

Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами

В.А.Демин, В.В.Шерешовец, Ю.Б.Монаков

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167000 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, факс (821)243–6677*

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (347)235–6066*

Систематизированы и обобщены данные по реакционной способности и процессам окисления лигнина и модельных соединений пероксидом водорода, озоном и диоксидом хлора, а также по окислительной деструкции лигнина сульфатной целлюлозы последовательным воздействием различными реагентами в ходе ее отбелки. Рассмотрены концепции активации лигнина к селективному окислению и кинетические особенности окислительной делигнификации сульфатной целлюлозы.

Библиография — 157 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1029
II. Структура лигнина	1030
III. Окисление модельных соединений	1033
IV. Комбинированное окислительное воздействие на лигнин сульфатной целлюлозы	1042
V. Активация лигнина к окислению кислородом и пероксидом водорода	1043
VI. Озонирование сульфатной целлюлозы	1044
VII. Принципиальная схема селективной деструкции остаточного лигнина перокси-реагентами	1045
VIII. Кинетические методы оценки реакционной способности остаточного лигнина	1046
IX. Заключение	1048

I. Введение

Древесина представляет собой сложную полимерную композицию, основными компонентами которой являются лигнин и целлюлоза.^{1–7} В химико-технологических процессах получения целлюлозы из древесного сырья лигнин и целлюлоза участвуют во множестве параллельно протекающих окислительно-восстановительных превращений, выступая как единый комплекс (техническая целлюлоза).

Селективная окислительная деструкция технических лигнинов, особенно сульфатного (видоизмененного в процессе

сульфатной варки природного полимера), является трудной задачей, что связано главным образом со сложностью химического строения лигнина, обусловленной отсутствием единообразия структурных элементов, и чрезвычайной изменчивостью свойств этого полифункционального полимера.

Решение проблем окислительной деструкции остаточного[†] лигнина перокси-реагентами (O_3 , $RC(O)OOH$, H_2O_2) имеет большое практическое значение, так как при современном производстве целлюлозы (в котором преобладает сульфатное) в ходе ее отбелки расходуются миллионы тонн хлора, а токсичные хлорпроизводные, в том числе диоксины, загрязняют окружающую среду.

Используемые многоступенчатые схемы полного окисления остаточного лигнина различными комбинациями реагентов разработаны на основе эмпирического подхода. Такие схемы обычно не имеют строгого физико-химического обоснования, не всегда учитывают характер предшествующих обработок, формирующих физико-химические свойства остаточного лигнина, воздействие кислотно-основного катализа. Учет этих факторов приобретает особое значение при замене хлора и хлорсодержащих реагентов (используемых при получении целлюлозы) на экологически более приемлемые соединения (пероксид водорода, пероксикислоты, кислород и озон), которые характеризуются относительно низкой активностью при взаимодействии с лигнином.

В.А.Демин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией химии древесины ИХ Коми НЦ УрО РАН. Телефон: (821)243–2427, e-mail: kav@chemi.komi.ru

Область научных интересов: окислительно-восстановительные превращения лигнина и целлюлозы, физикохимия делигнификации, структура и свойства целлюлозы и ее производных.

В.В.Шерешовец. Доктор химических наук, заведующий лабораторией окислительных процессов ИОХ УНЦ РАН.

Телефон: (347)235–6066, e-mail: chemorg@academy.bashnet.ru

Область научных интересов: физикохимия окислительно-восстановительных процессов, химия органических триоксидов.

Ю.Б.Монаков. Доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией стереорегулярных полимеров того же института.

Телефон: (347)235–6166, e-mail: chemorg@academy.bashnet.ru

Область научных интересов: физикохимия природных и синтетических полимеров.

Дата поступления 26 октября 1998 г.

[†] Лигнин, остающийся в сульфатной целлюлозе после варки.

Реакционная способность остаточного лигнина технических целлюлоз и природного лигнина, механизмы взаимодействия лигнина с различными реагентами в процессах получения целлюлозы из древесного сырья были рассмотрены в ряде обзоров.^{4,8–10} В двух последних из них (см.^{9,10}) представлены механизмы элементарных реакций и охарактеризовано большинство реагентов, используемых в химии древесины, а также приведены схемы реакций с низкомолекулярными соединениями, моделирующими фрагменты структуры лигнина. Однако эти данные позволяют лишь объяснить, но не прогнозировать результат того или иного окислительно-восстановительного воздействия на остаточный лигнин. Это связано с тем, что обычно окислительную деструкцию лигнина при делигнификации целлюлозы проводят в несколько стадий, так как лигнин не поддается одностадийному селективному полному окислению одним реагентом.

В то же время лигнин (точнее, лигнины) представляет собой химически изменчивый полифункциональный полимер, который невозможно выделить как индивидуальное вещество в неизменном состоянии. Поэтому на каждую последующую стадию процесса окислительной деструкции поступает уже «другой» лигнин, причем в виде лигноцеллюлозной композиции (технической целлюлозы). Любое химическое воздействие изменяет не только функциональный, полимолекулярный состав лигнина, но и связанные с ним число, соотношение и силу электрофильных и нуклеофильных центров, а также содержание «слабых» связей в полимере.

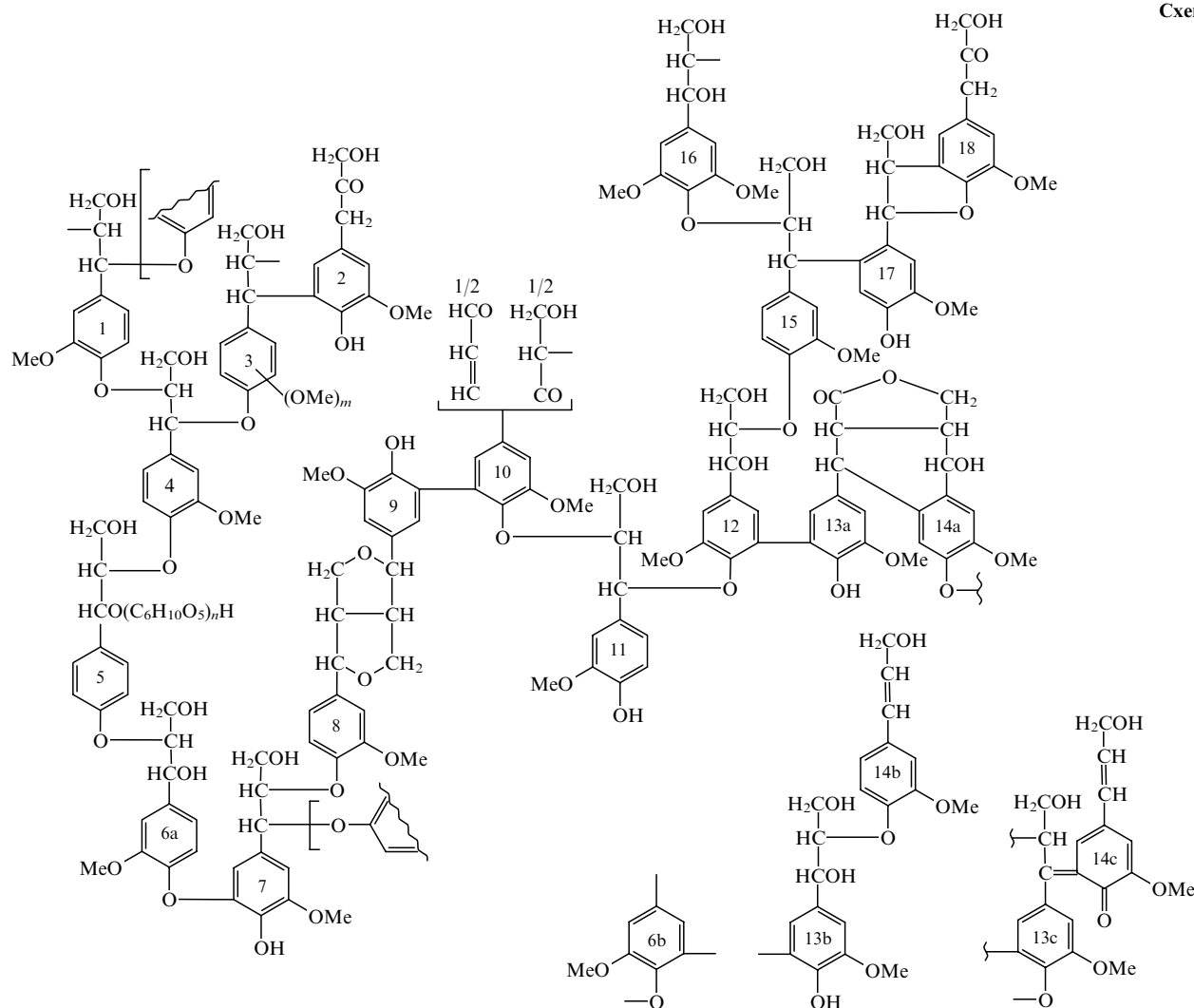
Необходимость учета и систематизации изложенных выше факторов привела к разработке такого подхода, при котором многостадийный процесс окислительной деструкции остаточного лигнина рассматривается как единый комплекс окислительно-восстановительных превращений, где каждая стадия обработки «готовит», активирует лигнин к последующей стадии, создавая активные центры для реагентов той или иной природы — нуклеофилов или электрофилов.

В настоящем обзоре дана краткая характеристика структуры лигнина, рассмотрены реакции некоторых (трудно-окисляемых) модельных соединений с кислородом, гидропероксидом-анионом, озоном и диоксидом хлора, процессы делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и озоном, а также активация лигнина к окислительной деструкции различными реагентами. Сформулирована концепция селективного окисления лигнина последовательным воздействием перокси-реагентов, позволившая разработать наиболее эффективные схемы отбеливания целлюлозы, и обсуждены особенности кинетики окислительной деструкции лигнина в процессах делигнификации сульфатной целлюлозы.

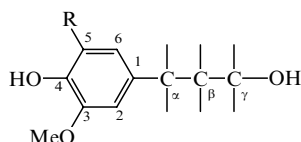
II. Структура лигнина

Лигнины представляют собой высокомолекулярные полифункциональные соединения ароматической природы (на схеме 1 приведена структурная модель хвойного лигнина по Фрейденбергу). В составе древесины они выполняют необходимые для жизни дерева функции: механическую, хими-

Схема 1



ческую и биологическую,^{1–4} т.е. придают ему прочность, предохраняют от окисления и от действия микроорганизмов. Лигнин, формирующийся в процессе биосинтеза, находится в тесном окружении макромолекул целлюлозы и нецеллюлозных полисахаридов, что приводит к образованию лигно-углеводной полимерной матрицы. Химические, физико-химические и механические взаимодействия лигнина с целлюлозой обеспечивают формирование сложной полимерной композиции — древесины — и определяют реакционную способность ее основных компонентов в химико-технологических процессах. Структура лигнинов древесных пород построена из замещенных фенолпропановых единиц. Наиболее часто встречаются фрагменты гваяцил- и сирингилпропанола.^{11–17}



R = H, OMe.

Структурные единицы соединены друг с другом различными эфирными и углерод-углеродными связями.^{18–21}

Для лигнина характерны нерегулярность строения и поливариантность связей, поэтому его макромолекулу невозможно однозначно описать простой комбинацией связей нескольких (или множества) мономеров (замещенных фенолпропановых единиц).^{22–26} Структура лигнина до сих пор остается предметом моделирования.^{27–30}

На основе изучения продуктов этанолиза, тиацетололиза, окисления,^{31–33} гидрогенолиза,³⁴ данных элементного анализа, определения функциональных групп, сравнения свойств природного лигнина и дегидрополимеров (ДГП) на основе замещенных фенолпропанов, спектральных данных (ЯМР ¹H и ¹³C, ИК- и УФ-спектры),^{20, 22, 35, 36} результатов гель-хроматографии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии был предложен ряд схем строения лигнинов (например, схема 1).²⁸ Фрагмент молекулы лигнина, изображенный на схеме Фрейденберга, содержит 18 фенолпропановых единиц и отражает соотношение основных типов структурных единиц, связей и функциональных групп. Эту схему дополняют альтернативные структурные элементы (типа 6b, 13b, 14b и 13c, 14c). Позднее Адлером³⁷ была предложена схема строения фрагмента молекулы елового лигнина, в состав которой входили 16 фенолпропановых единиц. Очевидно, что в таких небольших фрагментах трудно точно учесть соотношение некоторых структур и связей. Разработанная впоследствии³⁸ модель хвойного лигнина включала 28 фенолпропановых единиц, в том числе некоторые альтернативные структурные элементы, отсутствующие в схеме Адлера. Кроме моделей с относительно небольшим количеством фенолпропановых единиц, построенных случайным сочетанием функциональных групп, связей и структур, предложен ряд более полных структурных моделей хвойного лигнина, рассчитанных с помощью компьютера. Так, модель лигнина, предложенная Глассером,³⁹ с общей молекулярной массой > 17 000 содержит 94 фенолпропановых единицы и учитывает большую часть известных аналитических данных. Результаты моделирования молекулярной структуры лигнинов (модели Глассера,³⁹ Эриксона⁴⁰ и Нимца⁴¹) приведены в табл. 1.

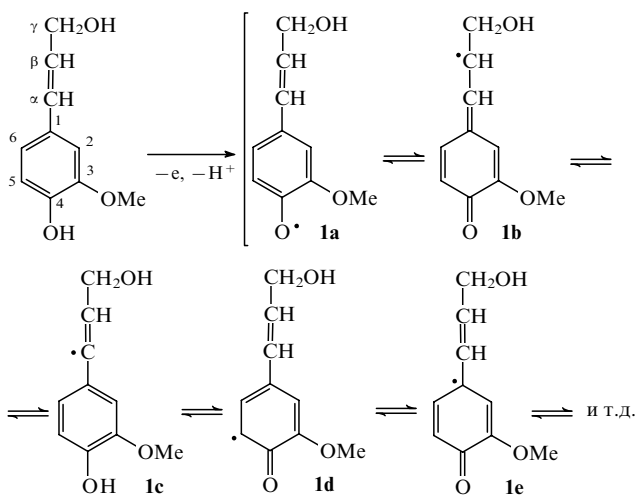
Структурная неоднородность лигнинов обусловлена особенностями биогенеза лигнина в древесной ткани. Первой ступенью биохимического процесса формирования лигнина является ферментативное окислительное депротонирование *n*-гидроксикоричных спиртов (кумарового, кониферилевого, синапового) с образованием системы, содержащей радикалы **1a–e** (схема 2).³⁸

Таблица 1. Типы и число связей между структурными единицами в различных моделях лигнина.¹⁸

Тип связи	Число связей на 100 фенолпропановых единиц ^a		
	I	II	III
C(β)–O–C(4)	55	65	49–51
C(α)–O–C(4)	—	—	6–8
C(β)–O–C(5)	16	6	9–15
C(β)–C(1)	9	15	2
C(5)–C(5)	9	2.3	9.5
C(4)–O–C(5)	3	1.5	3.5
C(β)–C(β)	2	5.5	2
C(α)–O–C(γ)	10	—	—
C(α)–C(β)	11	2.5	—
C(β)–C(6), C(6)–C(5)	2	—	4.5–5.0 ^b

^a I — модель Глассера,³⁹ II — модель Нимца,⁴¹ III — модель Эриксона.⁴⁰ ^b Включая связи C(1)–O–C(4) и C(1)–C(5).

Схема 2



Рекомбинация двух радикалов дает один из 36 возможных димеров. Далее димеры вновь подвергаются пероксидному окислению, в результате которого возникают димерные радикалы, из которых может образоваться несколько сотен вариантов тетрамеров. Случайность локализации электрона предопределяет случайный характер и неупорядоченность структуры лигнина.^{3, 5}

Однако не все варианты сочетаний мономеров равновероятны. С помощью квантово-химических расчетов было показано, что распределение электронной плотности способствует образованию простой эфирной связи C(β)–O–C(4) (сочетание радикалов **1a** и **1b**). Действительно, этот тип связей является преобладающим в лигнинах (см. табл. 1). Распределение функциональных групп по типам связей для атомов C(α), C(β) и C(γ) боковой цепи представлено диаграммой Ридхольма³⁸ (табл. 2). Таким образом, в настоящее время в научной литературе отсутствует однозначное определение лигнина как химического соединения, что существенно затрудняет оценку его реакционной способности методами органической химии, т.е. с помощью изучения реакций простых моно- и димеров, моделирующих различные замещенные фенолпропановые структурные единицы лигнина. Такие исследования не позволяют однозначно прогнозировать взаимодействие окислителей с лигнином, однако дают полезную информацию о вероятных элементарных реакциях различных функциональных групп с окислителями.

Таблица 2. Распределение функциональных групп по типам связей в модели лигнина по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C (диаграмма Ридхольма).

