацию о механизме превращения. Логарифмические зависимости константы скорости кислотного гидролиза исследованных эфиров от активности воды и от соотношения количеств воды и апротонного растворителя оказались линейными (рис. 2 и 3).

Приведенные на рис. 2 зависимости выражаются уравнением

$$\lg k_{\text{экср}} = A + n \lg a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где A и n — постоянные величины.

Авторы предполагают S_N1 -механизм расщепления бензилэфирной связи. Этот вывод сделан на основании опыта со стереоизомерными эритро- и трео-формами соединения I (табл. 1). При ацидолизе эритро-(трео-)формы эфира происходит частичная эпитомеризация у α -углеродного атома и образуется смесь эпитомерных спиртов (эритро- и трео-). Константа скорости расщепления α -эфирной связи эритро-(трео-)формы на два порядка выше константы скорости эпитомеризации эритро-(трео-)формы спирта. Однако эти доказательства в пользу карбоний-ионного (S_N1) механизма не совсем убедительны, так как эпитомеризация происходит лишь частично. Более того, возможна рацемизация и исходного эфира, скорость которой может быть выше скорости последующего гидролиза. Подобная закономерность наблюдалась для кислотно-каталитической реакции, протекающей по S_N2 -механизму [63].

В работе [18] исследована кинетика кислотного гидролиза модельных соединений лигнина II и III с бензилэфирной связью в $0,01 \text{ M HCl}$ в смесях диоксан—вода и ДМСО—вода переменного

В табл. 2 приведены численные значения этих констант.

Уравнение (1), т. е. линейная логарифмическая зависимость, имеет место, если коэффициенты активности исходного и переходного состояний изменяются синхронно при варьировании состава растворителя. Это следует из уравнения [65]

$$\lg k = \lg \left(\kappa \frac{k_1 T}{h} K^{\neq} \right) + \lg \frac{\Pi_{\nu} \Pi_{\nu_{\text{II}}}}{\Pi_{\nu}^{\neq}} + n \lg a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

где k_1 — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; κ — трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность превращения каждого активированного комплекса в продукт реакции; T — температура; K^{\neq} — константа равновесия; Π_{ν} — произведение, соответствующее коэффициенту активности, учитывающему электростатические взаимодействия, и коэффициенту активности, который учитывает взаимодействия, не охватываемые электростатической теорией.

Член $\lg(\kappa k_1 T K^{\neq} / h) + \lg(\Pi_{\nu} \Pi_{\nu_{\text{II}}} / \Pi_{\nu}^{\neq})$ в уравнении (2) будет постоянным, если отношение коэффициентов активности исходного и переходного состояний мало меняется с изменением состава растворителя. Это возможно тогда, когда переходное состояние по свойствам близко к исходному, а не к конечным продуктам.

Из сравнения численных значений постоянных A в уравнении (1) можно сделать вывод, что изменение сольватации исходного и переходного состояний обоих эфиров в двух различных по полярности растворителях — диоксане и ДМСО — мало различается, наблюдается лишь незначительное уменьшение A при переходе от ДМСО к диоксану. Кроме того, характер зависимости $k_{\text{эксн}}$ от x_s также практически одинаков для этих двух растворителей. Представляется вероятным, что в данных растворителях кислотно-каталитический гидролиз простых бензиловых эфиров протекает по одному и тому же механизму с образованием одного и того же переходного состояния. Из этих данных следует, что в случае кислотно-каталитического замещения в

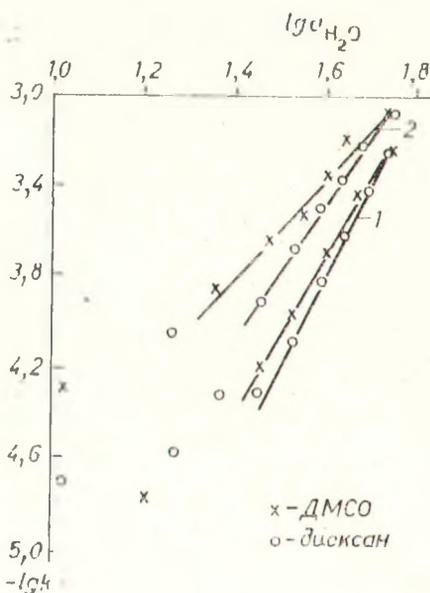


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{эксн}}$ от $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ для простых бензиловых эфиров: 1 — (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифеноксил)-метан; 2 — метокси-(4-оксип-3-метоксифенил)-метан

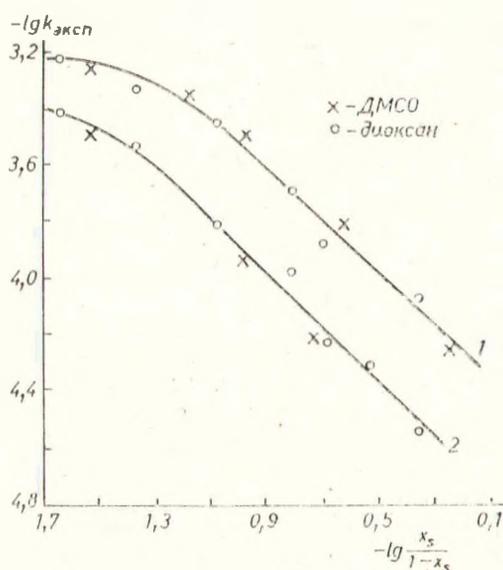


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эксн}}$ от $\lg(x_s/1-x_s)$ для гидролиза простых бензиловых эфиров: 1 — (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифеноксил)-метан; 2 — метокси-(4-оксип-3-метоксифенил)-метан.

