

видов древесной массы, так и неодинаковость механизмов действия разных отбелочных реагентов. Дифференциальный спектр отражения ТММ по отношению к РДМ (рис. 4) показывает, что термическая обработка массы приводит к возрастанию числа хромофоров во всей спектральной области, особенно при $\lambda = 400$ нм. Возможно, поэтому при реверсии белизны ТММ хромофоры появляются прежде всего в этой и близких к ней областях спектра. В образцах РДМ, отбеленной дитионитом натрия, при реверсии белизны хромофоры возникают более равномерно во всей спектральной области.

Выводы

Поведение полуфабрикатов высокого выхода при реверсии белизны в области 380...400 нм хорошо моделируют димерные модели лигнина. В области более высоких длин волн весьма вероятно участие в пожелтении также экстрактивных веществ и углеводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дьяченко Ю. И., Габриелян А. Р., Туманова Т. А. Изучение и оптимизация процесса отбелки рафинерной древесной массы дитионитом натрия // *Химия древесины*.—1991.—№ 6.—С. 17—24. [2]. Лебедева И. А., Кречетова С. П. Отбелка древесной массы.—М.: Лесн. пром-сть, 1973.—159 с. [3]. Спектрофотометрическое исследование реверсии белизны термомеханической массы под воздействием УФ-облучения / О. А. Кучинская, С. С. Пузырев, Ю. И. Дьяченко, Т. А. Туманова // *Лесн. журн.*—1990.—№ 4.—С. 92—96.—(Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Castellan A., Girard P., Vanucci C. A photoyellowing simulation of bleaching high yield wood pulp by lignin models included in a solid carbohydrate matrix // *J. Wood Chem. Technol.*—1988.—Vol. 8, N 1.—P. 73—90. [5]. Etude photochimique de dimères modèles de lignine de type α -0-4 et β -0-4 «0-methyles» / A. Castellan, C. Vanucci, J.-P. Desvergne u. a. // *C. R. Acad. Sci. Ser. II.*—1985.—T. 301, N 1.—P. 21—26. [6]. Gratzl J. S. Lichtinduzierte Vergilbung von Zellstoffen—Ursachen und Verhütung // *Papier.*—1985.—Bd. 39, N 10 A.—S. V15—V23. [7]. Janson J., Forsskah I. Farbeveränderungen der Holzstoffe und Erhöhung der Beständigkeit infolge von Lichteinwirkung // *Zellstoff und Papier.*—1989.—Jg. 38, N 2.—S. 47—50. [8]. Polcin J., Rapson W. H. Spectrophotometric study of wood chromophores in situ. I. The method of differential $(K/S)_\lambda$ curves related to bleaching and color reversion // *Tappi.*—1969.—Vol. 52, N 10.—P. 1960—1965.

Поступила 22 февраля 1994 г.

УДК 541.11

Д. А. ПОНОМАРЕВ, Л. Г. ДЬЯЧЕНКО



Пономарев Дмитрий Андреевич родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградский государственный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 60 печатных трудов в области органической химии и химии древесины.

Дьяченко Людмила Георгиевна родилась в 1952 г., окончила в 1975 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 17 печатных трудов в области химии терпеноидов.



ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ТЕРМОЛИЗА БЕНЗИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА*

На основе литературных данных вычислены тепловые эффекты реакций термоллиза бензилфенилового эфира. Показано, что в реакциях передачи цепи энтальпийные факторы не играют существенной роли. Обсуждены пути образования бензилфенолов.

Based on publication data the thermal effects of benzylphenyl ether thermolysis reactions have been calculated. It has been shown that in chain transfer reactions the enthalpy factors do not play a significant role. The ways of benzyphenols' formation are discussed.

В макромолекуле лигнина 6...8 % фенилпропановых единиц соединены бензиларильной эфирной связью $\text{ArCH}_2 - \text{OAr}$ [8]. По нашим расчетам, энергия этой связи в зависимости от характера заместителей в ароматических кольцах составляет 150...210 кДж/моль, в то время как для связи $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{CH}_3$ она равна 238 кДж/моль [13], а для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ — 259 кДж/моль [4] (указанное в монографии [2] значение 197 кДж/моль мы считаем сильно заниженным). Следовательно, эта связь является самой слабой в макромолекуле.

Поэтому при термическом воздействии на лигнин связь $\text{ArCH}_2 - \text{OAr}$ разрывается одной из первых, а состав полученных при термодеструкции продуктов будет во многом определяться превращением свободных радикалов, образовавшихся при этом. В литературе имеется достаточно много данных о составе продуктов пиролиза бензилфенилового эфира — простейшего соединения, моделирующего рассматриваемый тип связи в лигнине. Термические реакции этого соединения были изучены в широком интервале температур в присутствии различных доноров водорода и катализаторов [1, 5, 12, 14].