Группа	Структурная единица ^a	Доля
C(γ)—ОН	Типа кониферилового спирта	0.04
C(γ)—ОН	Типа дигидроконицерилового спирта	0.03
C(γ)—ОН	Типа гваяцилглицерина	0.02
C(γ)—ОН	Другие единицы, содержащие первичные спирты	0.60
C(γ)=O	Типа кониферилового альдегида	0.03
C(γ)—O—C(α)	Пинорезинол, фенилизохроман, единицы открытого типа	0.18
C(γ)—O—C(4)	Эфирная группа	0.02
C(γ)H ₃	Метильная группа	0.04
C(γ)H ₂	γ -Лактон (кольцо 14а)	0.02
C(γ)=O	То же (кольцо 13а)	0.02
Всего		1.00
C(β)—O—C(4)	Общего типа	0.44
C(β)—C(5)	То же	0.14
C(β)—C(6)	»	0.04
C(β)—C(β)	»	0.14
C(β)—C(1)	»	0.10
C(β)—C(α)	Типа кониферилового спирта и альдегида	0.07
C(β)H ₂	Типа кониферилового спирта	0.03
C(β)—ОН	Типа гваяцилглицерина	0.04
Всего		1.00
C(α)—ОН	В фрагментах с сочетанием колец 12—15, со связями C(β)—C(1) и типа гваяцилглицерина	0.25
C(α)=O	Кетогруппа	0.06
C(α)=O	Альдегидная группа	0.11
C(α)—O—C(γ)	Пинорезинол, фенилизохроман, единицы открытого типа	0.20
C(α)—O—C(4)	В фрагментах с сочетанием колец 17—18	0.11
C(α)—C(β)	Типа кониферилового спирта и альдегида	0.07
C(α)H ₂	Типа дигидроконицерилового спирта и др.	0.06
C(α)—O—C(4)	Общего типа (например, в фрагментах с сочетанием колец 3—4)	0.10
C(α)—O—	Связь с углеводами и др.	0.04
Всего		1.00

^a Соответствующие структурные единицы и номера колец см. на схеме 1.

Остаточный лигнин сульфатной целлюлозы (из *Pinus radiata*) исследован ³⁶ методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^{13}C . Для выделения остаточного лигнина авторы работы ³⁶ обрабатывали сульфатную целлюлозу целлюлазой. При увеличении продолжительности сульфатной варки число связей C—C возрастает, а доля β -арил-эфирных связей в остаточном лигнине уменьшается, что свидетельствует о повышении степени конденсации лигнина. При этом, несмотря на снижение содержания в лигнине связей C(β)—O—C(4) (от 70 до 50%), их доля в остаточном лигнине значительна даже при низком общем содержании лигнина в целлюлозе (при глубокой делигнификации). Сульфатный лигнин отличается от малоизмененного лигнина механического размола (ЛМР) содержанием функциональных групп. Это иллюстрируют данные табл. 3.

Сульфатный лигнин сосны содержит меньшее количество карбонильных и алифатических гидроксильных групп и большее — карбоксильных и фенольных ОН-групп.^{1–3} В нем отсутствуют кониферилальдегидные группы, которые «теряются» в процессе сульфатной варки,⁴² и практически нет ОН-групп бензильного спирта или его эфира. В процессе сульфатной варки наблюдается также отщепление части

Таблица 3. Содержание функциональных групп в ЛМР и сульфатном лигнине.¹⁸

Функциональные группы	Число групп на 100 фенолпропановых единиц		Метод анализа
	ЛМР ели ^a	сульфатный лигнин сосны ^b	
ОН (общее кол-во)	120	120	Ацетилирование
гваяцильные	30	60	Окисление КЮ ₄
пирокатехиновые	—	12	Обработка Fe ²⁺ , колориметрия
алифатические	90	48	См. ^c
COOH	5	16	Метилование
CO (общее кол-во)	20	15	Обработка (NH ₂ OH)·HCl, волюмометрия, КВН ₄
кониферилальдегидные	3	—	Восстановление, Δε-метод ^d
α-CO	7	5	То же
β-CO и др.	10	10	См. ^c

^a Брутто-формула структурной единицы ЛМР ели — C₉H_{8.8}O_{2.4}(OCH₃)_{0.96}. ^b Брутто-формула структурной единицы лигнина, выделенного сульфатной варкой сосны, — C₉H_{7.9}O_{2.1}S_{0.1}(OCH₃)_{0.82}. ^c Рассчитывают по разности. ^d Метод дифференциальной УФ-спектроскопии, основанный на измерении разности поглощения веществ с ионизированной и неионизированной фенольными и гидроксильными группами (в растворах с разными рН).¹²

γ -гидроксиметильных и метоксильных групп. Кроме того, в отличие от ЛМР, сульфатные лигнины содержат тиольную и свободную серу.^{8,42}

Лигнины хвойных пород представлены гваяцильными производными, лигнины лиственных пород — гваяцильными и синрингильными. В нефракционированном сульфатном лигнине из древесины березы содержатся примерно равные количества производных обоих типов.³⁶ Фракционирование лигнина показало, что при уменьшении его молекулярной массы от 3500 до 650 отношение синрингильных и гваяцильных производных увеличивается от 0.8 до 1.5.²⁹

На основании изучения свойств ДГП было установлено, что в зависимости от способа введения мономера (замещенных фенолпропанолов) в реакционную смесь получают различные по структуре и свойствам ДГП. При разовом введении мономера в зону реакции сочетание димерных радикалов с мономером происходит реже, чем при постепенной подаче мономера, а сочетание типа «мономер—мономер» — чаще. В этом случае преобладают связи C(β)—C(5).¹⁵ При постепенном введении мономера больше вероятность сочетания радикалов типа «полимер—полимер», так как концентрация мономера мала. Доминирующими в этом случае становятся связи C(β)—O—C(4). Следует отметить, что недавно полученные данные гидродинамических исследований ДГП и хвойных малоизмененных лигнинов не вполне согласуются с гипотезой о существовании двух типов лигнина.²

Природный лигнин синтезируется растениями из мономерных молекул с двумя-четырьмя функциональными группами.^{15,28} Теоретически возможно образование как разветвленных цепей, так и сетчатой структуры (при достижении геля-точки).²⁴ Как уже упоминалось выше, в системе растительной ткани в результате взаимодействия растущих полимерных цепей лигнина с окружающими их макромолекулами нецеллюлозных полисахаридов образуется аморфная лигноуглеводная матрица. Согласно гипотезе Эриньяша с сотр.,^{7,26} пространственная структура лигноуглеводной мат-

рицы древесины представляет собой суперпозицию трех сеток: сетка водородных связей, в образовании которой участвуют лигнин и углеводы (Н-сетка); сетка лигноуглеводных валентных связей (ЛУ-сетка) и сетка лигнина. Важнейшими аргументами в пользу существования подобной сетчатой структуры являются нерастворимость природного лигнина в любых нейтральных растворителях без предварительного химического или механического воздействия, а также значительная полидисперсность лигнинов, выделенных из древесины. На основе теории ветвящихся процессов рассчитаны средние молекулярные массы золь-фракций моделей лигнинов.³⁰ Их значения ($1.3 \cdot 10^3 - 13.8 \cdot 10^3$) позволяют рассматривать лигнин, экстрагируемый этанолом в отсутствие катализаторов, как золь-фракцию природного лигнина. Одним из развивающихся направлений исследования биосинтеза и структуры природного лигнина является компьютерное моделирование роста фрактальных кластеров с дробной размерностью.²⁴

Таким образом, в настоящее время совокупность данных прямых и косвенных химических, физико-химических и физических методов исследования не позволяет однозначно определить формулу и все уровни структурной организации лигнинов. Свойства и реакционная способность технических лигнинов в значительной степени зависят от способа их получения.^{1,17} Остаточный лигнин представляет собой наиболее конденсированную и высокомолекулярную часть матрицы лигнина (в составе лигноцеллюлозной композиции), и его селективное удаление из целлюлозного волокна возможно только с помощью окислителей.⁴³ Наличие различных типов функциональных групп и химических связей в сульфатном (в том числе остаточном) лигнине определяет широкий выбор реагентов, используемых для его окислительной деструкции в процессе получения целлюлозы из древесного сырья.

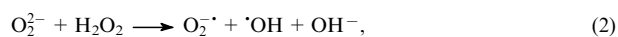
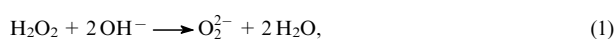
Основным методом исследования превращений лигнина является изучение продуктов взаимодействия окислителей с модельными соединениями лигнина. Наиболее эффективные реагенты, применяемые для окислительной деструкции и растворения остаточного лигнина в процессах отбелки целлюлозы, — молекулярный хлор,^{44–46} гипохлорит натрия,^{47–49} хлорноватистая кислота,^{48,50} хлорит натрия,⁵⁰ диоксид хлора,^{51,52} пероксикислоты (как органические,^{9,10,53} так и минеральные⁵⁴), пероксид водорода,^{55–57} кислород^{58,59} и озон.^{60–62} Одним из перспективных направлений окислительной деструкции остаточного лигнина технических целлюлоз при их отбелке является биотехнологическое направление.^{63,64}

Молекулярный хлор широко используют для окисления лигнина при отбелке целлюлозы в целлюлозном производстве, однако его применение сопряжено с образованием ряда токсичных ароматических хлорпроизводных,^{65,66} в том числе диоксинов.⁶⁷ Использование гипохлорита натрия при отбелке целлюлозы приводит к образованию хлороформа.⁶⁸ Хлорированные углеводороды представляют опасность как для живых организмов, так и для озонового слоя Земли. Поэтому большое значение приобретают процессы окисления экологически менее опасными реагентами, такими как пероксид водорода, диоксид хлора и озон, реакции которых с модельными соединениями лигнина будут рассмотрены ниже.

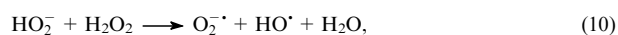
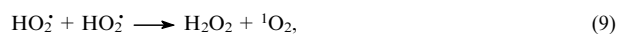
III. Окисление модельных соединений

1. Окисление пероксидом водорода и кислородом

Пероксид водорода в щелочной среде может претерпевать различные превращения. При высокой концентрации основания преобладает распад H_2O_2 по радикальному механизму с образованием молекулярного кислорода:^{69,70}

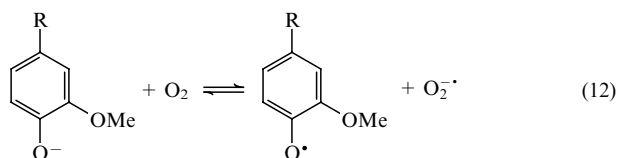


Окисление лигнина кислородом в щелочной среде сопровождается возникновением анион-радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$, гидроксильных радикалов, синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). Пути образования активных форм кислорода в процессе делигнификации и взаимосвязь их превращений описываются уравнениями



Сопоставление этих уравнений с реакциями (1)–(5) показывает, что независимо от используемого окислителя — O_2 или H_2O_2 — в системе содержатся все приведенные выше частицы.^{70,71} Уравнения (8), (9), (11) объясняют явления хемилюминесценции при окислении лигнина кислородом.^{71–73} Процесс разложения H_2O_2 катализируют присутствующие в растительной ткани и в лигнине ионы металлов переменной валентности (Fe, Mn, Cu, Zn и др.).^{59,74,75}

Скорость и глубина реакций H_2O_2 и O_2 с лигнином зависят от условий проведения окисления. Реакция (6) приводит к одноэлектронному окислению фенольного фрагмента лигнина.

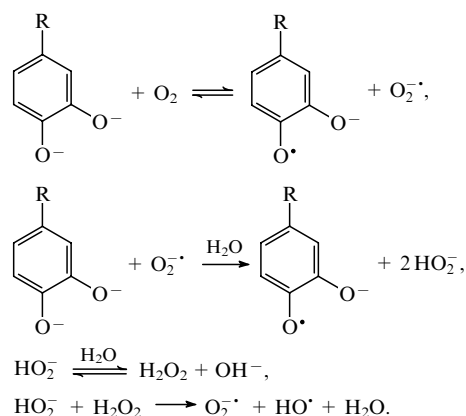


Супероксид-анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$ может участвовать в процессах одноэлектронного переноса (уравнение (12)), выступая в качестве восстановителя, а также в нуклеофильных реакциях депротонирования (уравнение (7)) и замещения. Этот анион-радикал способен в водных и неводных средах окислять *n*- и *o*-гидрохиноны⁵³ и ароматические дианионы.^{69,70} Ванилин, ацетованилон и гваякол в апротонных растворителях (пиридине и ДМСО) устойчивы к действию анион-радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$; α -метилванилиновый спирт, напротив, быстро окисляется ими до ацетованилона, а гидрохинон — до кислот.⁷⁶ Несмотря на окисление некоторых модельных соединений, сульфатный лигнин в тех же условиях не претерпевает заметных изменений, а теряет лишь часть фенольных гидроксильных групп (по данным жидкостной хроматографии, ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектроскопии).^{77–79}

Гидроксильный радикал $\text{HO}^{\cdot}$ как электрофил легко образует σ -комплекс с ароматическими структурами лигнина, в результате последующей трансформации которого происходят разрыв связей C—C боковой цепи лигнина, расщепление связей алкил—арил и деметоксилирование.^{80,81} Радикалы $\text{HO}^{\cdot}$ вызывают гидроксирование лигнина, разрыв дифенильных связей и разрушение ароматических циклов⁴³ и в данном случае являются более реакционноспособными, чем $\text{O}_2^{\cdot-}$. В противоположность этому, в реакциях с углеводами^{71–73} радикал $\text{HO}^{\cdot}$ менее активен — он отрывает атом водорода от углеводов в 5 раз медленнее, чем присоединяется к бензольным фрагментам лигнина. Супероксид-анион-радикалы, в отличие от $\text{HO}^{\cdot}$, с трудом реаги-

ругую с лигнином, но энергично разрушают целлюлозу.⁷⁰ По-видимому, это обусловлено различным соотношением реакционных центров для электрофильной и нуклеофильной атак в лигнине и углеводах.

Установлено,⁷⁰ что при pH 14 лигнин и пирокатехин даже при комнатной температуре окисляются пероксидом водорода с образованием анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, которые фиксируют по появлению интенсивной синей окраски тетразолия синего спустя 1–2 мин с начала реакции. В тех же условиях модельные соединения — гваякол, изоэвгенол, ванилиновая и феруловая кислоты, β-гваяциловый эфир α-гваяцилэтанола и β-гваяциловый эфир α-гваяцилэтанола — не реагировали с H_2O_2 даже при 60°C в течение 4 ч. Важным практическим результатом работы⁷⁰ является установление того факта, что при pH ≤ 11.0 пирокатехин и лигнин Пеппера практически не окисляются. При увеличении значения pH до 12.25 скорость окисления пирокатехина резко возрастает, что, по мнению авторов работы⁷⁰, обусловлено диссоциацией пирокатехина по второй ступени ($pK_a \sim 12.5$, pK_a для первой ступени равна 9.45). Кинетические исследования свидетельствуют о наличии индукционного периода до появления в системе H_2O_2 , каталитически ускоряющего процесс по уравнениям



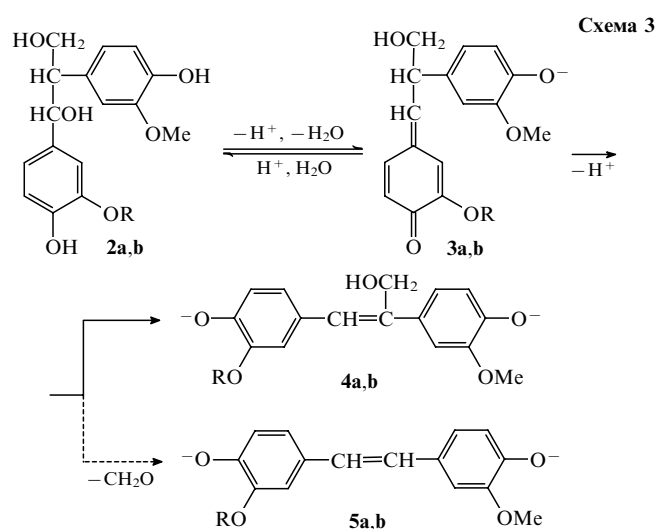
Таким образом, при высокой концентрации основания (NaOH), низком содержании кислорода и умеренных температурах наиболее вероятными реакционными центрами лигнина являются пирокатехиновые структуры, а пероксид водорода действует на лигнин аналогично кислороду.

Окисление димерных модельных соединений лигнина типа 1,2-диарил-1,3-пропандиола пероксидом водорода и кислородом исследовано⁷⁹ на примере 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,3-пропандиола (**2a**) и 1-(4-гидрокси-3-этоксифенил)-2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,3-пропандиола (**2b**). Предварительно было показано, что при pH 11–13 в отсутствие кислорода соединение **2b** образует дианионы 1-(4-гидрокси-3-этоксифенил)-2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-пропен-1-ола (**4b**) и 4,4'-дигидрокси-3-метокси-3'-этоксистилен (**5b**) (побочная реакция), при этом в равновесной смеси остается ~95% исходного димера (схема 3).

Аналогичные производные стилибена были получены ранее из диолов типа **2a,b**.^{80,81} Однако продукты α,β-элиминирования образуются с более высокими выходами лишь в случае структур, содержащих гидроксиметилфенильные группы.⁸²

В экспериментах, включающих предварительное продувание системы воздухом или азотом, вместо дианионов стилибенов **4b** и **5b** обнаружены ванилин и этилванилин, что свидетельствует о протекании окислительного процесса. Это может быть следствием быстрого автоокисления первоначально образующихся стилибенов следами кислорода, присутствующего в щелочном растворе.

Окисление диола **2b** стабилизированным при pH 10.5 раствором H_2O_2 приводит к образованию этанола, мета-



R = Me (a), Et (b).

нола, этилванилина и весьма небольших количеств других соединений (конверсия исходного диола — 30%) (табл. 4). После 4 ч обработки 85% пероксида водорода остается неизрасходованным. Часть H_2O_2 теряется при разложении, при этом около 1–2% (как показал анализ автоокисления стилибенов и исходных диолов) образовавшегося кислорода идет на окисление диолов.