Таблица 2

ЗНАЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ A И n В УРАВНЕНИИ (1)
ДЛЯ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ II
И III В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*

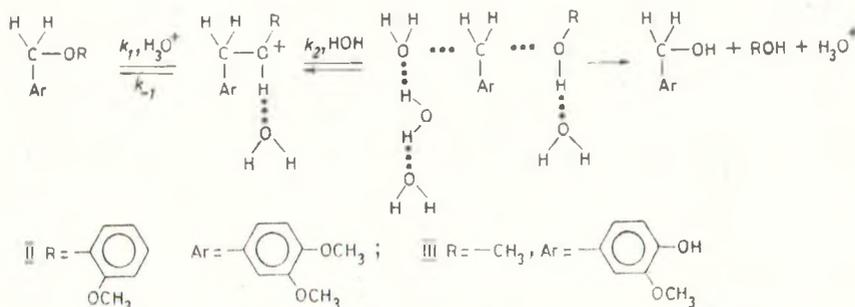
Эфир	n	A
II	3,5/3,2	-9,3/-8,9
III	3,0/2,1	-8,2/-6,7

* В числителе данные для растворителя диоксан—вода, в знаменателе — ДМСО—вода.

бензиловых эфирах переходное состояние представляет собой полярную частицу, по свойствам подобную исходному состоянию.

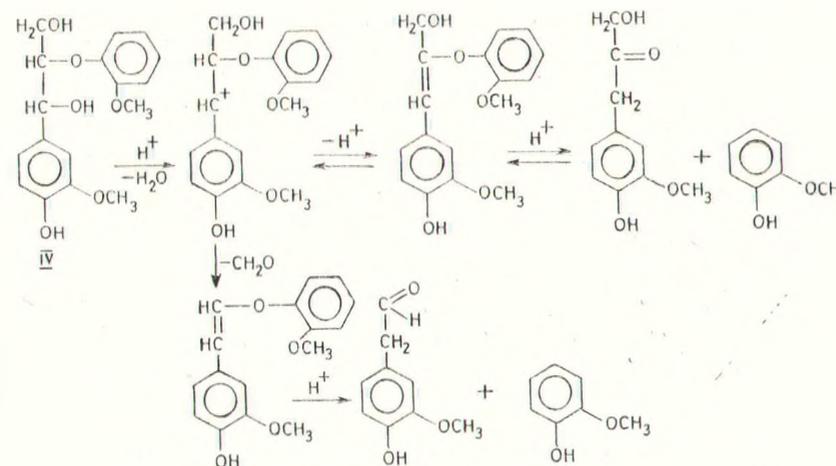
Константа n в уравнении (1) интерпретируется как число молекул воды, принимающих участие в сольватации при переходе от исходного состояния к переходному. Из представленных в табл. 2 данных видно, что численные значения n для эфиров II, III в системах растворителей диоксан—вода и ДМСО—вода близки и изменяются от 2 до 3. Для этих эфиров наблюдается некоторая тенденция к уменьшению n при использовании системы ДМСО—вода, что может указывать на более сильное взаимодействие ДМСО с водой.

Логарифмическая зависимость константы скорости от соотношения растворителей (рис. 3) позволяет рассчитать «истинное» количество молекул воды, непосредственно связанных с эфиром в активированном комплексе. Для обоих соединений оно равно единице и не зависит от природы растворителя. Следовательно, с простым бензиловым эфиром в активированном комплексе прочно связана одна молекула воды, непосредственно принимающая участие в перестройке электронных конфигураций, связанных с протеканием процесса:



Таким образом, очевидно, что кислотнo-каталитический гидролиз простых бензиловых эфиров в смесях воды с апротонными растворителями протекает как бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения $A_{AC}2$. Однако, естественно, это не означает, что образование новой и разрыв старой связи должны протекать строго синхронно. Более того, необходимо иметь в виду, что в кислой среде в водно-органических растворителях возможен смешанный механизм с преобладающим вкладом бимолекулярной реакции, переходное состояние которой имеет карбоний-ионный характер (связь бензильного атома углерода с уходящей группой более рыхлая, чем вновь образующаяся связь). Переход к более полярному, более кислотному растворителю — воде приводит к растяжению связи бензильного углеродного атома с уходящей группой, переходное состояние становится еще более полярным и сдвигается в сторону карбоний-катиона, что согласуется с представлениями Торнтона и О'-Феррала (цит. по [66]).

