

ХИМИЧЕСКАЯ
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.992.3:541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА БЕНЗИЛЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2020 г. Т. С. Селиверстова^{а,*}, М. А. Кушнер^а, Л. Г. Матусевич^а

^аБелорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

*e-mail: tamara.tsel@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.04.2019 г.

После доработки 05.04.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Определены кинетические параметры (константа скорости, энергия и энтропия активации) реакций кислотного-каталитического гидролиза простых бензиловых эфиров (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)метана и (4-гидрокси-3-метоксифенил)метоксиметана в широком диапазоне составов смесей воды с органическими растворителями – диоксаном, ДМСО и уксусной кислотой. Показано, что кислотный-каталитический гидролиз указанных бензиловых эфиров в смесях воды с апротонными растворителями протекает как бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения. В водных растворах уксусной кислоты механизм гидролиза может быть бимолекулярным либо мономолекулярным в зависимости от структуры эфира и содержания органического растворителя. Обсуждено влияние растворителей на скорость и механизм изученной реакции на основе сольватационных представлений.

Ключевые слова: простые бензиловые эфиры, кислотный гидролиз, влияние растворителя

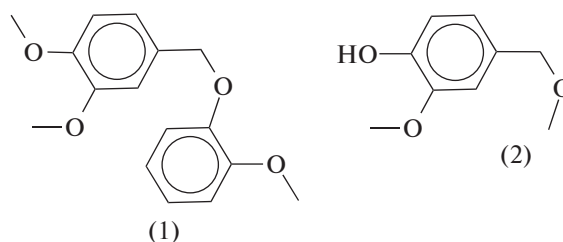
DOI: 10.31857/S0044453720020314

Изучение реакций гидролиза простых бензилэфирных связей обусловлено тем, что такая связь, наряду с другими типами простой эфирной связи и С–С-связями, является основой формирования и существования природного полимера лигнина, характеризующегося нерегулярным трехмерным сетчатым строением. Разрыв таких связей во многом определяет успех процессов делигнификации древесины и других растительных волоконистых материалов, например, для производства бумаги. Среди множества исследований альтернативных способов получения целлюлозы не теряют своей актуальности технологические процессы, относящиеся к так называемым органосольвентным способам, которые удовлетворяют возросшим требованиям к защите окружающей среды; снижению энергозатрат, имеют предпосылки к более полной рециклизации реагентов и увеличению выхода целлюлозы с приемлемыми потребительскими показателями [1–3]. Исследование превращений лигнина на соединениях, моделирующих основные типы химической связи его структурных фрагментов, позволяет вникнуть в суть процессов, протекающих при варке древесины с целью формирования оптимальных условий и прогнозирования свойств продуктов делигнификации, поскольку ранее обнаружена хорошая корреляция результатов, полученных при

изучении реакций модельных соединений с результатами органосольвентных варок древесины [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе изложены результаты проведенных нами исследований по влиянию органических растворителей диоксана, ДМСО и уксусной кислоты на скорость и механизм кислотного гидролиза 4-гидрокси- и 4-алкоксибензиловых эфиров – (3,4-диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)метана (1) и (4-гидрокси-3-метоксифенил)метоксиметана (2), моделирующих бензилэфирные структурные фрагменты лигнина:



Гидролиз эфиров осуществляли в смесях органический растворитель–вода переменного состава в диапазоне температур 50–90°C, в качестве катализатора использовалась HCl или H₂SO₄.

(3,4-Диметоксифенил)-(2-метоксифенокси)-метан (**1**) синтезирован из ванилина: метилированием диметилсульфатом получали вератровый альдегид, затем последний по реакции Канниццаро превращали в вератровый спирт, после чего замещали спиртовый гидроксил тионилхлоридом и полученный вератрилхлорид обрабатывали гваяколятом натрия по Вильямсону. $T_{пл} = 72^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным [5].

4-Гидрокси-3-метоксифенилметоксиметан (**2**) синтезирован согласно [6] из ванилина восстановлением натрия боргидридом с последующим метилированием ванилинового спирта. $T_{пл} = 34\text{--}35^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным.