Диолы типа **2** менее активны в реакциях с H_2O_2 , чем продукты их первоначального окисления.⁷⁹ Из наблюдаемого состава продуктов окисления следует, что основным направлением взаимодействия этих диолов со стабилизированным пероксидом водорода (т.е. в системе, свободной от кислорода) является нуклеофильная атака анионов $HO_2^{\cdot-}$ на анион хинонметиды **3**, а также окисление дианиона стили-

Таблица 4. Продукты окисления диола **2b** в стабилизированном растворе пероксида водорода (метод A), пероксидом водорода в отсутствие стабилизатора (метод B) и кислородом воздуха (метод C).⁷⁰

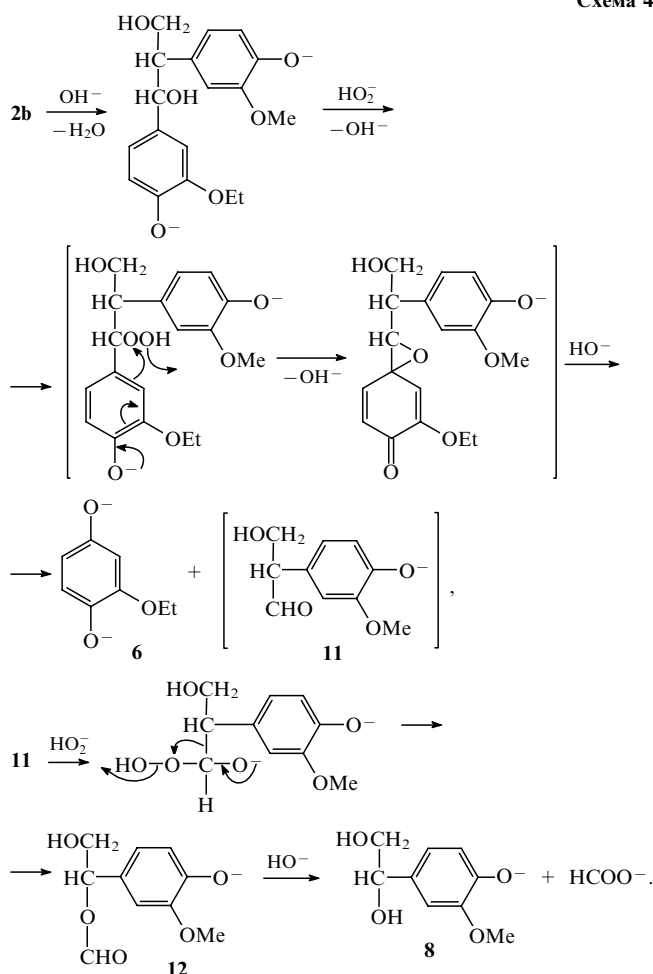
Компонент реакционной смеси	Выход (от теоретического), мол. %		
	A ^a	B ^b	C ^c
1-(4-Гидрокси-3-этоксифенил)- 2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)- 1,3-пропандиол (2b)	70	31	14–18
Этоксигидрохинон (6)	Следы	~ 1	0
Этилванилиновая кислота ^d	«	4	0
Этилванилин (7)	6–7	~ 14	60
Гваяцилгликоль (8)	2	4	7.5
ω-Гидроксиацетогваякон (9)	0	2	Следы
Метоксигидрохинон	—	—	«
1,2,4-Тригидроксibenзол (10)	—	3.5	0
Метокси- и этоксибензохиноны	—	Следы	1–2
Дианион 1-(4-гидрокси-3-этоксифенил)-2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропен-1-ола (4b)	0	—	—
Дианион 4,4'-дигидрокси-3-метокси-3'-этоксистилен (5b)	1	—	—
Метанол	15	29	36
Этанол	7	17	4–5
Остаточный H_2O_2	85	5	—

^a Условия проведения реакции: 45°C, 4 ч, pH 10.5, [димер] = $0.07 \cdot 10^{-3}$, [DTPA] = $0.4 \cdot 10^{-3}$, $[MgSO_4] = 0.16 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $[H_2O_2]/[димер] = 3$. ^b Условия проведения реакции те же, но без DTPA и $MgSO_4$. ^c Условия обработки кислородом: 4 ч, 45°C, pH 10.5.

^d Или гидроксипропанванилин (метод B).

бена **4**. Образующийся гидропероксид в результате перегруппировки и фрагментации превращается сначала в дианион гидрохинона (**6**) и анион α -(4-гидрокси-3-метоксифенил)- β -гидроксипропаноля (**11**) и затем в анион гваяцилгликоля (**8**) (схема 4).

Схема 4



По аналогичной схеме протекает также окисление фенол-2-пропанола пероксидом водорода. Данную реакцию авторы работы⁸² рассматривают как щелочной аналог реакции Байера–Виллигера. Следует отметить, что дигидроксибензильные соединения, подобные гваяцилгликолю, были получены также из диолов типа **2** в результате воздействия базидиомицетов *Phanerochaete chrysosporium*.⁸³ Такой же механизм превращения промежуточного α -гидропероксида с образованием гваяцилгликоля и этилванилина предложен в работе⁸⁴.

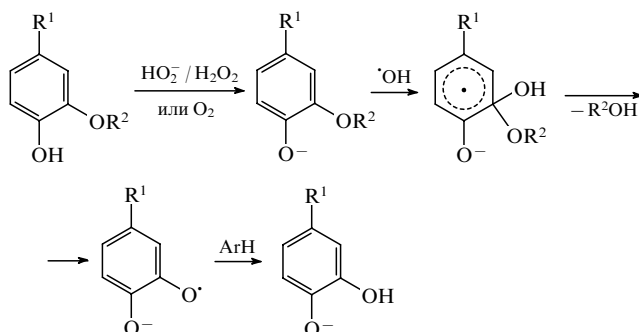
Механизм окисления дианионов стильбенов **4b** и **5b** пероксидом водорода в щелочной среде в отсутствие (или почти в отсутствие) кислорода описать затруднительно, так как сильный нуклеофильный агент — гидропероксид-анион — не может непосредственно атаковать электронодонорные олефиновые структуры. Окисление происходит в результате перегруппировки дианиона стильбена **4b** в хинонметид и последующей атаки гидропероксид-анионом. Продуктами такого взаимодействия должны быть ω -гидроксиацетогваякон, этокси-гидрохинон и ацетогваякон. Обнаружены только следы этокси-гидрохинона (см. табл. 4). Возможность взаимодействия недиссоциированного пероксида водорода со стильбеном **4b** представляется авторам работы⁷⁹ более вероятной.

Сопоставление результатов окисления диола **2** нестабилизированным щелочным раствором пероксида водорода при поддерживаемом постоянном значении pH 10.5 с данными по его окислению стабилизированным H_2O_2 в отсут-

ствии кислорода (см. табл. 4) позволяет выявить ряд различий: разложение нестабилизированного пероксида водорода проходит почти полностью, степень превращения исходного диола увеличивается от 30 до 69%, выходы продуктов окисления (особенно этанола, метанола, этилванилина, алкокси-гидрохинона) повышаются, и в составе продуктов появляются следующие карбоновые кислоты:⁷⁰

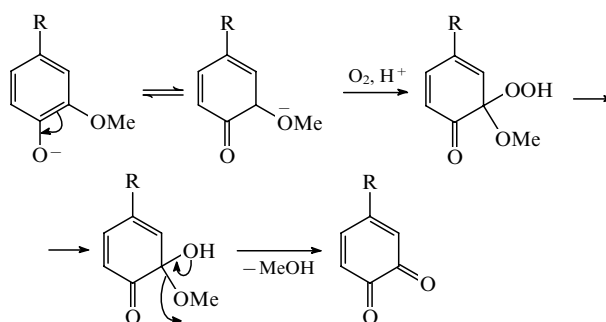
Кислота	Выход, %
Янтарная	≤ 1
Щавелевая	≤ 1
Гидроксималеиновая	1–2
Малоновая	5
Гликолевая	1–2

Наблюдаемые изменения объясняются присутствием в реакционной смеси дополнительных (относительно стабилизированного раствора H_2O_2) окислителей: кислорода, гидроксильных радикалов, супероксид-анион-радикала, которые образуются по реакциям (1)–(4), т.е. в процессе окисления генерируются новые окислительные агенты.

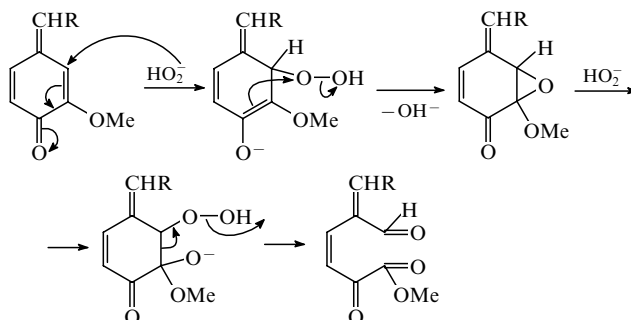


$\text{R}^1 = \text{OH}, \text{OAc}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}.$

Действие кислорода, возникающего в результате разложения пероксида водорода, приводит к образованию хиноидных структур.



Хинонметиды типа **3** и появляющиеся в реакционной смеси *o*-хиноны подвергаются окислению гидропероксид-анионами с образованием карбоновых кислот.



При проведении реакции диола **2b** с H_2O_2 в отсутствие стабилизатора в системе без поддержания постоянного

pH 10.5 происходит снижение pH до 10 из-за накопления карбоновых кислот. При этом доля непрореагировавшего диола возрастает, одновременно увеличивается суммарный выход этилванилина и этокси гидрохинона (от 15 до 29%), что является следствием повышения концентрации гидропероксид-аниона и недиссоциированного пероксида водорода в растворе.

По результатам исследования окисления диола **2b** молекулярным кислородом, проведенного с целью выяснения индивидуального вклада генерируемого кислорода в окислительный процесс, авторами работы⁷⁹ предложена уточненная схема этой реакции (схема 5), учитывающая опубликованные ранее данные.^{80,81} Как было показано выше, диолы **2a,b** в щелочной среде превращаются частично в дианионы стилибенов **4** и **5**, которые подвергаются интенсивной окислительной деструкции кислородом. Судя по значительно большему выходу метанола по сравнению с этанолом, реакция преимущественно протекает в направлении, приводящем к промежуточному образованию гидропероксида **15**.

Таким образом, конденсированные модельные структуры типа **2a,b** характеризуются низкой реакционной способностью по отношению к гидропероксид-аниону и сравнительно хорошо окисляются кислородом с образованием низкомолекулярных продуктов. При наличии в растворе

стабилизаторов разложения пероксида водорода и при pH среды около 10.5 и ниже основным окислительным реагентом является гидропероксид-анион, при повышении pH до 12 — молекулярный кислород и другие его активные формы: $O_2^{\cdot -}$, $O_2^{\cdot}$, $\cdot OH$.

Пероксид водорода в щелочной среде легко окисляет α,β -ненасыщенные альдегиды (типа кониферилового), α,β -дикетоны, но не окисляет α -кетоны с этерифицированной фенольной гидроксильной группой, а также (практически) пропиовератрон и α -гидроксипропиовератрон.⁷⁹

Окисление α -кетонов протекает посредством присоединения гидропероксид-аниона к электрофильному центру — атому С карбонильной группы — с промежуточным образованием хиноидного соединения. После восстановления ароматической системы (из хиноидной) образуется сложный эфир, который далее гидролизует. Продуктами реакции являются ванилиновый спирт и карбоновая кислота с соответствующим исходному кетону алифатическим радикалом⁸² (схема 6).

В случае модельных соединений типа $ArCH_2C(O)Me$ наблюдается промежуточное образование енольного таутомера.¹⁰ Исследование реакции окисления ряда кетонов, различающихся заместителями в положениях 3 и 4 бензольного кольца,⁸² показало, что она в основном приводит к

Схема 5

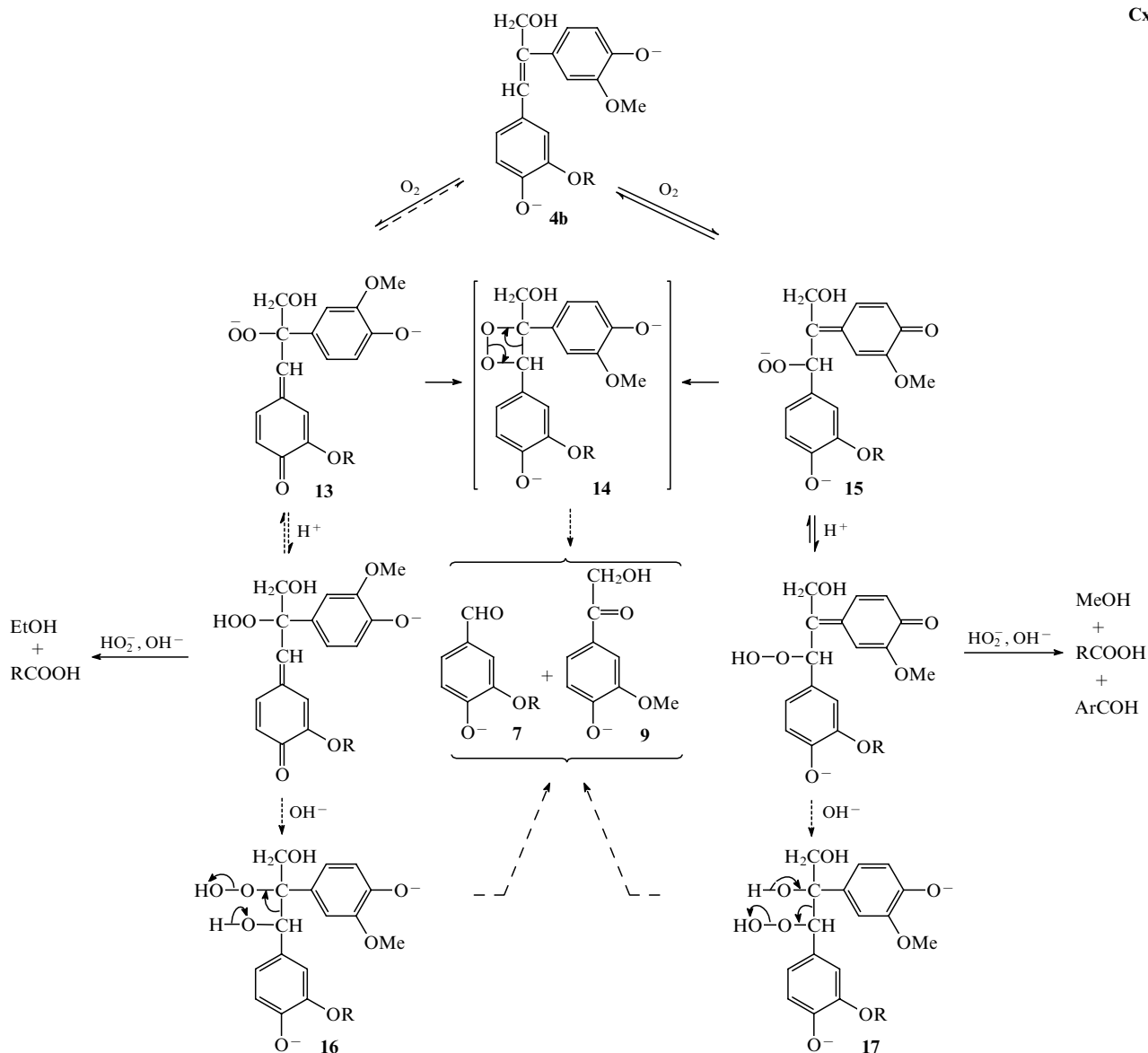
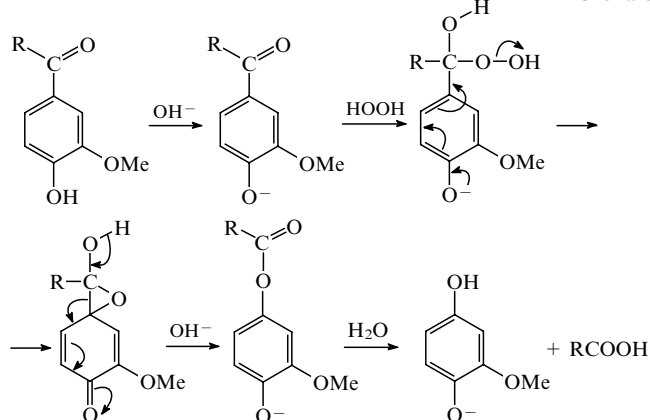
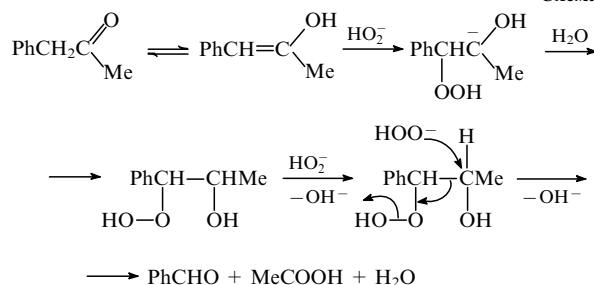


Схема 6



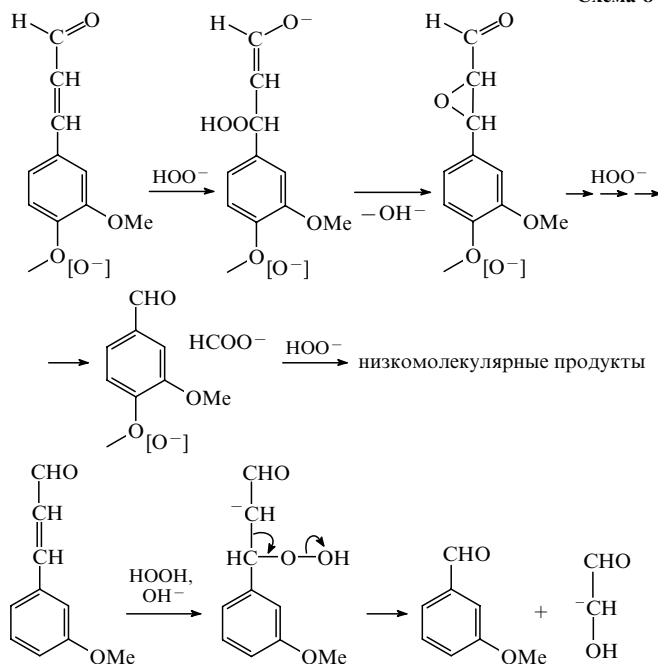
быстрому расщеплению исходного фенилпропан-2-она до бензальдегида и уксусной кислоты (схема 7).