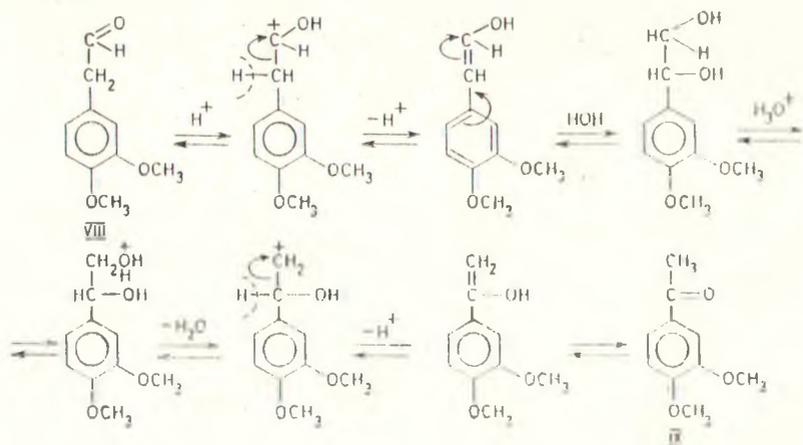
Кислотный гидролиз β -алкиларилэфирных связей. Расщепление β -алкиларилэфирных связей лигнина в диоксано-водных смесях исследовано на модельных соединениях лигнина Адлером с сотр. Ими предложен механизм ацидолитического расщепления гваяцилового эфира β -гваяцилглицирина (IV) [8], согласно которому последний медленно отщепляет воду и через бензилий-катион превращается в еноларило-ацетона. Последний быстро разлагается до гваякола и ω -оксигваяцилацетона. Согласно данным Лундквиста и Эриксона [67], параллельно происходит и отщепление γ -метилольной группы. Обобщенная схема по результатам работ [8, 68] выглядит следующим образом:



Однако известна и схема Кратцля, предполагающая непосредственное нуклеофильное вытеснение гваякола при кислотном гидролизе β -эфиров [69].

В работах [14, 16] получен ряд экспериментальных данных, которые подтвердили схему Адлера. Изучено при одном и том же инструментальном значении pH влияние добавки диоксана на скорость реакции, моделирующих возможные элементарные стадии процесса расщепления β -эфира (V) — элиминирование и непосредственное нуклеофильное замещение. Обнаружено одинаковое влияние диоксана на реакцию элиминирования и расщепления β -эфира, что свидетельствует о протекании последней через стадию элиминирования. Отсутствие в ИК-спектрах продуктов ацидолиза β -эфира полосы поглощения, отвечающей двойной связи $C=C$, и обнаружение полосы поглощения гваякола в начальный момент реакции без индукционного периода свидетельствует о высокой скорости расщепления еноларилового эфира. Эффективные кинетические параметры реакции указывают на карбоний-ионный механизм лимитирующей стадии деструкции β -эфирной связи — реакции элиминирования бензилспиртовой группы. При изучении влияния различных концентраций диоксана на скорость гидролиза β -эфирной связи V и элиминирования бензилспиртовой группы VII обнаружен одинаковый характер зависимости констант скорости реакций $k_{\text{общ}}$ от x_s (рис. 4, кривые 3 и 1). При исследовании кислотнo-каталитического расщепления димерной модели лигнина со свободным фенольным гидроксильным (VI) в воде и в водно-диоксановой среде ($x_s = 0,64$ мол. доли) найдено, что скорость реакции возрастает примерно в 25 раз. Кроме того, в результате изучения механизма расщепления β -эфирной связи V с помощью ПМР-, УФ- и ИК-спектроскопии было установлено, что процесс кислотного гидролиза β -эфира V не заканчивается на стадии образования гваякола и альдегида VIII [14]. Последний претерпевает дальнейшие превращения с изомеризацией в более устойчивое α -карбонильное соединение IX, и образуется

их равновесная смесь [73]. Механизм перегруппировки VIII в IX, аналогичный превращению кетонов Гибберта, можно представить следующим образом:



Поскольку скорость расщепления β-эфирной связи лимитируется реакцией элиминирования, то последняя представляет особый интерес для понимания механизма процессов, протекающих при делигнификации в среде водно-органических растворителей. В работах [15--17] установлено, что при добавлении к воде как диоксана, так и ДМСО скорость реакции элиминирования бензилспиртовой группы VII постепенно увеличивается и что ускорение реакции обусловлено увеличением каталитической активности ионов водорода (табл. 3). На это указывает также корреляция полученной зависимости константы скорости от состава растворителя с изменением свободной энтальпии сольватации иона водорода HCl в системе диоксан—вода [70] и изменением коэффициентов активности HCl в системе ДМСО—вода [71].