Диоксан очищали согласно [7], ДМСО перегоняли под вакуумом, ледяную уксусную кислоту использовали без дополнительной очистки.

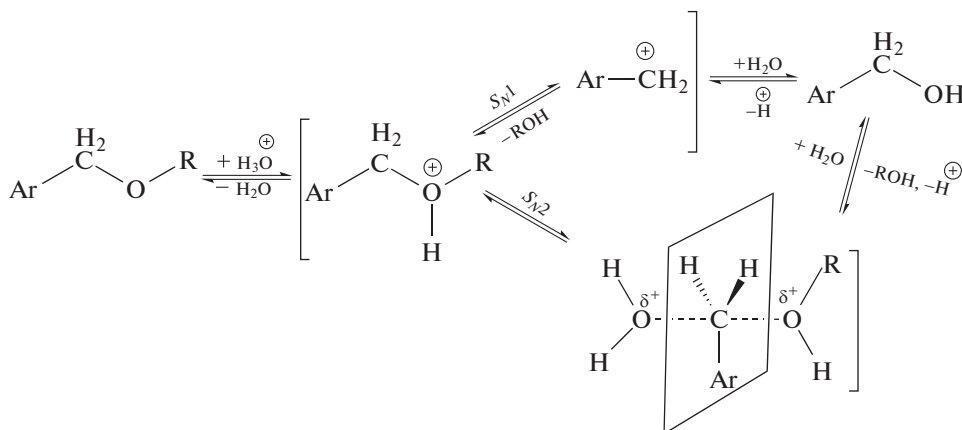
Кинетические исследования проводили ампульным методом. Пробы с реакционной смесью выдерживали в запаянных ампулах в термостате. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывали и определяли концентрацию необходимых веществ. Кинетику гидролиза эфира **1**

определяли по концентрации гваякола, эфира **2** — по концентрации ванилинового спирта. Концентрацию фенольных соединений определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 612 нм [8], в основу которого положена способность фенолов с незамещенным *para*-положением и гваяцилкарбинолов образовывать с хинон-монохлоримидом в щелочной среде окрашенные соединения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм гидролиза

Гидролиз бензилэфирных связей лигнина может быть отнесен к одному из наиболее распространенных типов органических реакций — нуклеофильному замещению (S_N). Для нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода различают два крайних случая с точки зрения механизма: мономолекулярное замещение (S_N1) и бимолекулярное замещение (S_N2). Оба механизма для кислотного гидролиза бензилэфирной связи можно представить следующей схемой:



Однако в отличие от других S_N -реакций изучению механизма гидролиза бензиловых эфиров не уделялось достаточно внимания, поскольку обычные диалкиловые и алкилариловые эфиры мало активны. Среди органических растворителей, используемых для органосольвентных способов делигнификации, особое внимание заслуживают апротонные растворители — диоксан, диметилсульфоксид (ДМСО), и протонный растворитель уксусная кислота.

На рис. 1 приведены зависимости скорости гидролиза бензиловых эфиров **1** и **2** от состава растворителя. Добавка к воде апротонных растворителей приводит к существенному уменьшению

(почти на два порядка) скорости расщепления эфирной связи. Причем характер зависимости $k_{эксп}$ от мольной доли растворителя (X_s) практически одинаков для обоих эфиров как в среде водного диоксана, так и в среде водного ДМСО. Следовательно, в данных растворителях гидролиз 4-гидрокси- и 4-алкоксибензиловых эфиров протекает по одному и тому же механизму.

Эффект влияния уксусной кислоты не тождественен у обоих эфиров. Для соединения **1** в водных растворах уксусной кислоты наблюдается постоянное увеличение скорости реакции с возрастанием концентрации уксусной кислоты (рис. 1). Скорость реакции гидролиза эфира **2** при