Схема 7



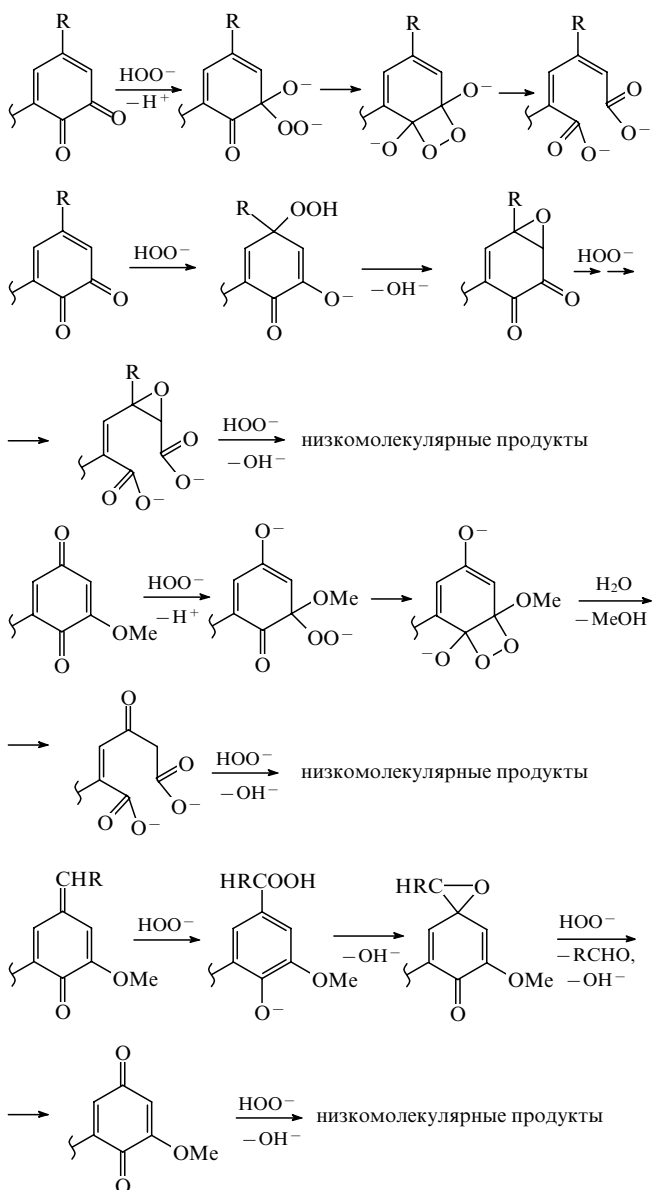
Это расщепление происходит, по-видимому, в результате атаки гидропероксид-анионом енольного таутомера в положение C(α) с образованием промежуточного β-гидрокси-гидропероксид-аниона, быстрого протонирования аниона под действием воды, последующей атаки вторым гидропероксид-анионом атома C(β) исходной карбонильной группы, синхронного разрыва связей O—O в промежуточном органическом пероксиде и связи C(α)—C(β). Окисление α,β-ненасыщенных альдегидов (типа кониферилowego) до производного бензальдегида (схема 8) протекает через образование промежуточного гидропероксида и эпоксисоединения.

Схема 8



Реакции гидропероксид-аниона с хиноидными структурами приводят либо к разрыву цикла, либо к отщеплению боковой цепи (схема 9).^{8,85} При окислении метоксизамещенных хинонов наблюдается деметоксилирование с образованием метанола.

Схема 9



Окисление ароматических ядер хинонов, по-видимому, представляет собой более длительный путь окислительной деструкции лигнина (даже если разрушаются не концевые группы), требующий для разрыва углерод-углеродной цепи большего количества реагента, чем для окисления боковой цепи.

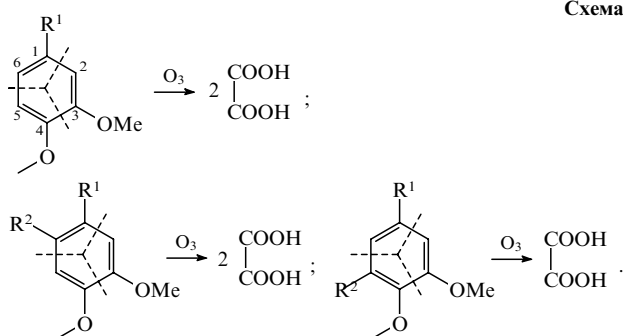
Особенностью приведенных на схемах 6–9 реакций является участие в них в качестве нуклеофильной реакционноспособной частицы гидропероксид-аниона, воздействующего на электроноакцепторные (электрофильные) центры лигнина.

В кислой среде механизм взаимодействия пероксида водорода с органическими соединениями аналогичен действию пероксикислот. Реакционной электрофильной частицей, атакующей ароматическую структуру, в данном случае может быть либо протонированный пероксид водорода H_3O_2^+ , либо ион гидроксония.¹⁰

Окисление пероксидом водорода и пероксикислотами соединений, моделирующих структурные фрагменты лиг-

калы ответственны за хемилюминесценцию и цепное окисление углеводов.

Окисление в присутствии озона олефинов, спиртов и эфиров приводит к образованию карбонилсодержащих соединений; альдегиды окисляются до карбоновых кислот.⁹³ При окислении кислородсодержащих соединений происходит разрыв связи C—H.⁹⁰ Реакция с фенолами идет преимущественно с отрывом атома водорода гидроксильной группы через образование фенокислородного радикала и раскрытие ароматического цикла. По конечным продуктам реакции можно судить о структуре элементарного звена лигнина.^{92–94} Так, образование двух молекул щавелевой кислоты на один гваяцильный фрагмент указывает либо на отсутствие углеводородных заместителей в бензольном кольце, либо на наличие такого заместителя в положении 6 ароматического цикла, а образование одной молекулы кислоты — на присутствие заместителя в положении 5 (схема 12).



$R^1 = R^2 = \text{Alk, Ar}$.

Было установлено, что больший выход водорастворимых карбоновых кислот при озонировании лигнина наблюдается в случае предварительного восстановления его боргидридом натрия.⁹¹ Очевидно, что восстановление альдегидов, кетонов и хинонов в составе лигнина упрощает состав продуктов и ускоряет процесс окисления, который в большей степени затрагивает ароматические структуры. Однако боргидрид натрия является очень дорогостоящим реагентом для промышленного использования (при отбелке целлюлозы).[‡]

Введение в молекулу непредельного соединения электроноакцепторных заместителей (NO_2 , Cl и др.) существенно снижает скорость взаимодействия с ним озона из-за уменьшения электронной плотности на атомах углерода π -связей.⁹⁰ Это обстоятельство представляется практически важным, так как при отбелке целлюлозы используют различные последовательности обработок разнообразными окислителями, в том числе оксидами азота.⁹⁶

Продуктами окислительной деструкции фрагмента C(β)—O—C(4) лигнина являются щавелевая кислота и ее монометилловый эфир, углекислый газ и сложные эфиры⁹³ (схема 13).

Таким образом, озон способен реагировать практически со всеми типами структурных единиц лигнина, в том числе с его конденсированными звеньями, соединенными углерод-углеродными связями, например, с фрагментами со связями C(β)—C(1).⁹²

Для отбелки сульфатной целлюлозы важно то обстоятельство, что, изменяя функциональный состав лигнина (восстановлением или окислением и другими воздействиями), можно влиять на глубину, избирательность и скорость его окислительной деструкции.

При обработке озонами (с целью отбелки) содержащей лигнин технической целлюлозы наряду с окислительной

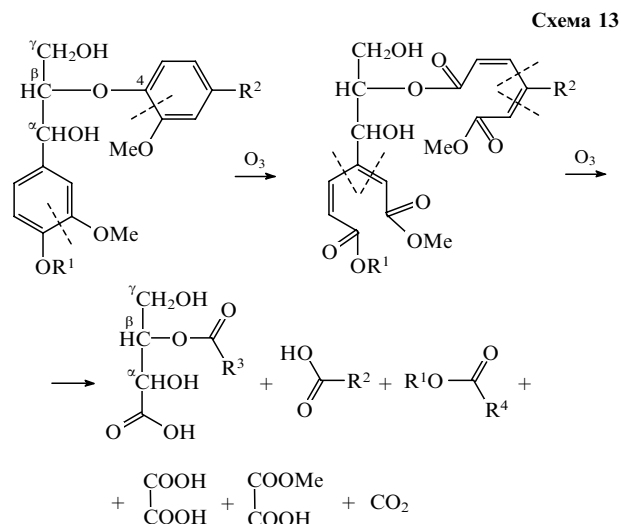


Схема 12

деструкцией остаточного лигнина происходят окисление и деструкция полисахаридов и (что обычно нежелательно) самой целлюлозы.⁹⁷ Накопление карбонильных групп в макромолекуле целлюлозы снижает ее устойчивость к химическому воздействию, вызывает пожелтение и приводит к увеличению деструкции целлюлозы при дальнейшей переработке.

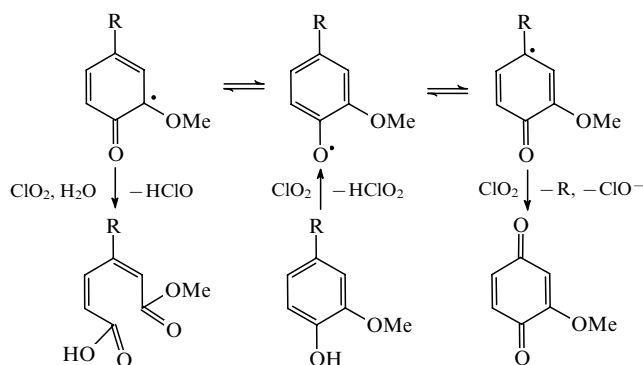
Известно, что уменьшение степени полимеризации, начиная с определенного уровня, сказывается на прочности получаемой бумажной продукции. Окислительная деструкция целлюлозы при обработке озонами является серьезной проблемой, которая наряду с высокой стоимостью озона и сложностью аппаратного оформления процесса долгое время сдерживала (и продолжает сдерживать) широкое применение озона в химической технологии целлюлозы.

Вместе с тем направленная деструкция полисахаридов, в том числе целлюлозы, хитина, хитозанов,⁹⁸ представляет особый интерес для модификации полисахаридов в олигомеры. При этом озонлиз имеет серьезные преимущества перед другими деструктирующими обработками как эффективный и экологически безопасный процесс.

3. Окисление лигнина диоксидом хлора

Диоксид хлора окисляет лигнин в лигноцеллюлозных материалах, не затрагивая целлюлозу. Фенольные структурные единицы лигнина окисляются под действием ClO_2 в результате отщепления атомов водорода от фенольных гидроксильных групп. Конечными продуктами при этом являются производные муконовой кислоты или хиноидные структуры, причем их образование происходит без отщепления метоксильных групп^{99–101} (схема 14).

Схема 14

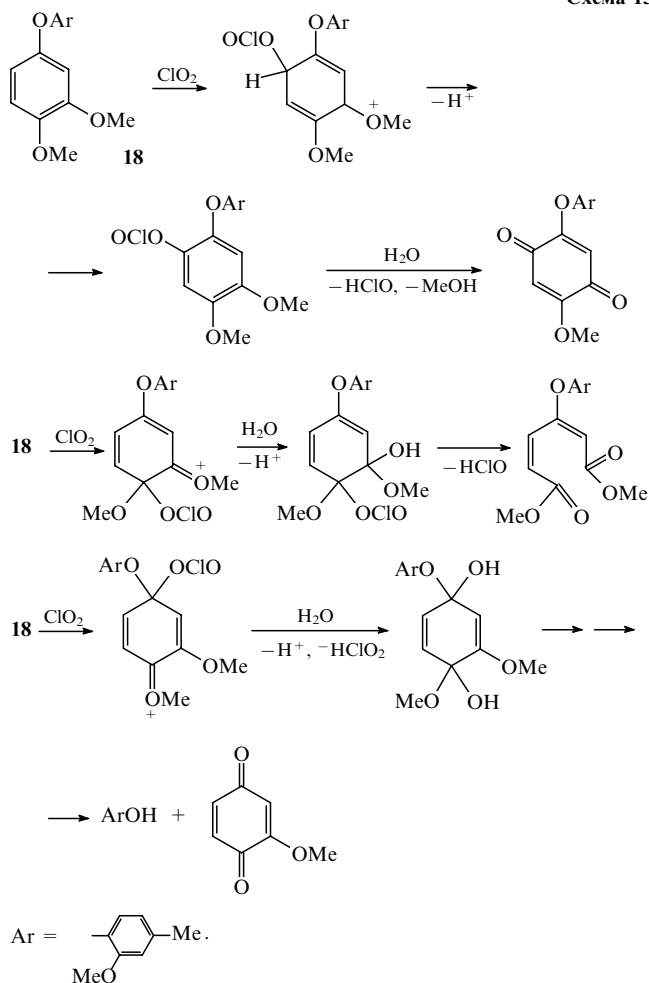


В случае ароматических эфиров, например 4-метил-2,3,4'-триметоксифенилового эфира (18), возможны три направления реакции с диоксидом хлора, приводящие к

[‡] Цена 1 кг NaBH_4 примерно равна стоимости всех остальных химикатов, расходуемых на отбелку 1 т целлюлозы.⁹⁵

образованию хиноидных структур, раскрытию одного из ароматических ядер, разрыву эфирной связи между ароматическими циклами с образованием производных гидрохинона и фенола (схема 15).^{99, 100}

Схема 15



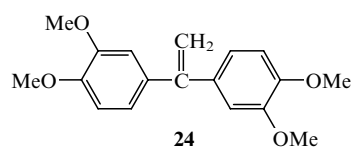
Вератрил-β-гваяциловый эфир (19) под действием диоксида хлора претерпевает гомолитическую фрагмента-

цию, одним из продуктов которой является вератровый альдегид. Параллельно происходит окислительное дегидрирование α-спиртовой группы (схема 16).

В работах^{99–101} изучено окисление диоксидом хлора 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметокси- (20), 4-гидрокси-3,3',4'-триметокси- (21) и 3,4,3',4'-тетраметоксистиленов (22), являющихся основными модельными соединениями природного и остаточного лигнинов. Основные превращения стильбенов 20–22 при обработке диоксидом хлора представлены на схеме 17.

3,4-Диметокси-β-(2-метоксифенокс)стирол (23) также является модельной структурой остаточного лигнина. Соединение 23 реагирует с диоксидом хлора по аналогичной схеме (схема 18). В процессе окисления происходит формирование комплекса между π-электронной системой олефинового фрагмента и окислителем.¹⁰¹ В кислой среде такой комплекс протонируется с образованием резонансно-стабилизированного катион-радикала и HClO₂. Присоединение ClO₂ к возникающему β-радикалу приводит сначала к эфиру хлористой кислоты (А), а затем к эфиру В, из которого получаются конечные продукты: альдегиды, кетоны и сложные эфиры.