Реакция элиминирования является первоначальной стадией не только гидролиза β-алкиларилэфирных связей, но и конденсационных процессов [72], нежелательных при делигнификации древесины. Еще Адлер с сотр. заметили, что при ацидлизе происходят конденсационные превращения [54]. Позднее авторами работы [15] на примере реакции димеризации изоэвгенола X было показано, что скорость реакции увеличивается при добавлении диоксана, однако эффект растворителя в этом случае зна-

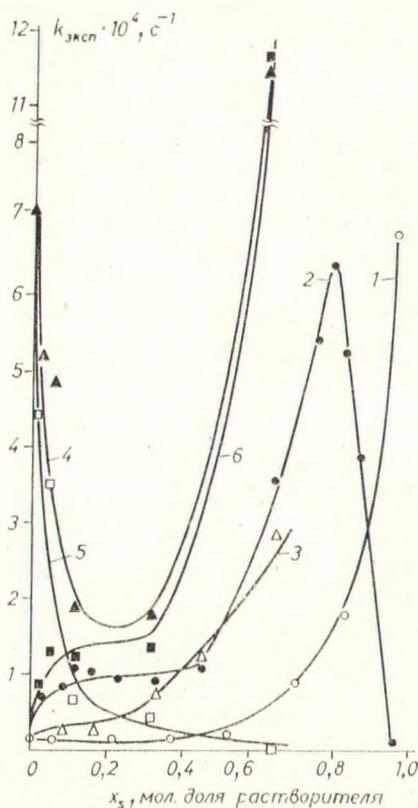


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакций от состава смешанных апротонных растворителей: 1 — элиминирование VII (ДМСО—вода); 2 — элиминирование VII (диоксан—вода); 3 — гидролиз V (диоксан—вода); 4 — расходование VII в реакции сульфитирования (диоксан—вода); 5 — нуклеофильное замещение бензилспиртовой группы VII (диоксан—вода); 6 — элиминирование бензилспиртовой группы VII (диоксан—вода).

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ КОНСТАНТУ РЕАКЦИИ
ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛСПИРТОВОЙ ГРУППЫ VII

Растворитель	Мол. доля растворителя	$k_{H^+} \cdot 10^{-2}$, л/(моль·с)
Вода	0	0,17
Диоксан—вода	0,80	6,17
ДМСО—вода	0,96	6,67

чительно меньше, чем в случае элиминирования. Таким образом, поскольку реакция элиминирования лимитирует скорость расщепления β -эфирных связей лигнина, следует полагать, что при добавлении апротонного растворителя соотношение скоростей гидролиза β -эфирных связей и конденсационных процессов изменяется в пользу гидролиза.

Реакции нуклеофильного замещения бензилспиртовой группы. В литературе имеются сведения об ускорении делигнификации древесины в смесях ДМСО—вода при сульфитных варках [1]. Важнейшим типом превращений при сульфитной делигнификации древесины являются реакции нуклеофильного замещения бензилспиртовой группы. Однако на примере гидролиза α -эфирных связей показано, что реакция нуклеофильного замещения у бензильного углеродного атома при добавлении апротонных растворителей не ускоряется, а замедляется [18]. При гидролизе бензиловых эфиров в качестве реагента выступают слабые нуклеофилы — дипольные молекулы воды, а при сульфитных варках реагентами являются сильные нуклеофилы — сульфит- и бисульфит-ионы. Можно было ожидать ускорения реакции сульфитирования при добавлении апротонных растворителей вследствие повышения активности сильного нуклеофильного реагента [2—4], однако еще Линдгреном было обнаружено, что реакции ванилинового спирта XI с подобными сульфит-иону нуклеофилами — тиосульфатом натрия и тиогликолевой кислотой — при добавлении к воде диоксана (примерно 0,25 мол. доли при pH 5) замедляются [9, 10]. Однако Линдгреном не интерпретировал полученные экспериментальные данные, ссылаясь на недостаточную изученность нуклеофильных реакций спиртов в отличие от реакций галогенидов. Позднее авторами работы [13] показано, что добавление к воде диполярного апротонного растворителя ДМФА, так же как и малополярного диоксана, приводит к значительному снижению скорости взаимодействия бензильного спирта VII с сульфитом натрия.

Таким образом, установлено, что влияние диполярных и малополярных апротонных растворителей на реакции нуклеофильного замещения у бензильного углеродного атома при участии как слабых, так и сильных нуклеофилов одинаково.

При изучении влияния растворителя на реакции нуклеофильного замещения бензилспиртовой группы в широком диапазоне концентраций органического компонента в кислой среде установлено, что зависимости константы скорости взаимодействия VII с тиогликолевой кислотой от состава растворителя (см. рис. 4, кривая 5) и $\lg k$ от $1/\epsilon$ подобны аналогичным зависимостям для гидролиза бензилэфирных связей [19], что позволило авторам вывести, сделанные при исследовании реакции гидролиза бензиловых эфиров, распространить на реакции нуклеофильного замещения бензилспиртовой группы.

В соответствии с этим следует полагать, что при кислотно-каталитическом взаимодействии VII с нуклеофильным реагентом переходное состояние высокополярно, имеет карбоний-ионную структуру, а стадией, лимитирующей скорость процесса, является образование переходного состояния (механизм $A_{Alk}2$). Апротонный же растворитель зна-

чительно замедляет реакции нуклеофильного замещения бензилспиртовой группы вследствие уменьшения сольватации переходного состояния. Эффект повышения активности нуклеофильного реагента посредством десольватации невелик, поскольку он в значительной степени проявляется у малых анионов, а не у сильнополяризуемых многоатомных больших.