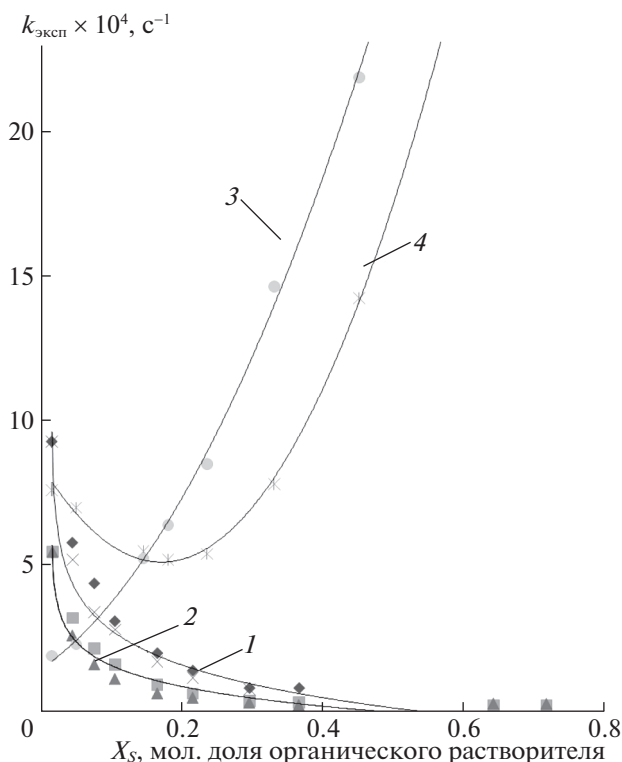


Рис. 1. Зависимости константы скорости гидролиза простых бензиловых эфиров от состава смешанного растворителя: 1 – эфир 1, вода–диоксан и вода–ДМСО; 2 – эфир 2, вода–диоксан и вода–ДМСО; 3 – эфир 1, вода–уксусная кислота; 4 – эфир 2, вода–уксусная кислота.

добавке к воде уксусной кислоты первоначально снижается, достигая минимального значения в области $X_s = 0.2$ мольных долей, что соответствует 30–40% содержанию уксусной кислоты, а затем резко возрастает. Это свидетельствует в пользу того, что механизм гидролиза соединения 2 изменяется с возрастанием концентрации уксусной кислоты.

Математическая обработка экспериментальных результатов показала наличие линейной корреляции между логарифмом константы скорости кислотного гидролиза эфиров 1 (k_1) и 2 (k_2) в смесях вода–диоксан и вода–ДМСО при различном содержании органического растворителя, описываемой уравнением $\lg k_1 = a + b \lg k_2$.

Соблюдение такой зависимости (рис. 2) указывает на единый механизм гидролиза этих эфиров в средах вода–апротонный растворитель. Отсутствие такой корреляции для смесей вода–уксусная кислота свидетельствует о различии механизмов гидролиза эфиров 1 и 2 в этой системе растворителей.

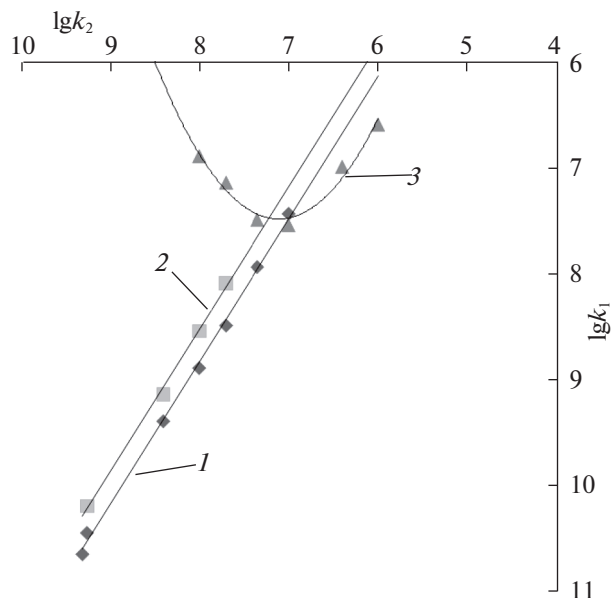


Рис. 2. Зависимости $\lg k_1 = f(\lg k_2)$ для кислотного гидролиза бензиловых эфиров 1 и 2 в водно-органических средах переменного состава: 1 – вода–диоксан; 2 – вода–ДМСО; 3 – вода уксусная кислота.