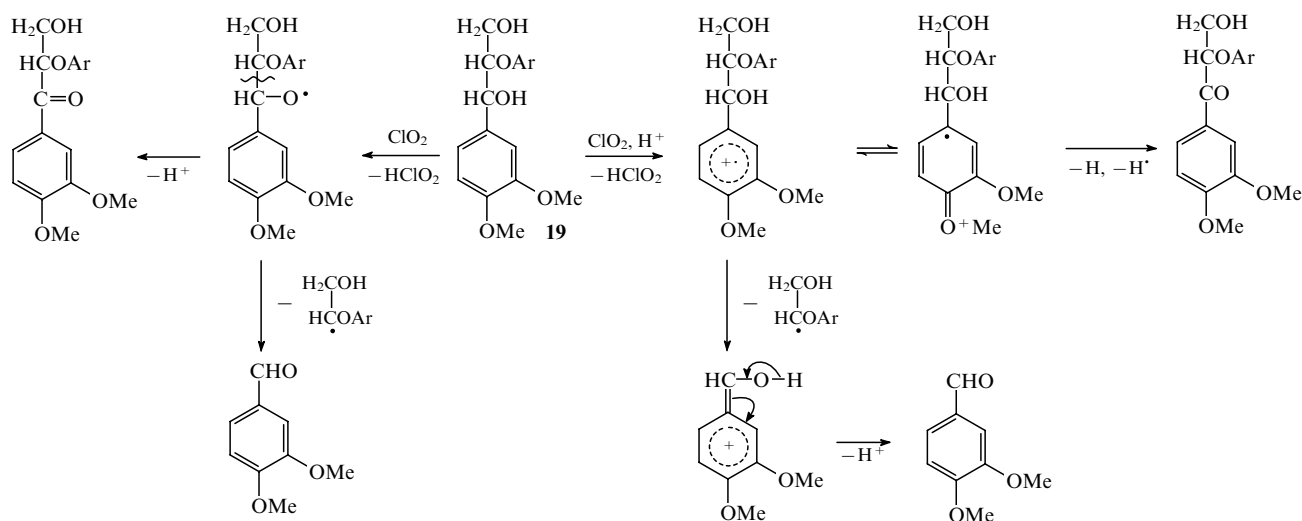
Была показана возможность образования 1,1-бис(3,4-диметоксифенил)этилена (24) из соответствующего стильбена в результате миграции арильного радикала.¹⁰²



В отличие от стильбенов 20–23 соединение 24 не претерпевает фрагментации под действием диоксида хлора. В продуктах реакции обнаружены только моно- и дихлорпроизводные. В ходе взаимодействия происходит также окислительное деметоксилирование.

В целом при взаимодействии моделирующих лигнин соединений с диоксидом хлора на первом этапе происходит образование сопряженных карбонильных групп, т.е. возникают новые хромофорные группы и системы, которые, как показано ранее, окисляются пероксидом водорода по ионному механизму через нуклеофильное присоединение гидропероксид-аниона.

Схема 16



Ar = C₆H₄OMe-*o*.

Схема 17

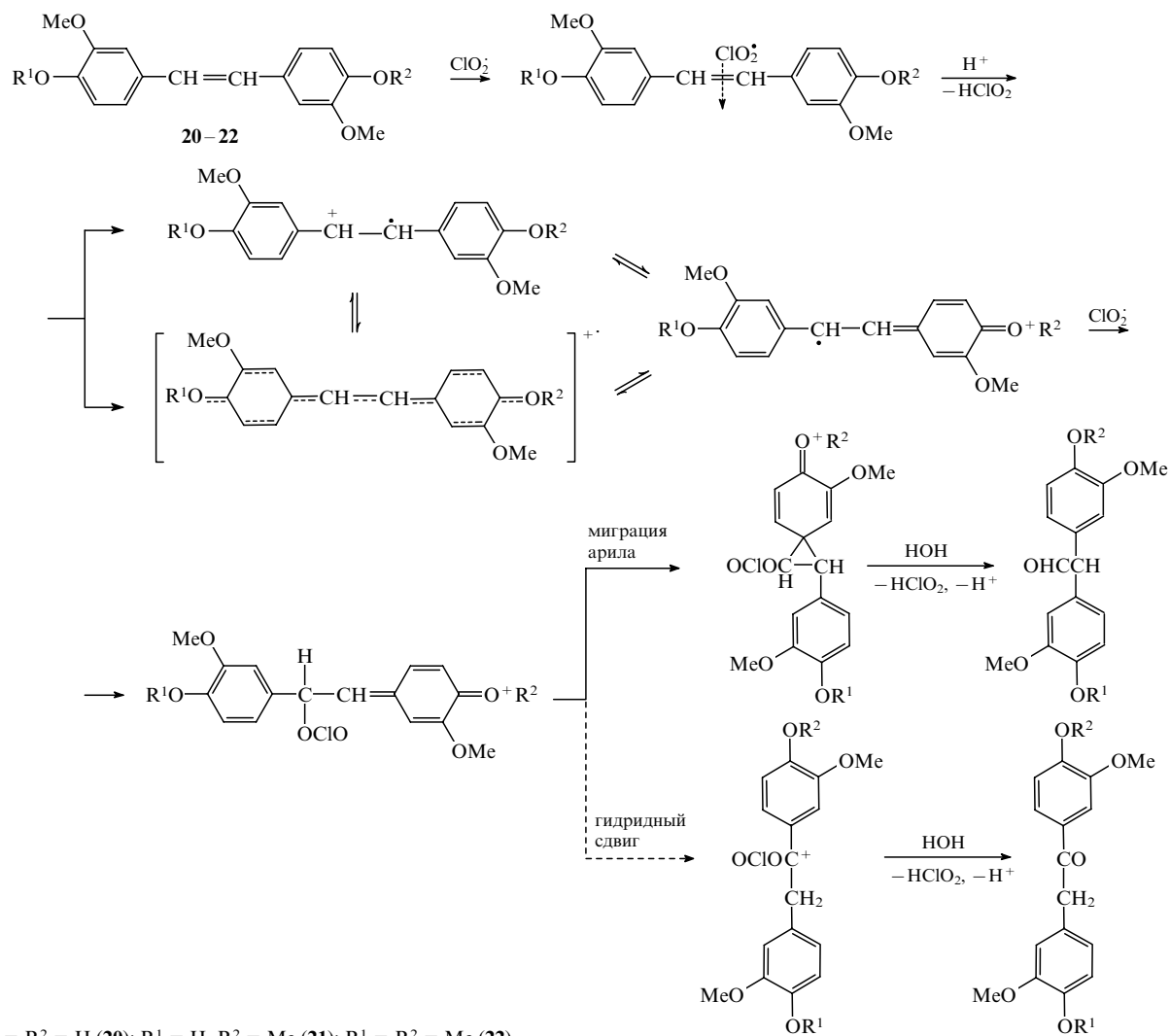
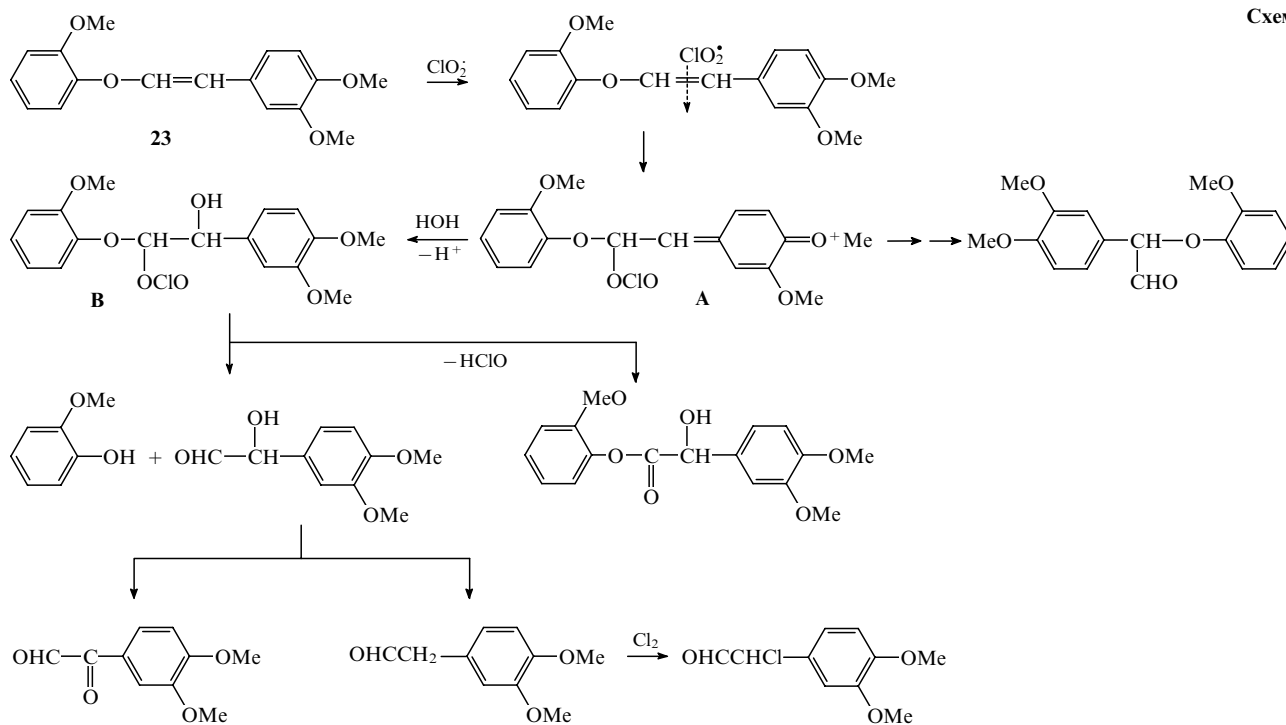


Схема 18



IV. Комбинированное окислительное воздействие на лигнин сульфатной целлюлозы

Как уже упоминалось, лигнин, остающийся в сульфатной целлюлозе после варки, представляет собой наиболее конденсированную и тесно связанную с полисахаридами часть видоизмененного в процессе варки природного лигнина (остаточный лигнин). Несмотря на то что состав (различные комбинации связей, функциональных групп и структурных единиц) и трехмерная (сетчатая^{5, 7, 26} или фрактальная^{22, 24, 25}) полимерная структура лигнина не позволяют прогнозировать глубину и скорость его окислительной деструкции, анализ результатов исследований окисления соединений, моделирующих структуру лигнина, пероксидом водорода, кислородом, озоном, диоксидом хлора и другими реагентами (см. разделы I–III) дает возможность выявить общие закономерности этого процесса.^{8–10}

Реакционная способность лигнина при взаимодействии с окислителями определяется химической природой реагирующей частицы и наличием в макромолекуле лигнина электрофильных и нуклеофильных центров. Вследствие влияния кислотного и основного катализа один и тот же реагент в зависимости от кислотности среды образует частицы, способные по-разному взаимодействовать с остаточным лигнином. Классификация реагентов,¹⁰ используемых для окисления лигнина, с точки зрения их электронодонорных (нуклеофильных) или электроноакцепторных (электрофильных) свойств представлена в табл. 5. Механизм их взаимодействия с лигнином и реакционноспособное состояние остаточного лигнина оказывают существенное влияние на скорость и глубину делигнификации сульфатной целлюлозы и число ступеней отбелки.

Окисление нуклеофильного олефинового фрагмента в лигнине протекает через первичное присоединение электрофильного агента и завершается атакой нуклеофила (схема 19).¹⁰ Присоединение электрофила способствует возникновению в макромолекуле лигнина электрофильных центров и их активации к последующему взаимодействию с нуклеофилами.

При преобладании одной из форм реагента в отсутствие кооперации нуклеофильных и электрофильных частиц скорость растворения продуктов электрофильных реакций остаточного лигнина существенно снижается, что, по-видимому, и приводит к замедлению делигнификации сульфатной целлюлозы, а в химико-технологических процессах — к нерациональному использованию реагентов. Особенно низкой эффективностью делигнификации сульфатной целлюлозы по сравнению с хлорсодержащими реагентами отличаются экологически безопасные окислители, такие как пероксид водорода и озон (табл. 6).¹⁰³

Обычно для полного растворения продуктов взаимодействия лигнина с окислителем-электрофилом необходима щелочная обработка, т.е. второй ступенью процесса отбелки целлюлозы является обработка нуклеофильным реагентом

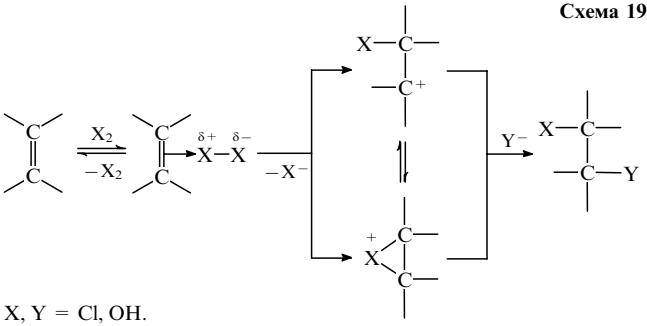


Таблица 6. Глубина окислительной деструкции лигнина лиственной сульфатной целлюлозы эквивалентными количествами различных реагентов.⁹⁵

Реагент (условия)	Расход окислителя, % от целлюлозы ^a	Глубина окисления остаточного лигнина ^b
Озон	0.59	0.19
Пероксид водорода	1.26	0.30
Озон + экстракция раствором NaOH	0.59	0.42
Гипохлорит натрия (pH 10)	2.63 ^c	0.53
Гипохлорит натрия + хлорноватистая кислота (pH 7.5)	2.63 ^c	0.64
Диоксид хлора	1.00	0.67

^a В единицах массы реагента. ^b Глубина окисления равна степени превращения лигнина; начальное содержание лигнина в лиственной сульфатной целлюлозе соответствует 76 перманганатным единицам (1 перм. ед. — мера содержания лигнина в целлюлозе по методу Бьеркмана, ГОСТ 6845-54). ^c В единицах активного хлора (активный хлор — суммарное количество хлорсодержащих окислителей, определяемое иодометрическим методом).

(щелочью). Как правило, используют пары $Cl_2 + NaOH$ и $O_3 + NaOH$. При этом часть атомов хлора в хлорлигнине замещается на гидроксильные группы, что повышает гидрофильность хлорированного лигнина. Для углубления процесса делигнификации сульфатной целлюлозы проводят «окислительное щелочение», т.е. к щелочному раствору добавляют окислители — гипохлорит натрия или пероксид водорода.¹⁰⁴ Гипохлорит-ион (ClO^-) действует на лигнин как нуклеофильный реагент, в то время как H_2O_2 в отсутствие стабилизаторов при высокой щелочности среды генерирует различные формы окислителей:

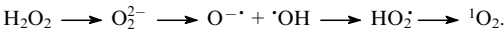


Таблица 5. Реакционноспособные формы реагентов, участвующих в процессах отбелки целлюлозы.

Процесс (среда)	Объект атаки	Тип реагента	Реакционно-способная форма	Реагирующая частица	Число участвующих в процессе электронов
Окисление (кислая)	Ароматические и непредельные структуры	Электрофил	Катион	$H^+, OH^+, O_3, Cl^+, NO^+, NO_2^+$	2
			Радикал	$H^\cdot, HO^\cdot, HO_2^\cdot, ^\cdot O_2, Cl^\cdot, ClO^\cdot, ClO_2^\cdot, NO^\cdot, NO_2^\cdot$	1
Восстановление (щелочная)	Несопряженные и сопряженные карбонилсодержащие структуры	Нуклеофил	Анион	$H^-, HO^-, HO_2^-, ClO^-, ClO_2^-, S_2O_4^{2-}$	2
			Радикал	$H^\cdot, e_{aq}^-, SO_2^{\cdot-}$	1

Примечание. Приведены как отбеливающие реагенты, так и частицы, которые могут участвовать в различных процессах отбелки целлюлозы, не являясь отбеливающими веществами.⁹

Преобладающим является электрофильный механизм окисления,^{10, 15, 18, 105} что было показано ранее для некоторых модельных соединений.^{75–80}

Важнейшей характеристикой действия делигнифицирующего агента служит не столько доля удаленного из целлюлозы лигнина (поскольку его начальное содержание может быть разным), сколько то минимальное содержание лигнина, при котором процесс делигнификации целлюлозы данным реагентом (взятым в небольшом избытке) прекращается. По этому критерию реагенты, используемые для делигнификации сульфатной целлюлозы (после варки), можно расположить в следующий ряд: кислород < пероксид водорода < хлор (с последующей экстракцией раствором NaOH) < гипохлорит натрия < диоксид хлора.¹⁰³

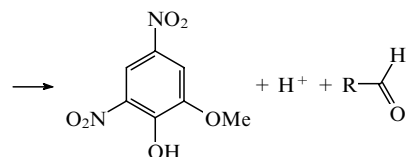
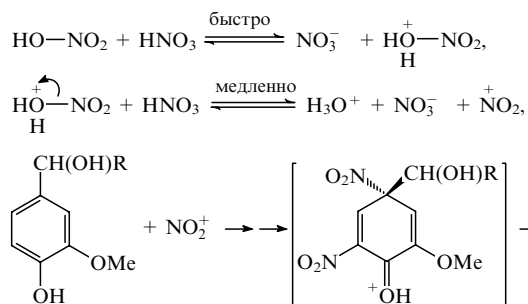
Лигнин технических целлюлоз, в том числе сульфатной, не может быть селективно деструктурирован до водорастворимых продуктов ни одним из окислителей и удален из целлюлозы полностью. Для полной делигнификации (и сопутствующей ей отбелки) сульфатной целлюлозы необходимо комбинированное окислительное воздействие различных реагентов в несколько стадий (от двух¹⁰⁶ до пяти-семи¹⁰⁷).

В связи с необходимостью решения экологических проблем большое число публикаций, начиная с 1950-х годов, посвящено повышению эффективности окисления лигнина кислородом и пероксидом водорода. Следует отметить, что последний вначале использовали только по «кислородному» направлению превращений (зачастую совместно с молекулярным кислородом¹⁰⁷), поскольку гидропероксид-анион большинство исследователей относили исключительно к «лигнинсохраняющим реагентам»,^{10, 75} основываясь, по-видимому, на практике промышленного применения этих окислителей при отбелке древесных масс.

V. Активация лигнина к окислению кислородом и пероксидом водорода

Для отбелки сульфатной целлюлозы можно использовать не только хлор, но и оксиды азота — NO и NO₂.¹⁰⁸ Обработанную ими целлюлозу предложено направлять (в качестве одного из вариантов дальнейшей обработки) не на щелочную экстракцию, а на отбеливание гипохлоритом натрия или пероксидом водорода.