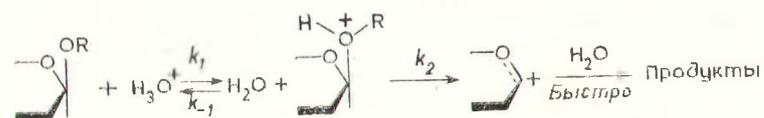
Помимо этого при изучении влияния диоксана на скорость взаимодействия VII с тиогликолевой кислотой обнаружено, что в смешанном растворителе наряду с нуклеофильным замещением бензилспиртовой группы происходит и ее элиминирование (рис. 4, кривые 4, 5, 6). При небольшом содержании диоксана вклад в общую скорость процесса реакции элиминирования незначителен, с увеличением доли диоксана роль элиминирования возрастает, и при большом содержании апротонного растворителя вклад нуклеофильного замещения практически сводится к нулю.

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ О-ГЛИКОЗИДНЫХ СВЯЗЕЙ

В процессе делигнификации древесины в органических растворителях в кислой среде возможно расщепление лигноуглеводных связей и деструкция целлюлозы, т. е. гидролиз О-гликозидных связей. Выявление влияния растворителей на эти реакции имеет определенный интерес, поскольку, как следует из обзора литературы, качество и степень деструкции целлюлозы также зависят от состава смешанного растворителя. Несмотря на то, что по кинетике и механизму кислотного гидролиза О-гликозидных связей [74] накоплен обширнейший материал, в обзорах литературы не содержится сведений о влиянии растворителей на эти реакции.

В работе [75] изучено влияние апротонного растворителя диоксана на кислотное расщепление соединений XII и XIII (см. табл. 1). Соединение XII (гваяцил-β-D-глюкопиранозид) использовано авторами как модель, содержащая один из наиболее вероятных типов лигноуглеводной связи [62], соединение XIII (лактоза) как вещество, содержащее характерную для целлюлозы 4-О-β-гликозидную связь.

Добавление диоксана к воде приводит к увеличению скорости расщепления как арилгликозида, так и дисахарида. Важно отметить, что характер полученных зависимостей подобен аналогичным зависимостям $k_{\text{экс}}$ от состава растворителя, выявленным для реакций кислотного каталитического элиминирования бензилспиртовой группы и расщепления β-алкиларилэфирной связи димерной модели лигнина, протекающим по E1-механизму. Интерпретация полученных зависимостей возможна на основе сольватационных представлений в рамках общепринятого механизма кислотного гидролиза О-гликозидных связей А-1 [74]:



Как видно из приводимой схемы, в случае О-гликозидов активной кинетической частицей является протонированная форма субстрата и скорость реакции определяется ее концентрацией. Концентрация протонированной формы тем выше, чем больше активность ионов водорода. Активность ионов водорода в смесях воды с диоксаном возрастает

вследствие разрушения гидратных оболочек, что приводит к увеличению скорости реакции. Подтверждением тесной связи между сольватацией ионов водорода и их каталитической активностью в реакциях гидролиза О-гликозидов является тот факт, что данные об изменении $k_{\text{экс}}$ расщепления соединений XII и XIII при изменении содержания диоксана хорошо согласуются с данными работы [70], в которой показано, что первые порции диоксана резко уменьшают свободную энталпию сольватации ионов водорода (HCl) вплоть до $x_s=0,15$ мол. доли. Далее это изменение происходит более плавно, и только после достижения концентрации диоксана 0,32 мол. доли энталпия снова снижается.

Кислотный гидролиз О-гликозидных связей, с одной стороны, является желательным процессом, поскольку расщепление арилгликозидных связей лежит в основе делигнификации древесины, с другой стороны — нежелательным, так как приводит к снижению молекулярной массы и качества целлюлозы.

Таким образом, из обзора литературы видно, что процессы получения целлюлозы и препаратов лигнина из древесины в среде воды с апротонными органическими растворителями сопровождаются деструкцией лигнина и целлюлозы, причем, как отмечает ряд авторов, процесс кислотной делигнификации древесины контролируется химическими реакциями. Важную роль при этом играет соотношение апротонного растворителя и воды. Результаты исследования влияния состава смешанного растворителя на кислотные каталитические реакции модельных соединений лигнина — элиминирование, гидролиз α- и β-эфирной связи, конденсацию и реакции расщепления О-гликозидов — показывают, что апротонные растворители ускоряют не только желательные реакции кислотного расщепления β-эфирных связей лигнина и лигноуглеводных связей, но и конденсационные превращения лигнина и деструкцию целлюлозы, в то же время они замедляют реакцию гидролиза α-эфирных связей лигнина. Однако при сопоставлении увеличения констант скорости гидролиза β-алкиларилэфирных связей лигнина (в 25—30 раз), гидролиза дисахаридов (в 10 раз), реакции конденсации (в 12 раз) видно, что при переходе от воды к смеси диоксан—вода (9:1) соотношение скоростей деструкции лигнина, его конденсационных превращений и гидролиза целлюлозы изменяется в пользу первого процесса. Снижение скорости гидролиза бензилэфирных связей лигнина существенно не может влиять на общую скорость делигнификации, поскольку бензилэфирные связи в открытой цепи чрезвычайно лабильны в кислой среде и их в макромолекуле лигнина всего 6%. Следовательно, возрастание скорости делигнификации древесины в среде с апротонными растворителями следует объяснять ускорением деструкции β-алкиларилэфирных связей (40%) между фрагментами лигнина.