Термодинамические параметры реакции

На основании кинетических измерений для различных составов смешанных растворителей и различных температур рассчитаны термодинамические параметры гидролиза изученных эфиров – свободная энергия активации, энтальпия и энтропия активации (табл. 1).

Как свидетельствуют полученные данные, увеличение доли апротонного растворителя в бинарной смеси приводит к возрастанию свободной энергии активации гидролиза простых бензиловых эфиров. Энтальпия активации при этом снижается, а энтропия изменяется в сторону более высоких отрицательных значений. В средах вода–протонодонорный растворитель в случае гидролиза эфира 2 увеличение доли уксусной кислоты приводит к снижению свободной энергии активации, уменьшению энтальпии активации. Энтропия активации гидролиза данного эфира имеет положительные значения во всем исследованном диапазоне состава смешанного растворителя. В случае гидролиза эфира 1 с увеличением доли уксусной кислоты в бинарном растворителе свободная энергия активации сначала возрастает, а затем с $X_s = 0.22$ мол. доли снижается. Энтальпия активации при этом монотонно возрастает, а энтропия активации изменяется от высоких отрицательных значений до положительных.

Полученные значения термодинамических параметров реакции кислотного гидролиза простых бензиловых эфиров позволяют сделать вы-

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций кислотного-каталитического гидролиза простых бензиловых эфиров

Органический растворитель	X_S , мольная доля	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/(моль К)
1				
Диоксан (0.01 М HCl)	0	102.7	95.8	-16.7
	0.02	103.5	90.8	-30.1
	0.12	107.3	87.0	-50.2
	0.32	111.0	76.2	-104.7
ДМСО (0.01 М HCl)	0.03	103.7	91.3	-37.8
	0.15	108.5	91.3	-49.0
	0.37	114.4	73.2	-123.5
Уксусная кислота (0.01 М H ₂ SO ₄)	0	101.5	74.6	-83.5
	0.12	102.6	76.6	-78.7
	0.22	102.4	78.4	-72.8
	0.31	102.2	94.1	-24.7
	0.44	100.5	100.9	2.84
2				
Диоксан (0.01 М HCl)	0	108.0	108.9	3.7
	0.02	109.7	104.9	-10.5
	0.12	113.1	99.1	-35.5
	0.32	115.6	94.7	-55.9
ДМСО (0.01 М HCl)	0.03	109.8	106.3	-7.0
	0.15	113.1	100.1	-32.8
	0.37	114.4	95.2	-57.0
Уксусная кислота (0.01 М H ₂ SO ₄)	0	102.6	111.1	35.2
	0.03	101.5	109.5	33.7
	0.12	99.7	107.4	32.9
	0.22	98.0	105.3	31.5
	0.44	96.0	103.1	30.9

вод о механизме исследуемой реакции в смешанных растворителях. В смесях вода–апротонный растворитель для обоих эфиров более вероятен бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения, о чем свидетельствуют более высокие значения ΔH^\ddagger . В средах вода–уксусная кислота для эфира **2** предпочтителен мономолекулярный механизм, на что указывают высокие значения ΔH^\ddagger и положительные значения ΔS^\ddagger . В случае

гидролиза эфира **1** добавка протондонорного растворителя приводит к изменению механизма реакции от бимолекулярного к мономолекулярному, о чем свидетельствует характер зависимости $\Delta G^\ddagger = f(X_S)$, а также изменение значений ΔS^\ddagger от отрицательных до положительных.

Обнаружено также наличие линейной корреляции между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger описывае-

