

протолигнином при температурах 82°, 92° применен интегральный метод. Найдено, что экспериментальные данные хорошо соответствуют уравнению реакции первого порядка.

На основании полученных данных предположено последовательное вступление в реакцию группировок лигнина, способных конденсироваться с фенолом.

При температуре 82° в среднем на 10. фенилпропановых структурных единиц лигнина вступает одна молекула фенола.

Можно предположить, что в этих условиях в реакции с фенолом принимают участие параоксибензиловые спиртовые группы, т. е. реакция протекает по типу фенолформальдегидной конденсации.

Для реакции этих группировок с фенолом рассчитана константа скорости и энергия активации.

Показано, что реакция лигнина с фенолом протекает по асинхронному S_N № 1 механизму.

В. М. Резников, И. В. Сенько

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛИГНИНА МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОГО НИТРОБЕНЗОЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

I. Реакция щелочного нитробензольного окисления по праву может рассматриваться в числе важнейших методов изучения структуры лигнина. Она послужила одним из основных средств для доказательства его ароматической природы и позволяет оценить степень измененности изолированного лигнина сравнительно с протолигнином.

Количественной мерой этих изменений служит выход ванилина, получаемый при щелочном нитробензольном окислении лигнина, который закономерно падает параллельно увеличению жесткости выделения препарата. В чем суть этих изменений по снижению выхода ванилина естественно судить нельзя. Щелочное нитробензольное окисление позволяет получить более полную информацию о структурных преобразованиях лигнина, если определять одновременно выход ванилина и ванилиновой кислоты.

II. Проведена оценка воспроизводимости и точности результатов нитробензольного окисления. Оказалось, что относительные отклонения выхода от среднего значения для ванилина и ванилиновой кислоты составили 6 и 10%. В то же время для суммы ванилина и ванилиновой кислоты эта величина не превышала 5%.

III. Проведено окисление нитробензолом в щелочной среде модельных соединений лигнина. Из результатов окисления становится очевидным, что высокий выход ванилина (до 80%) получается при наличии в α -положении к ядру двой-

ной связи или гидроксильной группы, а выход ванилиновой кислоты составляет лишь 3—7%.

Наличие карбонильной группы в α -положении приводит к заметному снижению выхода ванилина (33%) при одновременном изменении соотношения между ванилином и ванилиновой кислотой — в пользу последней.

Таким образом, совершенно очевидно, что уменьшение выхода ванилина имеет место не только при конденсационных процессах, но и при изменении структуры боковой цепи.

IV. Была проведена кислотная обработка древесины ели *Picea exelsa* и препаратов лигнина Бьеркмана буфером pH 1,3 во времени при температурах 60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 150°, 200°.

Щелочное нитробензольное окисление полученных образцов показало, что при кислотной инактивации лигнина до 100° включительно не происходит конденсационных процессов с образованием новых углерод — углеродных связей, т. к. суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты практически не изменяется по сравнению с исходным препаратом.

Следует полагать, что в рассматриваемых условиях изменение в структуре лигнина произошло в основном в боковой цепи фенил-пропанового звена.

В. М. Резников, Т. В. Сухая

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА

I. Процесс кислотной делигнификации является следствием наложения конкурирующих реакций: сульфирования лигнина и его инактивации. Поэтому для понимания существа сульфитной варки, наряду с исследованием механизма растворения лигнина, первостепенное значение имеет выяснение закономерностей снижения его реакционной способности в результате действия кислой среды и повышенной температуры.

II. Обработкой опилок ели *Picea exelsa* буферной мясью pH 1,3 при температурах от комнатной до 100° С во времени от 1 до 10 часов с последующей кислой бисульфитной варкой впервые изучена кинетика кислотной инактивации лигнина.

III. Исследование скорости реакции показало, что она во всем изученном диапазоне температур изменяется во времени, причем наиболее интенсивно за первые 3—4 часа инактивации и в интервале температур 70—80° С и 90—100° С.

IV. Найдено, что процесс кислотной инактивации лигнина может быть описан топокинетическим уравнением Колмогорова-Ерофеева $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$