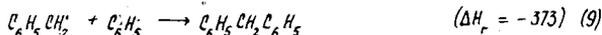
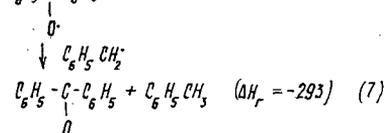
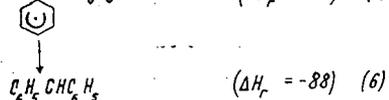
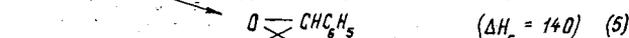
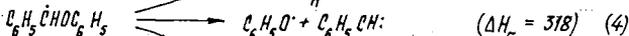
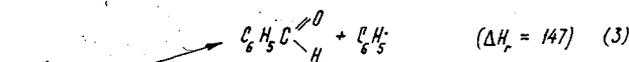
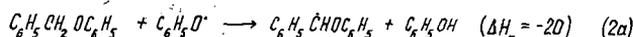
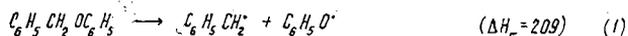
В настоящей работе нами на основе имеющихся и вычисленных термохимических данных определены энтальпии реакций образования и фрагментации свободных радикалов, участвующих в реакциях пиролиза бензилфенилового эфира, а также рассмотрены существующие представления о механизме образования продуктов пиролиза и дана оценка возможности протекания отдельных реакций.

Превращения лигнина и его модельных соединений при нагревании подробно изучены А. Н. Кислицыным [1], который в продуктах пиролиза бензилфенилового эфира (температура 325 °С, продолжительность 30 мин, степень конверсии 62 %) обнаружил бензол (0,5 %), толуол

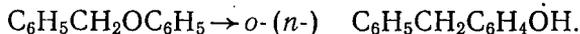
* Статья подготовлена по тематике ГНТП России «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

(4,7 %), бензальдегид (3,6 %), фенол (20,1 %), дифенилметан (8,4 %), дифенил (0,2 %), 1,2-дифенилэтан (1,2 %), бензофенон (10,4 %), *o*-бензилфенол (18,2 %), *n*-бензилфенол (6,2 %) и высококипящие неидентифицированные продукты. Для большинства из указанных веществ он предложил пути их образования.

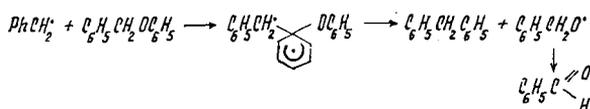
Необходимо отметить, что при пиролизе бензилариловых эфиров $C_6H_5CH_2OAr$ в присутствии тетралина или других доноров водорода в качестве основных продуктов образуются толуол, соответствующие замещенные фенолы и бензилфенолы [5, 14], т. е. в условиях, исключающих возможность протекания цепных реакций, одним из основных направлений деструкции является гомолиз по связи $C_6H_5CH_2 - OAr$. Ниже приведены основные реакции термодеструкции бензилфенилового эфира и их энтальпии ΔH_r , кДж/моль:



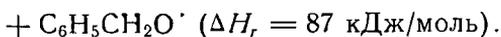
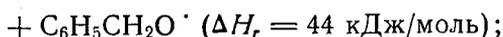
Образование *o*- и *n*-бензилфенолов, по мнению А. Н. Кислицына, происходит по типу перегруппировки Клайзена:



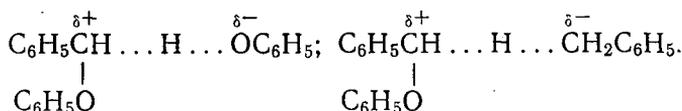
Принимая в целом предлагаемые пути образования продуктов термодеструкции бензилфенилового эфира, считаем необходимым сделать следующие замечания. Во-первых, диссоциация α -феноксibenзильного радикала с образованием феноксильного радикала и фенилкарбена по реакции (4) является термодинамически крайне невыгодной. Для этой реакции наблюдается самый большой тепловой эффект, составляющий 318 кДж/моль. Во-вторых, образование дифенилметана в столь значительных количествах (8,4 %) вряд ли происходит путем рекомбинации радикалов по реакции (9), так как аналогичные реакции рекомбинации (8) и (10) идут со значительно более низкими выходами 1, 2-дифенилэтана (1,2 %) и дифенила (0,2 %). Дифенилметан образуется, скорее всего, в результате ипсо-замещения [14]:



Энтальпия реакции ипсо-замещения с участием $C_6H_5CH_2$ значительно меньше, чем с $C_6H_5O \cdot$, что и определяет преимущественное образование дифенилметана:



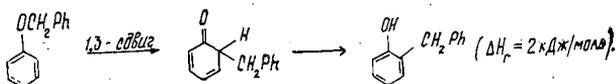
На основании равенства энтальпий реакций (2a) и (2б) можно было предположить об одинаковом участии радикалов $C_6H_5CH_2$ и $C_6H_5O \cdot$ в реакциях передачи цепи. Однако фенола, по данным А. Н. Кислицына [1], образуется в 5 раз, а по данным Р. Х. Шлозберга [14] — в 3 раза больше, чем толуола. Если в реакциях простого разрыва связи (1) термохимические факторы являются определяющими, то в реакциях передачи цепи главную роль начинают играть другие факторы. По мнению Р. Х. Шлозберга [14], одним из таких факторов может быть различная стабилизация полярного переходного состояния реакции отрыва водорода феноксильным радикалом по сравнению с бензильным:



Переходное состояние будет лучше стабилизироваться феноксильным радикалом, сродство к электрону у которого выше, чем у бензильного радикала (соответственно 2,20 и 0,88 эВ [17]).