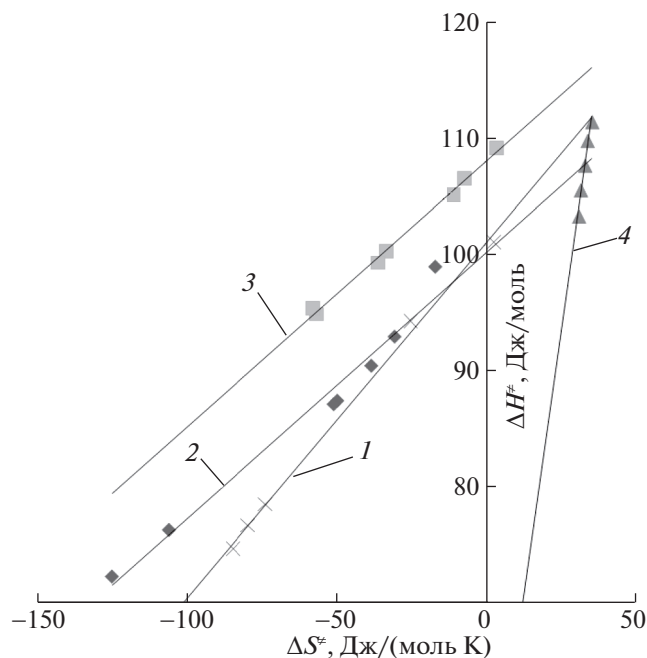


Рис. 3. Зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ для кислотного гидролиза бензиловых эфиров в водно-органических средах переменного состава: 1 – эфир 1, вода–диоксан и вода–ДМСО; 2 – эфир 1, вода–уксусная кислота; 3 – эфир 2, вода–диоксан и вода–ДМСО; 4 – эфир 2, вода–уксусная кислота.

мой уравнением $\Delta H^\ddagger = a + b\Delta S^\ddagger$ (рис. 3) для гидролиза простых бензиловых эфиров 1 и 2.

Влияние апротонных растворителей и диоксана и ДМСО для каждого из эфиров укладывается в одну линейную зависимость. Такое совпадение зависимостей для смесей вода–апротонный растворитель является признаком единого механизма гидролиза этих эфиров. В то же время в смесях вода–уксусная кислота такая линейная корреляция имеет место для каждого эфира в отдельности.

Роль полярности среды

Скорость многих гидролитических реакций, катализируемых кислотами, хорошо описывается электростатической теорией, учитывающей взаимосвязь константы скорости реакции с диэлектрической проницаемостью среды. Основным положением этой теории является тот факт, что в отсутствие специфической сольватации в растворе наблюдается прямолинейная зависимость $\lg k = f(1/\epsilon)$. Отклонение от линейности или отсутствие таковой указывают на существенный вклад специфической сольватации. Данная зависимость была применена для описания электростатических взаимодействий в реакциях кислотно-каталитического гидролиза сложных эфиров и амидов [9]. Наблюдавшийся отрицательный на-

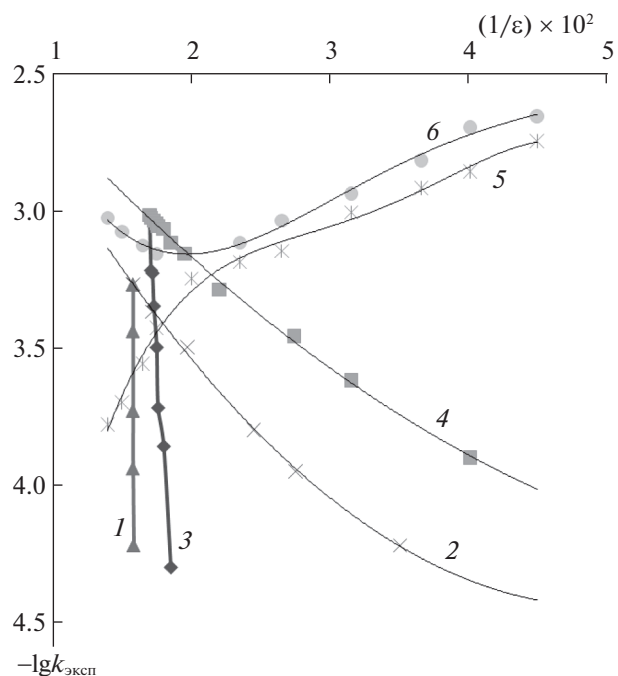


Рис. 4. Зависимости $\lg k$ от $(1/\epsilon)$ для гидролиза простых бензиловых эфиров: 1 – эфир 1, вода–диоксан; 2 – эфир 1, вода–ДМСО; 3 – эфир 2, вода–диоксан; 4 – эфир 2, вода–ДМСО; 5 – эфир 1, вода–уксусная кислота; 6 – эфир 2, вода–уксусная кислота.