Применение оксидов азота или системы HNO₃–NaNO₂ для повышения эффективности последующей делигнификации сульфатной целлюлозы кислородом описано в работах^{109–112}. В этих работах обработка оксидами азота была использована в качестве «активирующей стадии». Согласно литературным данным¹¹¹, механизм активации обусловлен фрагментацией лигнина в результате протекания реакций электрофильного замещения и отщепления боковой цепи в фенолпропановых структурных единицах с частичной деструкцией остаточного лигнина. При этом электрофильным агентом является NO₂⁺, генерируемый в реакционной смеси.¹¹³



Предварительная активирующая обработка оксидами азота позволяет снизить содержание лигнина в целлюлозе (жесткость) после воздействия кислорода (или H₂O₂ по «кислородному»^{109–112} механизму) примерно в 2 раза: для различных образцов целлюлозы — от 10 до 5 ед. Каппа.[§] В работах^{109–112} приводится минимальное значение жесткости целлюлозы, равное 3.5 ед. Каппа, а в работе¹¹⁴ ~ 7.0–7.5 ед. Каппа. Авторы работы¹¹⁴ отмечают эффективность предварительной обработки целлюлозы другими окислителями (хлором, диоксидом хлора, озоном и др.). Обнаружено также большее положительное влияние предварительного воздействия хлором и озоном по сравнению с оксидами азота на селективность делигнификации сульфатной целлюлозы кислородом и пероксидом водорода.¹¹¹ Минимальная жесткость составила 6–9 ед. Каппа после обработки хлором (расход хлора — 1–3% от массы абсолютно сухой целлюлозы) и 6.1 ед. Каппа после озонирования (расход O₃ — 1%), а степень полимеризации — 1300–1400. Такое значение степени полимеризации в отсутствие предварительной обработки наблюдалось лишь при жесткости целлюлозы ~ 15 ед. Каппа (после делигнификации кислородом при давлении 0.5 МПа в присутствии 0.5% MgSO₄ при 110 и 120°C или пероксидом водорода в тех же условиях в присутствии 4% NaOH).

Следует отметить, что активацию лигнина на стадии предварительной обработки первоначально было предложено проводить смесью оксидов азота и кислорода,¹¹² однако действие кислорода вызывало лишь повышенную деструкцию целлюлозы. Способы, включающие активацию азотной кислотой, позволяют удалять из целлюлозы до 75% остаточного лигнина.[¶]

Одним из крайне токсичных побочных продуктов нитрования лигнина является синильная кислота, которая образуется при высоких концентрациях оксидов азота. В качестве более безопасных реагентов были предложены нитрит натрия, азотистая кислота, пероксиазотная кислота, а также редокс-композиции NaNO₂–H₂SO₄ и др.^{116, 117} После окисления в такой системе и делигнификации кислородом содержание лигнина в целлюлозе уменьшается до 8–9 ед. Каппа.

Рассмотренные выше способы окисления лигнина (при отбелке сульфатной целлюлозы) с активирующими лигнин стадиями воздействия оксидами азота, хлором, диоксидом хлора имеют общую принципиальную схему: (E⁺ + H₃O⁺) – (E⁺ + OH[–]), т.е. электрофил в кислой среде – электрофил в щелочной среде (см. также работы^{118–121}).

Было показано,^{122–126} что гидропероксид-анион также делигнифицирует целлюлозу, причем несколько лучше, чем кислород и сопутствующие радикалы, генерированные при разложении пероксида водорода (или непосредственно при воздействии O₂). Если в отсутствие стабилизатора разложения пероксида водорода и при pH ≥ 12 реализация механизма H₂O₂ → O₂ приводит к делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы на 45%, то при pH ≈ 10 в присутствии стабилизатора (силиката натрия и др.) растворяется до 50% остаточного лигнина при его начальном содержании, соответствующем 76 перм. ед. (см.¹²⁷). Однако даже такая

§ Число Каппа — характеристика содержания лигнина в технической целлюлозе по ГОСТу 1007074 и ряду зарубежных стандартов.

¶ Определение содержания лигнина по числу Каппа дает завышенные значения глубины делигнификации относительно полученных методом фотометрии.¹¹⁵

глубина превращения лигнина достигается при условии предварительной обработки небеленой целлюлозы слабым раствором кислоты, удаляющей катионы металлов переменной валентности. Предварительная промывка сульфатной целлюлозы кислотами или растворами хелатирующих реагентов снижает потери пероксида водорода в результате разложения и в некоторой степени уменьшает деструкцию целлюлозы супероксид-анион-радикалами.

Были предложены методы кислотно-каталитической и кислотной электрофильной активации остаточного лигнина,^{123–126, 128–131} заключающиеся в воздействии на остаточный лигнин сульфатной целлюлозы кислотой с целью частичного гидролиза эфирных связей $C(\beta)-O-C(4)$ (при температурах выше 70°C). Такая обработка не только деструктурирует оставшуюся часть лигнина, но и активирует его к взаимодействию с гидропероксид-анионом за счет образования карбонильных групп по месту разрыва эфирных связей. В результате кислотно-каталитической активации степень превращения лигнина лиственной сульфатной целлюлозы при окислительной деструкции гидропероксид-анионами увеличивается от 0.5 до 0.8. Добавление окислителя (пероксида водорода, монопероксисерной кислоты) на стадии активации приводит к дополнительной фрагментации лигнина и его ускоренному растворению при окислении гидропероксид-анионами на второй стадии обработки.

Кислотно-каталитическая активация несколько улучшает деструкцию лигнина кислородом и при высокой основности среды, однако ее эффект близок к эффекту обработки кислотой при комнатной температуре (декатионирование и разрушение сульфидов¹³⁰) или хелатирующими^{132, 133} реагентами: максимальная степень превращения лигнина составляет ~0.5 при большей гидролитической деструкции целлюлозы.

Таким образом, по увеличению степени превращения лигнина сульфатной целлюлозы схемы делигнифицирующих окислительных обработок «реагент + катализ» можно расположить в следующий ряд:¹³¹ кислород в щелочной среде ($O_2 + OH^-$); гидропероксид-анион в щелочной среде ($HO_2^- + OH^-$); кислотно-каталитическая активация + кислород в щелочной среде [$(H_3O^+) - (O_2 + OH^-)$]; кислотная электрофильная активация + кислород в щелочной среде [$(NO_2^+ + H_3O^+) - (O_2 + OH^-)$]; кислотно-каталитическая активация + гидропероксид-анион в щелочной среде [$(H_3O^+) - (HO_2^- + OH^-)$]; кислотная электрофильная активация + гидропероксид-анион в щелочной среде [$(OH^+ + H_3O^+) - [HO_2^- + OH^-]$].

Селективность действия гидропероксид-анионов на остаточный лигнин сульфатной целлюлозы характеризуется зависимостью степени полимеризации целлюлозы от степени превращения лигнина (рис. 1).

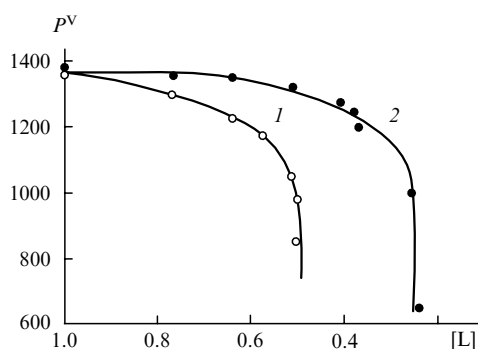


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации (P^V , по данным вискозиметрии) лиственной сульфатной целлюлозы от относительного содержания в ней лигнина ($[L]$) в процессе делигнификации под действием HO_2^- : 1 — в отсутствие предварительных обработок; 2 — после предварительной кислотно-каталитической активации.

При изучении механизма кислотно-каталитической активации было обнаружено, что восстановление активированного лигнина сульфатной целлюлозы боргидридом натрия при pH 10 приводит к частичной дезактивации лигнина^{129, 130} в реакции с гидропероксид-анионами. В данном случае последовательная обработка лигнина двумя нуклеофильными реагентами не привела к ожидаемому результату (хотя первый из них ($NaBH_4$) представляет собой восстановитель, а второй (HO_2^-) — окислитель).

VI. Озонирование сульфатной целлюлозы

Озонирование сульфатной целлюлозы является одним из способов ее делигнификации при отбелке. Селективность окисления лигнина при озонировании зависит от условий проведения процесса, в первую очередь от pH среды. В нейтральной среде (в чистой воде) преобладает деструкция целлюлозы.⁹⁷ Озонирование с целью делигнификации сульфатной целлюлозы проводят в кислой среде (pH 2–3), в которой, как и в щелочной, деструкция целлюлозы существенно меньше.⁹⁷ На селективность делигнификации влияют характер предшествующей озонированию обработки и содержание лигнина в озонируемой целлюлозе.¹³¹

В процессе озонирования небеленой лиственной сульфатной целлюлозы продукты озонирования лигнина растворяются не сразу (рис. 2, 3, кривые 1). С помощью фотометрического контроля содержания лигнина было уста-

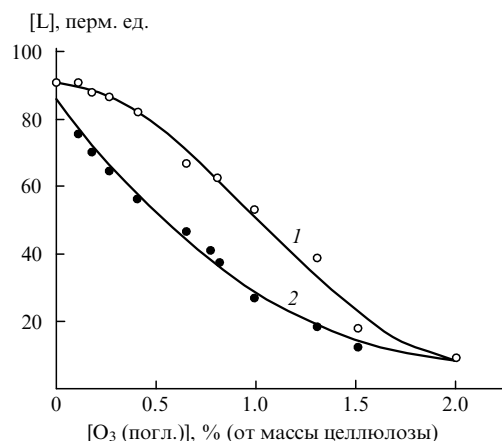


Рис. 2. Изменение содержания лигнина ($[L]$) в лиственной сульфатной целлюлозе в процессе ее делигнификации озоном: 1 — озонирование; 2 — озонирование и экстракция раствором NaOH.

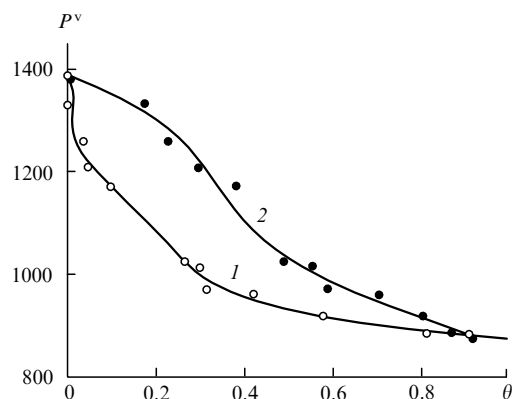


Рис. 3. Селективность делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы озоном (θ — степень превращения лигнина, равная доле растворившегося лигнина): 1 — после озонирования; 2 — после озонирования и экстракции раствором NaOH.

новлено, что в ходе озонирования небеленой сульфатной целлюлозы изменение селективности окислительных превращений имеет необычный характер: при высоком содержании лигнина преобладает деструкция целлюлозы, затем по мере его уменьшения направление процесса изменяется, и после растворения половины лигнина происходит избирательная делигнификация.[†] Часть озонированного лигнина растворяется в щелочной среде (см. рис. 2, 3, кривые 2). Специальные опыты показали, что в присутствии лигнина деструкция озонируемой целлюлозы усиливается. Озонирование целлюлозы, частично делигнифицированной другими реагентами (т.е. полубеленой), также приводит к ее деструкции, однако почти всегда в меньшей степени, чем озонирование небеленой целлюлозы с большим начальным содержанием лигнина.

Наибольшая степень окисления остаточного лигнина и полное растворение продуктов озонирования в кислой среде наблюдается¹³⁶ после предварительного воздействия на лигнин гидропероксид-анионов. Аналогичный эффект достигается в случае обработки лигнина боргидридом натрия. Очевидно, что уменьшение содержания в лигнине (в боковой цепи фенолпропановых единиц) карбонильных и альдегидных групп за счет их окисления или восстановления (действием HOO^- или BH_4^- соответственно) способствует более избирательному окислению озоном ароматических ядер лигнина.

Наилучшие результаты достигаются последовательным действием на лигнин сначала пероксида водорода в кислой среде (пероксикислоты), затем стабилизированного при pH 10 раствора пероксида водорода и наконец озона в кислой среде ($\text{OH}^+ \rightarrow \text{HOO}^- \rightarrow \text{O}_3$, табл. 7).¹³¹

Таким образом, как по абсолютным, так и по относительным показателям, максимальное растворение остаточного лигнина при озонировании целлюлозы происходит при воздействии озона на лигнин полубеленой сульфатной целлюлозы после предварительной обработки гидропероксид-анионами. В целом, с учетом процесса сульфатной варки и предварительной кислотной (электрофильной) активации оптимальная последовательность обработок имеет вид: сульфатная варка ($\text{SH}^- + \text{OH}^- \rightarrow$ кислотно-каталитическая электрофильная активация ($\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ делигнификация гидропероксид-анионами ($\text{HOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow$ озонирование ($\text{O}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$), т.е. чередование обработок в кислой и щелочной средах.

[†] Анализ содержания лигнина ([L]) перманганатными методами¹²⁷ (особенно по числу Каппа^{107, 127, 134, 135}) при низком содержании лигнина, характерном для полубеленой целлюлозы, может приводить к некорректным выводам, так как при $[\text{L}] \leq 1-2\%$ линейность зависимости «число Каппа – содержание лигнина» нарушается.

Таблица 7. Влияние предварительной обработки лиственной сульфатной целлюлозы на растворение остаточного лигнина при озонировании (расход реагента — 0.225% от массы абсолютно сухой целлюлозы).¹³¹

Схема предварительной обработки	Содержание лигнина перед озонированием ^a	Содержание лигнина после обработок ^a		Глубина делигнификации в одну и две стадии, %		Доля озонированного лигнина, растворившегося на стадии озонирования, % ^b
		O_3	$\text{O}_3 - \text{NaOH}$	O_3	$\text{O}_3 - \text{NaOH}$	
Без предварительной обработки	91	87	68	4	25	16
$\text{OH}^+ - \text{HOO}^-$	33	11	11	67	67	100
$\text{OH}^+ - (\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2)/\text{NaOH}$	39	30	23	23	41	56
$\text{OH}^+ - \text{NaOH}$	51	38	33	25	35	71
H_3O^+	58	46	41	21	29	72

^a В перм. ед. ^b При pH ≈ 2 .

VII. Принципиальная схема селективной деструкции остаточного лигнина перокси-реагентами

Окислительная деструкция лигнина как гетероцепного полимера, содержащего простые эфирные связи (с преобладанием связей типа $\text{C}(\beta) - \text{O} - \text{C}(4)$), происходит в условиях кислотного или основного катализа.^{12, 13, 137} Чередование воздействия кислотой (H_3O^+) и основанием (OH^-) позволяет достичь частичной делигнификации сульфатной целлюлозы.¹²⁴ (Условия обработки по схеме $\text{HCl} - \text{NaOH}$ довольно жесткие, а селективность делигнификации невысока: при снижении содержания лигнина в 2 раза степень полимеризации целлюлозы уменьшается тоже почти в 2 раза.¹²²) Анализ известных литературных данных по делигнификации технических целлюлоз хлорсодержащими реагентами, кислородом в щелочной среде и экспериментальные исследования различных сочетаний окислительных реагентов и сред показали, что схемы окисления, в которых отсутствует чередование обработок в кислой и в щелочной средах, менее эффективны (табл. 8).¹³¹

Свойства и реакционная способность лигнинов зависят от способа их получения, поэтому схемы, приведенные в табл. 8, включают стадию сульфатной варки.

Для селективной, минимально затрагивающей целлюлозу окислительной деструкции лигнина перокси-реагентами необходимо комплексное химическое воздействие, сочетающее наряду с делигнификацией целлюлозы активацию остающейся после нее части лигнина к воздействию других реагентов.

Остаточный лигнин химически более лабилен, чем целлюлоза; его реакционная способность зависит от способа получения или предшествующей обработки. Поэтому повышение реакционной способности лигнина (за счет активации) является одновременно способом увеличения селективности делигнификации сульфатной целлюлозы.

Электрофильной атаке пероксисоединений (пероксида водорода, пероксикислот, озона) соответствует кислая среда, нуклеофильной — слабощелочная и наличие стабилизатора.⁸⁻¹⁰

На основании изложенного выше можно выделить основные факторы, влияющие на селективность и максимальную глубину делигнификации сульфатной (и других видов) целлюлозы:

- 1) реакционная форма реагента;
- 2) природа и количество реакционноспособных центров остаточного лигнина;
- 3) кислотно-основной катализ;
- 4) способ варки или вид предшествующей обработки.

В результате анализа селективности и глубины окислительной деструкции лигнина различными хлор- и кислородсодержащими реагентами было сформулировано положение

Таблица 8. Принципиальные и технологические схемы окислительной деструкции остаточного сульфатного лигнина.