Выявленные закономерности влияния апротонных растворителей на реакции нуклеофильного замещения и элиминирования у насыщенного атома углерода в бензильном положении позволяют объяснить экспериментальные данные, полученные при сульфитных варках древесины в смесях апротонных растворителей с водой. Они свидетельствуют о том, что реакция сульфитирования вследствие значительного снижения скорости не играет существенной роли в растворении лигнина. Увеличение скорости делигнификации при добавлении апротонного растворителя обеспечивается увеличением скорости элиминирования бензильной спиртовой группы, а следовательно, и расщепления β-эфирных связей между фенилпропановыми структурными звеньями лигнина, что и приводит к его быстрой деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями. — Химия древесины, 1980, № 3, с. 3—16.

2. Паркер А. Д. Применение полярных апротонных растворителей в органической химии. — В кн.: Успехи органической химии / Под ред. И. А. Кнунянца. Пер. с англ. Т. 5. М., 1968, с. 5—50.
3. Чубар Б. Некоторые аспекты роли растворителей в органической химии. — Успехи химии, 1965, т. 34, вып. 7, с. 1227—1247.
4. Martin D., Weise A., Niclas H. Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid. — Angew. Chem., 1967, Jg. 79, H. 8, S. 340—357.
5. Темникова Т. И. Современные представления об органических растворителях и их роли в процессах замещения в алифатическом ряду. — В кн.: Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., 1971, с. 26—40.
6. Энтелс С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., 1973. 416 с.
7. Матве Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии / Под ред. Л. А. Яновской. Пер. с фр. М., 1975. 556 с.
8. Adler E. Ligninets kemiska byggnad. — Svensk kem. tidskr., 1968, bd. 80, N 9, s. 279—287.
9. Lindgren B. Nucleophilic substitution in 3-methoxy-4-hydroxybenzyl alcohol and 3,4-dimethoxybenzyl alcohol. — Acta chem. scand., 1963, vol. 17, N 8, p. 2199—2204.
10. Lindgren B. Reactions of thiosulphate with vanillyl alcohol. — Acta chem. scand., 1963, vol. 17, N 3, p. 805—809.
11. Johansson G., Miksche G. Über die Benzylarylätherbindung im Lignin. II. Versuche an Modellen. — Acta chem. scand., 1972, vol. 26, N 1, p. 289—308.
12. Fullerton T. Lignin studies related to pulping. 1. The cleavage of β -arilether bonds. — Svensk papperstidn., 1975, a. 78, N 6, s. 224—226.
13. Аникеенко Т. С., Резников В. М., Матусевич Л. Г. Исследование некоторых реакций нуклеофильного замещения у α -углеродного атома этилгваяцилкарбинола в смеси апротонный растворитель—вода. — Химия древесины, 1975, № 1, с. 30—33.
14. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Резников В. М. Исследование механизма расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде. — Химия древесины, 1976, № 1, с. 34—39.
15. Аникеенко 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.
16. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. II. Влияние диоксана на скорость расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 22—23.
17. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. III. Влияние диметилсульфоксида на скорость элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1977, № 5, с. 87—89.
18. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Исследование влияния апротонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина. IV. Влияние диоксана и диметилсульфоксида на кислотно-каталитическое расщепление бензильэфирных связей. — Химия древесины, 1978, № 3, с. 62—66.
19. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Влияние апротонных растворителей на конкуренцию нуклеофильного замещения и элиминирования бензильной спиртовой группы 1-(4-окс-3-метоксифенил)-пропанола-1. Деп. ОНИИТЭХИМ № 988 хп-Д80.
20. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Нуклеофильное расщепление простых эфирных связей лигнина в апротонных растворителях. — Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве». Братск, 1980, с. 48—49.
21. Schuerch C. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling isolation and fractionation of lignin. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 20, p. 5061—5067.
22. Линдберг И. Ассоциация, растворимость и молекулярный вес лигнинов. Докл. Советско-финского симпозиума. Л., 1968. 6 с.
23. Fischer F., Wienhaus O. Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und seine Anwendung in der Holzchemie. — Holztechnologie, 1972, Bd. 13, H 3, S. 161—166.
24. Engel O., Wedekind E. Verfahren zum Aufschluß von Pflanzenfaserstoffen. Pat. 581806 (Deutschland).
25. Богомолов Б. Д., Алексеева О. П. Делигнификация древесины ДМСО. 1. — Изв. вузов. Лесной журн., 1962, № 5, с. 155—160.
26. Abadie-Maumert F. A. Propriétés solvantes du dimethylsulfoxyde. — Papeterie, 1959, vol. 81, N 3, p. 187—197.
27. Алексеева О. П., Богомолов Б. Д. Делигнификация древесины ДМСО. 2. — Изв. вузов. Лесной журн., 1965, № 4, с. 135—139.
28. Богомолов Б. Д., Алексеева О. П. Диметилсульфоксидный метод варки целлюлозы. — Бум. пром-сть, 1967, № 12, с. 7—9.
29. Алексеева О. П., Богомолов Б. Д. Исследование лигнина, выделенного из древесины ели диметилсульфоксидом. — Химия древесины. Рига, 1968, вып. 1. с. 153—156.