клон полученной зависимости был интерпретирован в качестве доказательства высокой полярности переходного состояния.

Нами при кислотном гидролизе простых бензиловых эфиров в присутствии апротонных растворителей обнаружена аналогичная зависимость константы скорости от полярности среды (рис. 4). Поэтому можно полагать, что в случае кислотного гидролиза исследуемых эфиров переходное состояние сильно полярно.

В области больших концентраций воды эта зависимость практически линейна, что указывает на преобладание влияния электростатических взаимодействий в растворе, без существенного вклада специфической сольватации.

Для учета электростатических взаимодействий в растворе используются эмпирические зависимости константы скорости и диэлектрической проницаемости среды [10]. Для ион-дипольного взаимодействия, к которому может быть отнесен гидролиз бензиловых эфиров, эта зависимость описывается уравнением $\lg k_\epsilon = \lg k_{\epsilon=\infty} + [Z]e\mu/(KT r^\ddagger \epsilon)$, где $k_{\epsilon=\infty}$ – константа скорости при бесконечно большом значении ϵ , Z – число единиц заряда иона, e – заряд электрона, μ – дипольный момент воды, K – постоянная Больцмана, T – температура, r^\ddagger – расстояние максимального сближения реагирующих частиц в лимити-

рующем акте реакции (радиус активированного комплекса).

Данное уравнение дает возможность определить расстояние наибольшего сближения между реагирующими частицами в лимитирующей стадии реакции r^{\ddagger} , значение которого также можно использовать для оценки наличия специфических эффектов среды. Для соединений **1** и **2** значения r^{\ddagger} в водно-диоксановой среде 0.93 нм и 0.216 нм соответственно. Порядок этих величин говорит о том, что диэлектрическая проницаемость среды оказывает существенное влияние на кислотный гидролиз простых бензиловых эфиров, во всяком случае, роль ее сравнима с ролью специфической сольватации. В системе ДМСО–вода получены неразумно малые значения параметра r^{\ddagger} (0.034 нм и 0.036 нм соответственно), что указывает на преобладающее влияние специфических эффектов среды.

В случае системы ДМСО–вода специфические эффекты значительно перекрывают влияние диэлектрической проницаемости. Для ДМСО характерно сильное взаимодействие с водой. Можно предположить, что чем сильнее взаимодействие апротонного растворителя с водой, тем больше будет ослабляться сольватация активированного комплекса. Данные физико-химических исследований смешанных растворителей [11] указывают на уменьшение силы взаимодействия между апротонным растворителем и водой в последовательности ДМСО > диоксан.

Для водно-уксуснокислых сред зависимость $\lg k = f(1/\epsilon)$ (рис. 4) в случае эфира **1** практически прямолинейна в области небольшого содержания уксусной кислоты и имеет положительный наклон, что свидетельствует в пользу участия в лимитирующем акте положительного иона и указывает на карбокатионный механизм превращения (S_N1). Рассчитанная величина r^{\ddagger} (0.117 нм) показывает, что наряду со специфической сольватацией имеют место электростатические взаимодействия, которые оказывают значительное влияние на скорость реакции. Увеличение содержания уксусной кислоты вызывает перегиб зависимости $\lg k = f(1/\epsilon)$, что может быть обусловлено специфической сольватацией реагирующих частиц и переходного состояния.

Для гидролиза эфира **2** на зависимости $\lg k$ от $1/\epsilon$ можно выделить два практически прямолинейных отрезка. В смешанном растворителе с большим содержанием уксусной кислоты ($X_s > 0.32$ мол. доли) получен положительный наклон этой зависимости, подтверждающий участие в реакции карбокатиона (механизм S_N1). В области больших концентраций воды наклон зависимости отрицательный, что свидетельствует в пользу преобразования механизма реакции.