К такому же выводу о влиянии характера переходного состояния на направление реакции можно прийти, если сравнить реакции β -разрыва (3) и изомеризации (5). При одинаковых энергетических затратах (140...150 кДж/моль) бензофенона образуется в 3 раза больше, чем бензальдегида (соответственно 10,4 и 3,6 %).

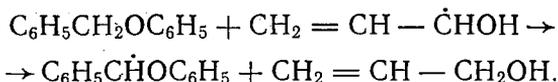
Так как фенолы являются более ценными продуктами, чем их эфиры, то термические превращения алкилфениловых эфиров (анизола, бензилфенилового эфира) в алкилфенолы (крезолы, бензилфенолы) имеют большой практический интерес. Образование бензилфенолов, как результат перегруппировки Клайзера, представляется нам маловероятным. Образование орто-изомера может протекать путем 1,3-сдвига с последующей енолизацией образующегося циклогексадиенона:



Близким к механизму синхронного 1,3-сдвига является механизм, в котором образование бензилфенолов объясняется рекомбинацией фе-

нильнго и бензильного радикалов, происходящей в клетке растворителя [14]. В этом случае взаимодействуют радикалы, образованные из одной и той же молекулы бензилфенилового эфира. Известно несколько примеров образования крезолов при пиролизе анизолла [3, 10, 15], а также имеются указания, что реакция идет либо по согласованному механизму [15], либо по схеме гетерогенной каталитической реакции на стенках реакционного сосуда [10]. Скорее всего оба процесса (термическая и каталитическая перегруппировки) протекают одновременно.

Таким образом, нами показана применимость термодеструкции бензилфенилового эфира вычислена как разность энтальпий образования продуктов реакции и исходных реагентов. Необходимые для расчетов данные об энтальпиях образования нейтральных молекул и радикалов взяты соответственно из работ [11] и [7]. Энтальпия образования бензилфенилового эфира определена на основе микроинкрементной схемы Бенсона [9]. Энтальпия образования *o*-бензилфенола рассчитана из соотношения $\Delta H_f (o\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) = \Delta H_f (o\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta H_f (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CH}_3) = -145,2 + 29,9 - (-84,3) = -31,0$ кДж/моль. Энтальпия образования α -феноксibenзильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HOC}_6\text{H}_5$ определена на основе изодесмической реакции, тепловой эффект которой приравнивали к нулю:



Энтальпии образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{OON}$ и $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ соответственно равны 33,3; 0,0 и $-123,6$ кДж/моль. Тогда

$$\Delta H_f (\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HOC}_6\text{H}_5) = 33,3 + 0,0 - (-123,6) = 157 \text{ кДж/моль.}$$

Схема расчета энтальпий образования циклических радикалов приведена в [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Кислицын А. Н. Исследование химизма термораспада компонентов древесины: Дис. ... докт. хим. наук.—Л., 1974. [2]. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы.—М.: Лесн. пром-сть, 1990.—312 с. [3]. Кислицын А. Н., Савиных В. И., Латышева В. А. Исследование термораспада анизолла // Журн. прикладной химии.—1972.—Т. 14, № 2.—С. 384—389. [4]. Коробков В. Ю., Калечиц И. В. Кинетика термоллиза пара-замещенных 1, 2-диарилэтанов. Влияние заместителя на изменение прочности CH_2-CH_2 -связи // Журн. физ. химии.—1991.—Т. 65, № 3.—С. 657—665. [5]. Корреляция между строением бензиларильных эфиров и кинетикой их термоллиза / В. Ю. Коробков, В. И. Быков, Е. Н. Григорьева, И. В. Калечиц // Кинетика и катализ.—1987.—Т. 28, № 4.—С. 1014—1015. [6]. Пономарев Д. А., Мишарев А. Д. Энтальпии образования свободных радикалов, образующихся при термодеструкции анизолла // Химия и химич. технология.—1993.—Т. 36, № 10.—С. 115—117.—(Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Тахистов В. В. Органическая масс-спектрометрия.—Л.: Наука, 1990.—222 с. [8]. Adler E. Lignin chemistry—past, present and future // Wood Sci. Technol.—1977.—Vol. 11.—P. 169—218. [9]. Benson S. W. Thermochemical Kinetics.—N. Y.: Wiley, 1976.—308 p. [10]. Bredenberg J. B-son, Masuku C. P., Vuori A. Thermal reactions of the bonds in lignin. II. Thermolysis of dihydrodehydrodiisoeugenol // Holzforschung.—1989.—Vol. 43, N 2.—P. 115—120. [11]. Cox J. D., Pilcher G.