30. Doucet J., Robert A. Utilisation du diméthylsulfoxyde à la délignification de bois de bouleau. I. Etude des conditions de traitement et des pâtes obtenues. — *Holzforchung*, 1970, Bd. 24, H. 5, S. 1963—1968.
31. Doucet J., Robert A. Utilisation du diméthylsulfoxyde à la délignification de bois de bouleau. II. Purification et étude des lignines obtenues. — *Holzforchung*, 1970, Bd. 24, H. 6, S. 193—198.
32. Lenz B. L. Delignification of lignocellulose with an allover alkyl-2-pyrrolidone. Pat. 3272689 (USA). — Официальная газета по материалам патентного ведомства США. Раздел II. Химия, 21371, 1966, т. 830.
33. Стацкевичюс М. Ф. Способ получения целлюлозы. А. с. 180086 (СССР). — БИ, 1966, № 6, с. 129.
34. Кротов В. С. Способ получения волокнистого полуфабриката. А. с. 506673 (СССР). — БИ, 1976, № 10, с. 81.
35. Урзу Кэйдю. Обработка древесины растворителями типа диметилсульфоксида. Пат. 52-57197 (Япония). — РЖХим, 1978, 2115 П.
36. Procédé d'obtention de la cellulose à partir de matières premières ligno-cellulosiques. Pat. 552716 (Switzerland). — Библиогр. бюл. по официальным материалам зарубежных патентных ведомств, 1974, Д., № 8.
37. Engel O., Wedekind E. Neue Holztrennungs-Verfahren. — *Zellstoff und Papier*, 1933, Jg. 13, H. 12, S. 558.
38. Wedekind E. Benzolazolignin und die Phenolnatur des «Dioxanlignins». — *Naturwissenschaften*, 1935, Jg. 23, H. 4, S. 70.
39. Резников В. М., Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г. Способ получения волокнистого полуфабриката. А. с. 926128 (СССР). — БИ, 1982, № 17, с. 145—146.
40. Clermont L. P. Delignification of aspen wood with aqueous sulfolane solutions. — *TAPPI*, 1970, vol. 53, N 12, p. 2243—2245.
41. Springer E., Zoch L. Delignification of aspen wood with acidified aqueous solutions of sulfolane. — *Svensk papperstidn.*, 1966, å. 69, N 16, p. 513—516.
42. Doucet J., Robert A. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) possibilités d'utilisation pour la séparation des constituants végétaux et la préparation des pâtes cellulosesiques. — *Papier, carton et cellulose*, 1965, vol. 14, N 5, p. 91—94.
43. Hossain S. Action of dimethylsulphoxide on wood and sulphite pulps. — *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1958, vol. 59, N 8, p. 127—130.
44. Clermont L. P., Bender F. Effect of solutions of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, hydrogen sulfide and chlorine in dimethylformamide and dimethylsulfoxide on wood. — *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1961, vol. 62, N 1, p. 28—34.
45. Clermont L. P., Bender F. Further studies on the delignifying action of solution of SO₂, NO₂ and Cl₂ in dimethylsulfoxide. — *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1968, vol. 69, N 5, p. 75—80.
46. Schiraishi N., Motoyoshi Y., Matayama M., Yoroto T. Взаимодействие древесины с органическими растворителями. V. Действие растворов двуокиси серы и аммиака в диметилсульфоксиде на древесину. *Bull. Kyoto Univ. Forests*, 1974, N 46, p. 205—216. — РЖХим, 1975, 12 П10.
47. Philipp B., Melms F., Alsteben H., Anders W., Hedler R., Jacopian V. Untersuchungen zur Herstellung von Zellstoffen durch Aufschluss mit Dimethylsulfoxid—SO₂—Wasser Gemischen. Teil I. Laborversuche. Zur Gewinnung und Verarbeitung von Fichten-Textilzellstoff. — *Zellstoff und Papier*, 1968, Jg. 17, H. 4, S. 99—105.
48. Schorning P. Untersuchungen über den basenlosen Sulfitaufschluß von Holzern. — *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1957, Bd. 8, N 12, S. 487—494.
49. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина / Под ред. М. И. Чудакова. Пер. с англ. М., 1964. 864 с.
50. Никитин Н. И., Орлова И. М. О делигнификации древесины ели диоксидом и о составе природного лигнина. — *Журн. прикл. химии*, 1936, т. 9, вып. 12, с. 2210—2215.
51. Никитин Н. И., Авидон П. А., Орлова И. М. К вопросу о соотношении между лигнином и гемцеллюлозами. II. — *Журн. прикл. химии*, 1936, т. 9, № 12, с. 2216—2221.
52. Stumpf W., Freudenberg K. Lösliches Lignin aus Fichten-Buchenholz. — *Angew. Chem.*, 1950, Jg. 62, H. 21, S. 537.
53. Stumpf W., Weygand F., Großkyrsky O.-A. Synthese von Dioxan-1,4 und Anwendung als Extraktionsmittel für lösliches Lignin. — *Chem. Ber.*, 1953, Jg. 86, N 11, S. 1391—1401.
54. Pepper J. M., Baylis P., Adler E. Isolation and properties of lignins is obtain acidolys of spruce and aspen wood in water-dioxane medium. — *Canad. J. Chem.*, 1959, vol. 37, N 8, p. 1241—1247.
55. Froment P., Robert A. Lignine. Étude des conditions d'extraction par des solutions dioxane—eau—acide chlorhydrique. — *Rev. ATIP*, 1970, vol. 24, N 4, p. 189—193.
56. Choulet B., Robert A., Paris N. Lignine. Extraction par des solutions dioxane—eau—acide chlorhydrique. Étude des produits de dégradation. — *Rev. ATIP*, 1970, vol. 24, N 6, p. 287—293.
57. Kosikova B., Polcin J. Isolation of lignin from spruce by acidolysis in dioxane. — *Wood Sci. and Technol.*, 1973, vol. 7, N 4, p. 308—316.
58. Seifert K. Über neue Reaktionen des nativen Lignins. — *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1953, Bd. 4, N 8, S. 342—346.