Интерпретация влияния уксусной кислоты на скорость гидролиза бензиларильной связи может быть дана на основе сольватационных представлений. Если один из компонентов бинарной смеси способен к специфической сольватации, в системе протекают параллельно и независимо друг от друга два процесса: с участием специфической сольватации $M...S_i$ и несольватированной M частиц. Суммарная скорость процесса определяется как $V = k^0[M] + k_i[M...S_i]$. Следовательно, в растворителях с низким содержанием специфически сольватирующего компонента общая скорость реакции будет определяться произведением $k^0[M]$. При переходе к смесям с большим содержанием компонента S_i за счет сдвига сольватационных равновесий вклад концентрации $M...S_i$ в общую скорость процесса возрастает и может оказывать доминирующее влияние, если k^0 и k_i сравнимы. В соответствии с приведенным уравнением в растворителе вода–уксусная кислота с низким содержанием специфически сольватирующего компонента – уксусной кислоты – можно предположить протекание реакции в основном с участием специфически несольватированной частицы по бимолекулярному механизму (S_N2). В этом случае на скорость реакции сильное влияние оказывает полярность среды. С увеличением мольной доли уксусной кислоты в смешанном растворителе происходит понижение полярности среды, что и обуславливает уменьшение скорости реакции. В концентрированных растворах уксусной кислоты возрастает роль частиц специфически сольватированных уксусной кислотой. С увеличением доли уксусной кислоты в смешанном растворителе их концентрация возрастает за счет сдвига сольватационных равновесий, что и обуславливает увеличение скорости гидролиза.

Роль воды в реакции кислотного гидролиза бензиловых эфиров

Роль воды особенно отчетливо прослеживается при исследовании гидролиза в средах с апротонными растворителями. Для гидролитических реакций в водно-органических средах часто обнаруживают линейную логарифмическую зависимость между константой скорости и концентрацией воды либо ее активностью (a_w), которая выражается уравнением $\lg k = A + n \lg a_w$, где A и n – постоянные величины. Изучение данной зависимости дает возможность получить дополнительную информацию о механизме превращения. Данная зависимость имеет линейный характер, если коэффициенты активности исходного и переходного состояний изменяются синхронно при варьировании состава растворителя [12].

В случае гидролиза исследуемых эфиров **1** и **2** зависимости $\lg k$ от $\lg a_w$ оказалась линейной лишь

Таблица 2. Значения постоянных A и n в уравнении (3) для кислотно-каталитического гидролиза бензиловых эфиров в водно-органических средах

Эфир	Растворитель	n	$-A$
1	диоксан–вода	3.5	9.3
	ДМСО–вода	3.2	8.9
2	диоксан–вода	3.0	8.2
	ДМСО–вода	2.1	6.7

в области низких концентраций апротонного растворителя (\sim до $X_s = 0.2$ мол. доли). При более высоком содержании диоксана и ДМСО наблюдается сильное отклонение от линейности.

Из сравнения численных значений постоянных A (табл. 2) 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. Полученный результат подтверждает, что в данных растворителях кислотно-каталитический гидролиз простых бензиловых эфиров протекает по одному и тому же механизму с участием высо-

ко полярного переходного состояния по свойствам подобно исходному состоянию [12].

Константа n интерпретируется как число молекул воды, принимающих участие в сольватации при переходе от исходного состояния к переходному. Для обоих эфиров наблюдается некоторая тенденция к уменьшению n при использовании ДМСО–вода, что указывает на более сильное взаимодействие ДМСО с водой.

Для кислотного гидролиза бензиловых эфиров оказалась также линейной и логарифмическая зависимость константы скорости от соотношения количества воды и апротонного растворителя в диапазоне концентраций апротонного растворителя $X_s = 0.05–0.3$ мол. доли (рис. 5).

Тангенс угла наклона данной зависимости (m) интерпретируется как “истинное” количество молекул воды, непосредственно связанных с субстратом в активированном комплексе [12]. Для обоих изученных эфиров эта величина, рассчитанная по углу наклона прямолинейных участков этой зависимости, $m = 1$ и не зависит от природы растворителя. Следовательно, в смесях вода–апротонный растворитель с бензиловым эфиром в активированном комплексе прочно связана одна молекула воды, непосредственно принимающая участие в реорганизации электронных конфигураций, связанных с протеканием гидролиза.