Принципиальная схема	Технологическая схема	Катализ	Степень превращения лигнина, %	Ссылки
$(N^-) - E^+ - N^-$	$(Na_2S) - H_2SO_5 - H_2O_2$	—	80–83	104, 116
	$(Na_2S) - HCl - H_2O_2$	$(OH^-) - H_3O^+ - OH^-$	70–80	112, 114
	$(Na_2S) - H_2SO_4 - H_2O_2$	$(OH^-) - H_3O^+ - OH^-$	70–80	116
	$(Na_2S) - Cl_2 - NaOH$	—	70–80	39, 124, 125
$(N^-) - E^+ - E^+$	$(Na_2S) - NO_2 - O_2 / NaOH$	$(OH^-) - H_3O^+ - OH^-$	50–70	98–102, 105, 107–111
	$(Na_2S) - NO_2 - H_2O_2 / NaOH$	$(OH^-) - H_3O^+ - OH^-$	50–70	98–102, 105, 107–111
$(N^-) - E^+$	$(Na_2S) - O_2 / NaOH$	$(OH^-) - OH^-$	≤ 50	37, 96, 98, 105
	$(Na_2S) - H_2O_2 / NaOH$	$(OH^-) - OH^-$	≤ 50	37, 96, 98, 105
$(N^-) - N^-$	$(Na_2S) - H_2O_2$	$(OH^-) - OH^-$	< 50	104, 112, 114

Примечание. Здесь и в табл. 9 в скобках указаны реагенты и частицы, относящиеся к процессу сульфатной варки; E^+ — электрофил, N^- — нуклеофил.

о селективной окислительной деструкции лигнина перокси-реагентами:¹³¹ окислительная деструкция остаточного лигнина максимальна при чередовании стадий воздействия электрофильным и нуклеофильным реагентами, при этом наиболее полное разрушение хромофорсодержащих структур достигается сочетанием действия электрофильного реагента в кислой среде и нуклеофильного — в щелочной: $[(E^+ + H_3O^+) - (N^- + OH^-)]_n$.

На первый взгляд (с позиций органической химии) это положение кажется очевидным, однако его формулировка стала возможной лишь после разработки методов делигнификации целлюлозы гидропероксид-анионами, кислотно-каталитической и кислотной электрофильной активации остаточного лигнина, а также после проведения исследований по озонированию небеленой и полубеленой сульфатной целлюлозы^{114, 124–126, 128–130} и обобщения работ по активированной делигнификации кислородом в щелочной среде,^{109–112, 118–121} позволивших «состыковать» представления органической химии с новыми экспериментальными данными по делигнификации сульфатной целлюлозы перокси-реагентами.

Отклонения от указанной выше последовательности (при этом необходимо иметь в виду и варку) приводят к существенному снижению реакционной способности лигнина по отношению к окислителям (даже таким активным, как диоксид хлора) и, как следствие, к уменьшению глубины процесса окислительной делигнификации и меньшей белизне целлюлозы (табл. 9).

Таблица 9. Влияние последовательности окислительных обработок на глубину процесса делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы.

Опыт	Принципиальная схема	Реагенты	Степень превращения лигнина, %	Белизна целлюлозы, %
1	$(N^-) - E^+ - N^-$	$ClO_2 - H_2O_2$	91	79
2	$(N^-) - N^- - E^+$	$H_2O_2 - ClO_2$	85	62
3	$(N^-) - E^+ - N^-$	$ClO_2 - H_2O_2$	82	80
4	$(N^-) - N^- - E^+$	$H_2O_2 - ClO_2$	87	65
5	$(N^-) - E^+ - N^-$	$H_2O_2 - H_2O_2$	52	64
6	$(N^-) - N^- - E^+$	$H_2O_2 - H_2O_2$	40	57

Примечание. Расход реагентов одинаков в парах опытов: 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6. В опытах 1, 2 расходуются 0.8% ClO_2 ; 3, 4 — 1.3% ClO_2 от массы целлюлозы; расход H_2O_2 — 2.0% (опыты 1–4) и 1.0% (опыт 5 при pH 2 и 10, опыт 6 при pH 10 и 2 на первой и второй стадиях соответственно).

На основании приведенного выше положения разработан ряд способов отбелки сульфатной целлюлозы и приемов активации остаточного лигнина пероксидом водорода и озоном,^{124, 125, 129, 130} не уступающих по селективности делигнифицирующих стадий процессам отбелки хлорсодержащими реагентами.

VIII. Кинетические методы оценки реакционной способности остаточного лигнина

В зависимости от механизма деструкции лигнина для оценки его реакционной способности используют различные кинетические модели. Чаще всего применяют зависимости, выведенные для гомогенных реакций, при этом допускают, что реакции являются гомогенно-гетерофазными,¹³⁸ а объем фазы, в которой происходит химический процесс, — постоянным.^{139, 140}

Кроме кинетического аппарата гомогенных реакций¹⁴¹ для описания химических превращений лигнина широко применяют кинетические модели топохимических реакций, в первую очередь уравнение Авраами–Колмогорова–Ерофеева.¹⁴² Использование этого уравнения обосновано только формально, физическое соответствие топохимической модели и процесса делигнификации не установлено. Показано,¹⁴³ что для описания кинетики делигнификации лиственной древесины в среде органического растворителя больше подходит модель диффузионной кинетики, причем лимитирующей стадией процесса является диффузия продуктов деструкции лигнина и гемицеллюлоз в варочный раствор.

Так как лигнин представляет собой полимер, химически и физически связанный с полисахаридами древесины, процессы, протекающие при химических превращениях лигнина, следует рассматривать как реакции в полимерной матрице. Особенностью кинетики химических реакций в полимерах является влияние различных уровней локальной организации матрицы и ее температурных перестроек на выполнение закона Аррениуса, что проявляется в виде так называемой полихронной кинетики.^{144–147}

Модель полихронной кинетики была впервые использована авторами работ^{148, 149} для исследования делигнификации древесины азотной кислотой. Позже с этих же позиций была изучена деструкция лигнина сосновой древесины в щелочной среде,^{150–153} а также окислительная деструкция лигнина в процессах отбелки целлюлозы.^{130, 154–156} Применение теории полихронной кинетики при описании процессов химической деструкции и растворения лигнина (т.е. делигнификации древесины) под действием различных реагентов основывается на том, что, во-первых, реакции протекают в твердой фазе или на границе раздела фаз и характеризуются кинетической неэквивалентностью химически однородных

частиц; во-вторых, в изотермических условиях процессы не идут до конца, и при определенной глубине превращения наблюдается резкое замедление реакции (так называемая кинетическая остановка); в-третьих, глубина превращения зависит от температуры.

Таким образом, основными признаками полихронной кинетики химического процесса являются кинетическая остановка и несоблюдение принципа температурно-временной суперпозиции. При повышении температуры реакция протекает до большей глубины, но также останавливается. Согласно «классическому» подходу,¹⁴⁴

$$n(\tau, T) = n_0 \int_{\ln k_{\min}}^{\ln k_{\max}} f(\ln k) G(k, \tau) d \ln k = n_0 \int_{\ln k_{\min}}^{\ln k^*} f(\ln k) d \ln k,$$

где $n(\tau, T)$ — количество частиц, которые через время τ вступали в реакцию при температуре T ; $f(\ln k)$ — функция распределения; $G(k, \tau)$ — функция, описывающая кинетику процесса в элементарной группе с заданным значением энергии активации (E); $k(E) = k_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости реакции; $k_{\min}$ и $k_{\max}$ — ее максимальное и минимальное значения соответственно; G в простейшем случае имеет вид $G_1 = \exp(-k_1 \tau)$.

Кинетические кривые спрямляются в координатах $C/C_0 - \ln \tau$ (прямые $y = ax + b$). Из этих уравнений находят значения $k_{\min}$, $k_{\max}$ и параметр кинетической неэквивалентности ($S = \ln(k_{\max}/k_{\min})$) с помощью соотношения¹⁴⁴

$$1 - \theta = a - b \ln \tau,$$

где $a = 1 - \ln 1.76 k_{\max} / \ln(k_{\max}/k_{\min})$, $b = (\ln k_{\max} - \ln k_{\min})^{-1}$. В общем виде $\ln \tau = \ln k$.

В последнее время появились работы,^{146, 147} в которых кинетические особенности реакций в полимерной матрице рассматривают не как нарушение классического закона Аррениуса, а наоборот, как особенность проявления обобщенной модели полихронной кинетики в виде так называемого интегрального закона Аррениуса (считая, что формального нарушения этого закона нет).

Как правило, при исследовании процессов делигнификации (в том числе окислительной деструкции остаточного лигнина) часто приходится ограничиваться формально-кинетическим анализом. Такой лигноцеллюлозный композит, как небеленая сульфатная целлюлоза, настолько сложен по структуре и функциональному составу, что постановка прямой кинетической задачи для описания его окислительной деструкции (под действием набора радикалов и ионов из перокси-реагентов) пока представляется затруднительной.

По сравнению с другими кинетическими подходами модель полихронной кинетики позволяет более полно (большим набором параметров) охарактеризовать процесс окислительной деструкции остаточного лигнина по эффекту делигнификации лигноцеллюлозного материала (см. работы^{154–157} по полихронной кинетике окислительной делигнификации сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами и кислородом). Основными кинетическими особенностями окислительной деструкции лигнина (при отбелке лиственной сульфатной целлюлозы) перокси-реагентами являются наличие кинетической остановки и кинетический компенсационный эффект (КЭФ) — линейная зависимость между предэкспоненциальными множителями K_{ef}^0 отдельных ансамблей макромолекул и эффективной энергией активации E_{ef} (рис. 4), зависимость максимальной степени превращения лигнина (от 0.07 до 0.55¹⁵⁷) и параметра кинетической неэквивалентности S от температуры (рис. 5), нелинейный характер зависимости $\ln \tau - 1/T$ в температурном интервале 293–373 К (рис. 6).

Спектр значений констант скорости (k) окислительной делигнификации в интервале температур 80–100°C изменяется примерно от $10^{17} \exp(-143 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}$ до $16 \exp(-19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}$. Большие значения отно-

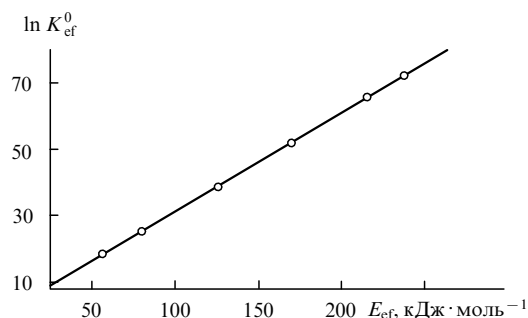


Рис. 4. Кинетический компенсационный эффект.

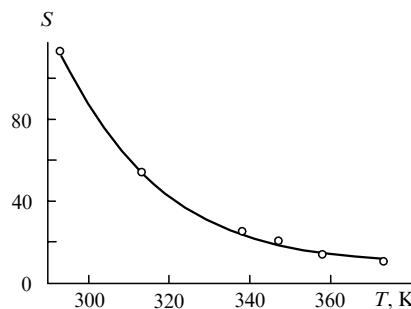


Рис. 5. Влияние температуры на параметр кинетической неэквивалентности лигнина (S) в процессе окислительной делигнификации целлюлозы пероксидом водорода.

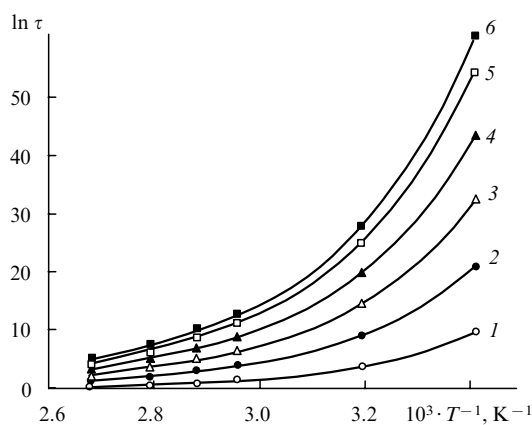


Рис. 6. Зависимость $\ln \tau - 1/T$ для различных ансамблей макромолекул лигнина в процессе делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в стабилизированном растворе пероксида водорода при $\theta = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.5 (5); 0.55 (6).

сятся к меньшей температуре при степени превращения θ , равной 0.35, а меньшие значения — к большей температуре при $\theta = 0.10$.

При небольшой степени превращения лигнина ($\theta \leq 0.1$) под действием гидропероксид-анионов скорость делигнификации, по-видимому, лимитирована диффузией из лигноцеллюлозной матрицы растворяющихся продуктов деструкции (их молекулярная масса может достигать 15 000–25 000).¹⁴⁸ Предварительная обработка остаточного лигнина практически не сказывается на скорости делигнификации, так как структура целлюлозного волокна при этом не меняется. При увеличении степени превращения лигнина скорость процесса резко (экспоненциально) убывает, а эффективная энергия активации возрастает, что может быть обусловлено медленной молекулярной релаксацией в полимерной матрице, в результате чего за время элементарного акта реакции не

успевает реализоваться энергетически выгодный активированный комплекс (кинетическая составляющая).¹⁴⁴

Кислотно-каталитическая и кислотная электрофильная активация остаточного лигнина приводят, с одной стороны, к его деструкции и повышенной растворимости в щелочной среде (из-за уменьшения его молекулярной массы), а с другой — к активации электрофильных центров лигнина. В области невысоких температур (313–333 К) в результате предварительной активации уменьшается кинетическая неэквивалентность реакционных центров лигнина (при 333 К для активированного лигнина $S = 21–23$, а для неактивированного — ~ 30). Несмотря на определенные изменения минимальной константы скорости в зависимости от активирующих лигнин воздействий и очевидный физический смысл этой константы ($-\ln k_{\min} = \ln \tau_{(\theta = 1.00)}$, где $\ln \tau_{(\theta = 1.00)}$ — логарифм времени полного превращения лигнина), серьезный анализ ее затруднен из-за чрезвычайно малых значений. Основным проявлением активации лигнина можно считать увеличение максимальной степени превращения лигнина при окислительной деструкции гидропероксид-анионами и некоторое снижение параметра кинетической неэквивалентности, связанное, по-видимому, с деструктивными изменениями в морфологической структуре целлюлозного волокна.

IX. Заключение

По своему поведению в химических реакциях лигнин существенно отличается от модельных низкомолекулярных соединений, прежде всего разнообразием превращений и глубиной их протекания. Реакционная способность остаточного лигнина и глубина его окислительной деструкции перокси-реагентами в значительной степени зависят от характера предшествующей химической обработки, которая формирует функциональный состав лигнина и влияет на те или иные изменения структуры полимерной лигноцеллюлозной матрицы. Глубина деструкции лигнина в процессах отбелки целлюлозы перокси-реагентами может быть повышена в результате чередования воздействий электрофильными и нуклеофильными формами реагентов в условиях кислотного и основного катализа соответственно.

Вместе с тем реакционную способность лигнина трудно оценить количественно из-за химической и структурной (топологической, надмолекулярной) неоднородности технических видов лигнина, а также структурной неоднородности полимерной лигноцеллюлозной матрицы и особенностей протекания реакций в полимерах. Указанные выше особенности лигнина, его полифункциональность, а также разнообразие форм окислителей, генерируемых в реакциях кислорода, пероксида водорода и озона, различия в механизмах их реакций с лигнином в кислой и щелочной средах позволяют считать окислительную деструкцию остаточного лигнина сложной фундаментальной проблемой, требующей дальнейшего изучения.

Несмотря на некоторые достижения в исследовании реакций лигнина, повышение реакционной способности остаточного лигнина остается чрезвычайно важной прикладной задачей вследствие возрастания требований к экологической чистоте технологических процессов получения целлюлозы. Оценка поведения лигнина в химических реакциях и технологических процессах с участием пероксида водорода, кислорода и озона неоднозначна; требуются его дальнейшее изучение и систематизация данных. Исследование селективной окислительной деструкции лигнина остается актуальным направлением химии древесины, органической химии, физикохимии высокомолекулярных соединений и смежных областей науки.