59. Панасюк Л. В., Ломова Т. П., Лазаренко И. И. Изучение лигнинов однолетних растительных отходов. I. Экстракция лигнина бинарными растворителями. — Хим. технология, 1971, вып. 21, с. 135—138. (Респ. межвед. темат. научно-техн. сб.).
60. Adler E., Pepper J. M., Eriksoo E. Action of mineral acid on lignin and model substances of guaiacylglycerol-beta aryl ether type. — Ind. Engng Chem., 1957, vol. 49, N 9, p. 1391—1392.
61. Adler E., Miksche G., Johansson B. Über die Benzylarylätherbindung im Lignin. I. Freilegung von phenolischen Hydroxyl in Ligninpreparaten durch Spaltung leicht hydrolysierbarer Alkylarylätherstrukturen. — Holzforschung, 1968, Bd. 22, H. 6, S. 171—174.
62. Грушиников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
63. Welts D., Grodski A., Fannucci R. The mechanism of hydrolysis of methyl pseudo-2-benzoate in aqueous sulfuric acid. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 18, p. 4958—4963.
64. Laidler K. The influence of the solvent on reaction velocity. — Suomen kem., 1960, t. A33, N 2, s. 44—62.
65. Geheb D., Kasanskaja N. F., Beresin J. V. Neutrale Hydrolyse von Oxalsäurediestern in wäßrig-organischen Lösungsmittelsystemen. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, Bd. 76, N 2, S. 160—169.
66. Днепровский А. С. Границы применимости постулата Хэммонда и родственных концепций в органической химии. — В кн.: Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., 1974, вып. 2, с. 3—73.
67. Lundquist K., Ericsson L. Acid degradation of lignin. III. Formation of formaldehyde. — Acta chem. scand., 1970, vol. 24, N 10, p. 3681—3686.
68. Lundquist K., Lundgren R. Acid degradation of lignin. VII. The clearance of ether bonds. — Acta chem. scand., 1972, vol. 26, N 5, p. 2005—2023.
69. Kraitzl K., Kisser W., Gratzl J., Silbernagel H. Der β -Guajacyläther des Guajacylglycerins. Seine Umwandlung in Coniferylaldehyd und verschiedene andere Arylpropandervative. — Monatsch. Chem., 1959, Bd. 90, H. 6, S. 771—782.
70. Гринева Н. Ф. Термодинамика хлористого водорода и его кислотность в смесях диоксиана с водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1974. 22 с.
71. McTigue, Renowden P. Kinetic medium effects. IV. Hydrolysis of trimethyl phosphate in mixed solvents. — Austral. J. Chem., 1970, vol. 23, N 2, p. 297—306.
72. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
73. Аникеенко Т. С. Исследование влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений фрагментов лигнина. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1979. 22 с.
74. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Т. Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М., 1978. 177 с.
75. Селиверстова Т. С., Матусевич Л. Г., Кушнер М. А., Резников В. М. Влияние диоксиана на скорость кислотно-каталитического расщепления О-гликозидных связей. — Химия древесины (в печати).

Поступило 6 III 1984