Итак, на основании вышеизложенных экспериментальных фактов можно сделать вывод относительно влияния растворителей на скорость и механизм исследуемой реакции. Так кислотно-каталитический гидролиз бензиловых эфиров в смесях воды с апротонными растворителями диоксаном и ДМСО протекает как бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения (S_N2). Однако, естественно, это не означает, что образование новой и разрыв старой связи должен протекать строго синхронно. Переходное состояние в данном процессе обладает высокой полярностью – связь бензильного атома с уходящей группой более рыхлая, чем вновь образующаяся связь. В этом процессе первостепенную роль играет влияние апротонного растворителя на изменение сольватации исходных веществ и переходного состояния. Снижение скорости гидролиза происходит вследствие уменьшения сольватации переходного состояния за счет связывания молекул воды молекулами ДМСО и диоксана. Поскольку вода отличается от апротонных растворителей в основном способностью быть донором протонов, можно предположить, что при сольватации переходного состояния наряду с электростатическими силами важную роль играют водородные связи.

В водно-уксуснокислых средах механизм гидролиза бензиловых эфиров зависит от структуры эфира и состава среды. В высококонцентриро-

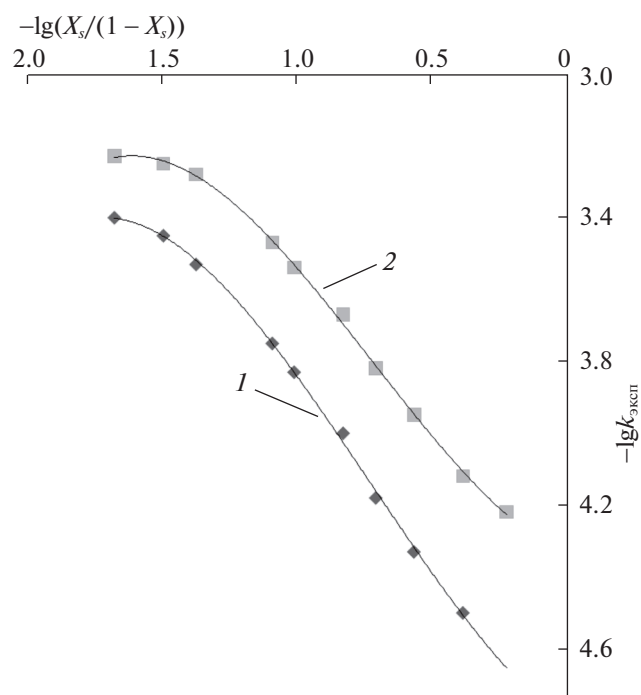


Рис. 5. Зависимости $\lg k = f(\lg(X_s/(1 - X_s)))$ для гидролиза бензиловых эфиров в смесях воды с апротонными растворителями: 1 – эфир 1, 2 – эфир 2.

ванных растворах ионизирующего растворителя уксусной кислоты реакция протекает через образование карбокатиона в лимитирующей стадии (S_N1). Этот же механизм характерен и для гидролиза бензиловой алкильной связи в разбавленных растворах уксусной кислоты, где гидролиз бензиларильной простой эфирной связи протекает по бимолекулярному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахгелдиев Ф.Х., Адилова Л.И., Сафарова Г.М., Махмудова Р.А. // Современные исследования. 2018. № 2. С. 6. <http://www.nauka.org.ru/wp-content/uploads>.
2. Барбаш В.А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2012. № 1. С. 27.
3. Гермер Э.И. // Лесной журнал. 2003. № 4. С. 99.
4. Дёмин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. СПб.: СПбГЛТУ, 2013. 100 с.
5. Larsson P., Lindberg B. // Acta chem. Scand. 1962. V. 16. № 7. P. 1757.
6. Mikawa N. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1954. V. 27. № 1. P. 53.
7. Денеш И. Тирование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
8. Резников В.М., Якубовский С.Ф. // Химия древесины. 1972. Вып. 11. С. 61.
9. Laidler K. // Suomen kem. 1960. V. A33. № 2. P. 44.
10. Амис Э.А. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
11. Наберухин Ю.И., Розов В.А. // Успехи химии. 1971. Т. 40. Вып. 3. С. 369.
12. Geheb D., Kasanskaja H.F., Berezin J.V. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1972. Bd. 76. № 2. S. 160.