Литература

- Б.Д.Богомолов. *Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений*. Лесн. пром-сть, Москва, 1973
- В.Ю.Беляев. Дис. канд. хим. наук. ИХ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1998
- Ю.Б.Монаков, В.Ю.Беляев, А.П.Карманов, Т.В.Москвичева. *Докл. АН*, **333**, 200 (1993)
- J.S.Gratzl. *Das Papier*, **41**, 120 (1987)
- Я.А.Гравитис. Дис. д-ра хим. наук. ИХД, Рига, 1989
- А.П.Карманов. Дис. д-ра хим. наук. ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1995
- П.П.Эриньш, И.Ф.Кулькевица. *Химия древесины*, (6), 61 (1990)
- J.Gierer. *Holzforchung*, **36**, 55 (1982)
- J.Gierer. *Holzforchung*, **44**, 387 (1990)
- J.Gierer. *Holzforchung*, **44**, 395 (1990)
- J.P.Simon, K.-E.L.Eriksson. *Holzforchung*, **49**, 429 (1995)
- Лигнины. (*Структура, свойства и реакции*). (Под ред. К.Сарканена, К.Людвига). Лесн. пром-сть, Москва, 1975
- В.М.Никитин, А.В.Оболенская, В.П.Щеголев. *Химия древесины и целлюлозы*. Лесн. пром-сть, Москва, 1978
- J.F.D.Dean, K.-E.L.Eriksson. *Holzforchung*, **46**, 135 (1992)
- D.Fengel, G.Wegener. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1983
- H.H.Nimz, A.Berg, C.Granzow, R.Casten. *Zolz-Zentralblatt*, **95/96**, 1360 (1988)
- D.H.Page. *J. Pulp Paper Sci.*, **9**, 15 (1983)
- С.М.Шевченко. Дис. д-ра хим. наук. Лесотехническая академия, С.-Петербург, 1992
- K.Poppus, B.Hortling, J.J.Sundquist. In *International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Atlanta, 1989. P. 145
- H.Nimz, I.Mogharab, H.D.Luedemann. *Makromol. Chem.*, **175**, 2563 (1974)
- Y.Tsutsumi, R.Kondo, K.Sakai, H.Imamura. *Holzforchung*, **49**, 423 (1995)
- Э.И.Евстигнеев, А.В.Курзин, Ю.А.Платонов, Е.Д.Майорова. *Журн. прикл. химии*, **69**, 148 (1996)
- G.Gellerstedt, E.-L.Lindfors. In *Proceedings of the International Pulp Bleaching Conference. Vol. 2*. Stockholm, 1991. P. 73
- А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **38Б**, 1631 (1996)
- А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **37Б**, 328 (1995)
- П.П.Эриньш. *Химия древесины*, (1), 8 (1977)
- D.C.Smith, W.G.Glasser, H.R.Glasser, T.C.Ward. *Cellul. Chem. Technol.*, **22**, 171 (1988)
- K.Freudenberg, A.S.Neish. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, Berlin, 1968
- M.Matsukura, A.Sakakibara. *J. Jpn. Wood Res. Soc.*, **1**, 35 (1969)
- Я.А.Гравитис, В.Г.Озоль-Калнин. *Химия древесины*, (3), 24 (1977)
- Y.-Z.Lai, K.V.Sarkanen. *Tappi J.*, **51**, 449 (1968)
- Y.-Z.Lai, K.V.Sarkanen. *Cellul. Chem. Technol.*, **9**, 239 (1975)
- Y.-Z.Lai, X.-P.Guo, W.Situ. *J. Wood Chem. Technol.*, **10**, 365 (1990)
- T.Yasuda, A.Sakakibara. *Holzforchung*, **35**, 1831 (1981)
- Л.В.Каницкая, И.П.Дейнеко, Д.Ф.Кушнарев, А.В.Клемпер, Г.А.Калабин. *Химия древесины*, (6), 17 (1989)
- G.J.Leary, J.A.Lloyd, K.R.Morgan. *Holzforchung*, **42**, 199 (1988)
- E.Adler. *Wood Sci. Technol.*, **11**, 169 (1977)
- A.Sakakibara. *Wood Sci. Technol.*, **14**, 89 (1980)
- W.G.Glasser, H.R.Glasser. *Pap. Puu*, **63**, 71 (1981)
- M.Erickson, S.Larsson, G.E.Miksche. *Acta Chem. Scand., Ser. C*, **27**, 903 (1973)
- H.Nimz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 313 (1974)
- J.Gierer. *Sven. Papperstidn.*, **73**, 571 (1970)
- J.Gierer, N.O.Nilvebrant. *Holzforchung (Suppl.)*, **40**, 107 (1986)
- Л.А.Миловинова, Г.В.Комарова, Г.А.Иванова, Л.А.Смирнова. *Изв. вузов. Лесн. журн.*, (5–6), 122 (1993)
- В.В.Соколов, Д.А.Сухов, А.В.Федоров. *Целлюлоза, бумага, картон*, (9–10), 22 (1996)

46. V.Martin, K.Burneson, H.Lee, M.Hewitt. *Holzforchung*, **49**, 453 (1995)
47. Ю.А.Малков, Н.И.Егорова, В.А.Жалина, Н.М.Таранников. *Целлюлоза, бумага, картон*, (11–12), 10 (1997)
48. В.А.Демин, В.Д.Давыдов, Б.Д.Богомолов. *Электрохимическая отбелка сульфатной целлюлозы*. Наука, Ленинград, 1982
49. E.B.Althouse, J.H.Bortwick, D.K.Jain. *Tappi J.*, **70**, 113 (1987)
50. Т.А.Туманова. *Физико-химические основы отбелки целлюлозы*. Лесн. пром-сть, Москва, 1984. С. 215
51. A.Singh. *J. Pulp Paper Sci.*, **2**, 48 (1990)
52. T.Elder. *Holzforchung*, **52**, 371 (1998)
53. J.H.Conkey. *Tappi J.*, **64**, 101 (1981)
54. J.L.Minor, E.L.Springer. In *International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Atlanta, 1989. P.133
55. Е.Н.Медведева, В.В.Вершаль, В.А.Бабкин. *Химия в интересах устойчивого развития*, **4**, 343 (1996)
56. Т.И.Маковская, Е.Н.Медведева, А.Н.Заказов, Ф.М.Гизетдинов, В.А.Бабкин. *Изв. вузов. Лесн. журн.*, (2–3), 96 (1993)
57. D.Lachenal, C.De Choudens. *Cellul. Chem. Technol.*, **20**, 553 (1986)
58. J.Gierer, N.-O.Nilvebrant. *Holzforchung (Suppl.)*, **48**, 51 (1994)
59. D.Lachenal, C.De Choudens, L.Bourson. *Tappi J.*, **69**, 90 (1986)
60. J.Colom, B.Roncero. In *The Fifth European Workshop on Lignocellulose and Pulp. ELWP'98*. University of Aveiro, Aveiro, 1998. P. 509
61. C.Chirat, D.Lachenal. *Holzforchung (Suppl.)*, **48**, 133 (1994)
62. C.-A.Lindholm. *Pap. Puu*, **72**, 254 (1990)
63. В.А.Соловьев, Г.А.Пазухина. *ПАП-ФОР 93. (Pulp and Paper Forum)*. С.-Петербург, 1993. С.173
64. С.А.Медведева, И.В.Волчатова, В.А.Бабкин. *Химия в интересах устойчивого развития*, (4–5), 321 (1996)
65. V.J.J.Martin, V.K.Burnison, H.Lee, L.M.Hewitt. *Holzforchung*, **49**, 453 (1995)
66. T.J.Smith, R.H.Wearne, A.F.A.Wallis. *Holzforchung*, **49**, 279 (1995)
67. T.Norris, I.Luke. *Pulp Paper J.*, **41**, 16 (1988)
68. R.J.Crawford, M.N.Stryker, S.W.Jett, W.L.Carpenter, R.P.Fisher, A.K.Jain. *Tappi J.*, **70**, 123 (1987)
69. В.М.Резников. *Химия древесины*, (2), 3 (1991)
70. Э.И.Евстигнеев, Э.И.Чупка. *Химия древесины*, (5), 27 (1990)
71. J.Gierer, E.Yang, T.Reitberger. *Holzforchung*, **48**, 405 (1994)
72. А.Д.Сергеев, Э.И.Чупка. *Химия древесины*, (1), 90 (1983)
73. А.Д.Сергеев, Э.И.Чупка. *Химия древесины*, (2), 73 (1985)
74. А.Я.Сычев, В.Г.Исаев. *Успехи химии*, **64**, 1183 (1995)
75. D.Lachenal, L.Bourson. *Tappi J.*, **63**, 119 (1980)
76. C.W.Dence, S.Omori. *Tappi J.*, **69**, 120 (1986)
77. Э.И.Чупка, С.И.Жирнова, А.Д.Сергеев. *Химия древесины*, (1), 83 (1988)
78. Э.И.Чупка, М.Э.Кондакова, И.М.Лужанская, С.В.Егорова, С.М.Трофимова, В.В.Фомина, Н.А.Иванов. *Химия древесины*, (2), 29 (1981)
79. A.I.Nonni, C.W.Dence. *Holzforchung*, **42**, 37 (1988)
80. G.Gellerstedt, B.Patterson. *Sven. Papperstidn.*, **83**, 314 (1980)
81. G.Gellerstedt, E.-L.Lindfors. *Tappi J.*, **70**, 120 (1987)
82. D.D.Jones, D.C.Johnson. *J. Org. Chem.*, **32**, 1402 (1967)
83. A.Enoki, M.N.Gold. *Arch. Microbiol.*, **132**, 123 (1982)
84. Р.Моррисон, Р.Бойд. *Органическая химия*. Мир, Москва, 1974
85. J.Gierer, F.Imsgard. In *International Symposium on Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. (Abstracts of Reports)*. Tokyo, 1980. P. 133
86. М.А.Зильберглейт, Т.В.Корнейчук, В.М.Резников. *Химия древесины*, (6), 21 (1987)
87. М.А.Зильберглейт, Б.С.Симхович, В.М.Резников. *Химия древесины*, (6), 28 (1987)
88. М.А.Зильберглейт, Т.В.Корнейчук, В.М.Резников. *Химия древесины*, (2), 56 (1988)
89. С.Д.Разумовский. *Кислород — элементарные формы и свойства*. Химия, Москва, 1979
90. С.Д.Разумовский, Г.Е.Зайков. *Успехи химии*, **49**, 2344 (1980)
91. H.S.Kaneko, S.Hosoya, K.Iiyama, J.Nakano. *J. Wood Chem. Technol.*, **3**, 399 (1983)
92. Y.Matsumoto, A.Ishizu, J.Nakano. *Holzforchung (Suppl.)*, **40**, 81 (1986)
93. S.C.Puri, S.M.Anand. *Cellul. Chem. Technol.*, **20**, 535 (1986)
94. H.Taneda, N.Habu, J.Nakano. *Holzforchung*, **43**, 187 (1989)
95. D.Bjorn, P.Walter. *Pap. Puu*, **74**, 720 (1992)
96. P.W.-C.Ku, J.S.Hsieh, D.M.Jaywant, L.L.Houle. *Tappi J.*, **75**, 146 (1992)
97. В.А.Демин, Н.Н.Кабальнова, Г.Я.Осипова, В.В.Шерешовец. *Журн. прикл. химии*, **66**, 2562 (1993)
98. Г.Г.Галиаскарова. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1997
99. C.Brage, T.Eriksson, J.Gierer. *Holzforchung*, **45**, 23 (1991)
100. C.Brage, T.Eriksson, J.Gierer. *Holzforchung*, **45**, 147 (1991)
101. C.Brage, T.Eriksson, J.Gierer. *Holzforchung*, **49**, 127 (1995)
102. J.Gierer. *J. Wood Chem. Technol.*, **12**, 367 (1992)
103. В.А.Демин, А.Г.Донцов, Е.В.Герман, Т.П.Щербакова, Е.А.Фельде. В кн. *Лесохимия и органический синтез*. Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1996. С. 71
104. N.Liebergott, B.Van Lierop. *Pulp Paper Can.*, **87**, 58 (1986)
105. С.М.Шевченко, А.Г.Апушкинский. *Успехи химии*, **61**, 195 (1992)
106. В.А.Демин, Э.И.Федорова, Л.А.Никулина, Е.В.Герман, Н.Ф.Пестова, Т.П.Щербакова. *Отбелка сульфатной целлюлозы без молекулярного хлора*. Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1995
107. H.Sixta, L.Lotzingen, A.Schrittwieser, P.Hendel. *Papier*, **45**, 610 (1991)
108. D.Rasmusson, O.Samuelsen. *Holzforchung (Suppl.)*, **40**, 147 (1986)
109. L.Andersson, O.Samuelsen, P.Mansson. *Sven. Papperstidn.*, **87**, 59 (1984)
110. L.Andersson, O.Samuelsen. *Sven. Papperstidn.*, **88**, 102 (1984)
111. D.Lachenal, L.Bourson, M.Muguet, A.Chauvet. *Cellul. Chem. Technol.*, **24**, 593 (1990)
112. U.Carlson, O.Samuelsen. *Holzforchung*, **39**, 41 (1985)
113. Н.Н.Шорыгина, В.М.Резников, В.В.Елкин. *Реакционная способность лигнина*. Наука, Москва, 1976
114. В.А.Демин. *Химия древесины*, (3), 29 (1994)
115. G.Fossum, A.Marklund. *Tappi J.*, **71**, 79 (1988)
116. А.Ф.Гоготов, Ю.В.Панасенков, И.Л.Панчуков, Е.В.Шилкин, В.А.Бабкин. *Химия в интересах устойчивого развития*, **4**, 245 (1996)
117. А.Ф.Гоготов. Дис. д-ра хим. наук. Сиб. ГТУ, Красноярск, 1998
118. P.Larsson, O.Samuelsen, U.Ojteg. *Holzforchung*, **43**, 121 (1989)
119. R.Larsson, O.Samuelsen. *J. Wood Chem. Technol.*, **10**, 311 (1990)
120. D.Rasmusson, O.Samuelsen. *Cellul. Chem. Technol.*, **23**, 285 (1988)
121. O.Samuelsen, U.Ojteg. *Tappi J.*, **71**, 175 (1988)
122. Ю.А.Бобров, М.И.Черезова, В.А.Демин. В кн. *Химия и технология производства целлюлозы*. ЛТА, Ленинград, 1987. С. 48
123. В.А.Демин, А.П.Карманов, Ю.А.Бобров. *Химическая переработка древесины и древесных отходов*. ЛТА, Ленинград, 1988. С. 91
124. А.с. 1193192 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), 112 (1985)
125. Пат. 2061134 РФ; *Бюл. изобрет.*, (15), 244 (1996)
126. Пат. 2019612 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 98 (1994)
127. А.В.Оболонская, В.П.Щеголев, Г.Л.Аким, Э.Л.Аким, Н.Л.Коссович, И.З.Емельянова. *Практические работы по химии древесины и целлюлозы*. Лесная пром-сть, Москва, 1965
128. Пат. 2019613 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 98 (1994)
129. Пат. 2075566 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 190 (1997)
130. В.А.Демин, Е.В.Герман. *Химия древесины*, (3), 38 (1994)
131. В.А.Демин. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1997
132. Л.А.Миловинова, Г.В.Комарова. *Целлюлоза, бумага, картон*, (11–12), 14 (1997)
133. А.Д.Сергеев, В.А.Петренев, О.П.Атьман. *Целлюлоза, бумага, картон*, (5–6), 5 (1998)
134. R.A.D.Mbachu, R.St.J.Manley. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2053 (1981)
135. H.-J.Mielisch, J.Odermatt, O.Kordachia, R.Patt. *Holzforchung*, **49**, 445 (1995)
136. А.Г.Донцов, В.А.Демин. В кн. *Лесохимия и органический синтез*. Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1996. С. 75
137. Y.-Z.Lai, S.-P.Mun. *Holzforchung*, **48**, 203 (1994)
138. М.А.Зильберглейт, В.М.Резников. *Химия древесины*, (6), 62 (1988)
139. М.А.Кушнер, Л.Г.Матусевич, И.В.Сенько, Л.В.Чирич. *Химия древесины*, (3), 50 (1990)

140. Е.М.Бенько, В.В.Ковалева, А.Н.Митрофанова, В.А.Вобликова, А.Н.Пряхин, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **68**, 1580 (1994)
141. Е.Т.Денисов. *Кинетика гомогенных химических реакций*. Высшая школа, Москва, 1988
142. П.Барре. *Кинетика гетерогенных процессов*. Наука, Москва, 1976
143. Г.Б.Тибермане, Л.Т.Пурина, М.Я.Иоелович, А.П.Трейманис. *Химия древесины*, (4–5), 36 (1992)
144. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
145. О.Н.Карпунин. *Успехи химии*, **47**, 1119 (1978)
146. В.А.Кутыркин. *Хим. физика*, **14** (5), 71 (1995)
147. В.А.Кутыркин. *Хим. физика*, **14** (5), 90 (1995)
148. Л.П.Белькова, В.С.Громов, А.И.Михайлов. *Химия древесины*, (6), 50 (1980)
149. Л.П.Белькова, В.С.Громов, А.И.Михайлов. *Химия древесины*, (6), 59 (1980)
150. В.В.Вершаль, Э.И.Чупка, О.В.Ушаковский, А.И.Михайлов. *Химия древесины*, (6), 47 (1988)
151. Р.З.Пен, И.Л.Шапиро, В.Р.Пен. *Химия древесины*, (3), 33 (1990)
152. Р.З.Пен, И.Л.Шапиро, В.Р.Пен. *Химия древесины*, (5), 106 (1990)
153. Р.З.Пен, В.Р.Пен, И.Л.Шапиро, М.Ю.Катрухина. *Химия древесины*, (4–5), 31 (1992)
154. А.П.Карманов, В.А.Демин. *Химия в интересах устойчивого развития*, **4**, 289 (1996)
155. A.I.Mikhailov, V.A.Demin, L.D.Kaplun, G.A.Kolpakov, I.A.Shilova. In *The Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. ELWP'98*. University of Aveiro, Aveiro, 1998. P. 79
156. V.A.Demin, A.P.Karmanov, L.S.Kocheva. In *The Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. ELWP'98*. University of Aveiro, Aveiro, 1998. P. 141
157. V.A.Demin, E.V.German-Udoratina, T.P.Sherbakova. In *The Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. ELWP'98*. University of Aveiro, Aveiro, 1998. P. 137

REACTIVITY AND THE PROBLEMS OF OXIDATIVE DESTRUCTION OF LIGNIN WITH PEROXY-REAGENTS

V.A.Demin, V.V.Shereshovets, J.B.Monakov

*Institute of Chemistry, Komi Sciences Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences
48, Pervomaiskaya ul., 167000 Syktyvkar, Russian Federation, Fax +7(821)243–6677
Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235–6066*

Published data on the reactivity and oxidation of lignin and model compounds by hydrogen peroxide, ozone and chlorine dioxide and oxidative destruction of the sulfate cellulose lignin by successive treatment with various reagents during bleaching are considered. The concept of lignin activation towards selective oxidation and kinetics of oxidative delignification of the sulfate cellulose are considered. Bibliography — 157 references.

Received 26th October 1998