

УДК 634.0.813:542.943:546.215

И. В. Сенько, Т. С. Аникеенко, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

### 7. ОКИСЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

В щелочной среде перекись водорода окисляет компоненты древесины и по ионному, и по радикальному механизму [2], причем при рН 10,5 преобладает радикальный механизм (доля его в общем процессе превышает 80%), а при рН 12,0 оба механизма вносят примерно равный вклад в процесс окисления. Однако механизм окисления самого лигнина остается невыясненным, хотя знание его открывает возможность выбора правильной стратегии поиска режимов селективной делигнификации древесины перекисью водорода.

В работе предпринята попытка исследовать механизм окисления ароматических ядер модельных соединений лигнина щелочными растворами перекиси водорода.

Процесс окисления фенолов — гваякола, ванилинового спирта, ацетогваякона, ацетоватрона и этилгваяцилкарбинола (ЭГК) — исследован кинетическим методом, при этом контроль за расщеплением ароматических ядер указанных соединений осуществляли спектрофотометрически (рис. 1) по разработанной нами методике. В начальный период реакции окисления наблюдается резкое повышение интенсив-

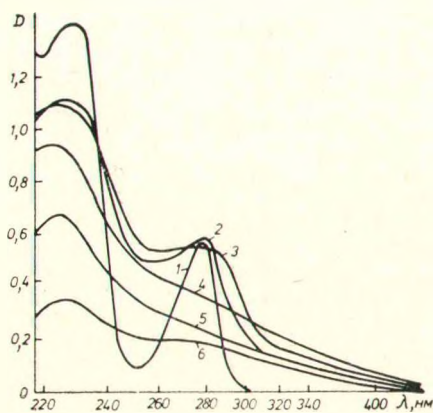


Рис. 1. УФ-спектры ванилинового спирта (1) и продуктов его окисления перекисью водорода при температуре 90°С, снятые через 1 ч (2), 2 ч (3), 7 ч (4), 13 ч (5) и 18 ч (6). Начальная концентрация  $H_2O_2$  5%, ванилинового спирта  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

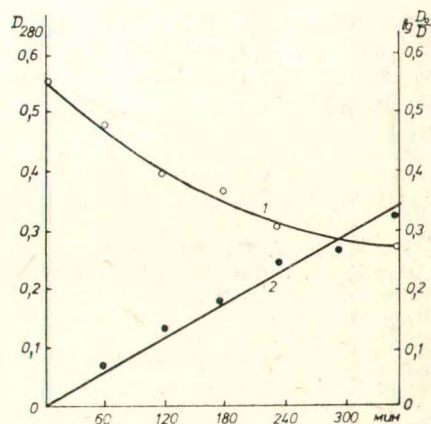


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции окисления этилгваяцилкарбинола (1) при температуре 90°С и рН среды 1,8 и ее полулогарифмическая анаморфоза (2).

<sup>1</sup> Сообщение 6 см. [1].

ности поглощения при 250—255 нм, незначительное увеличение ее в области 280 нм, уменьшение при 220 нм и появление полосы поглощения в длинноволновой области. По мере углубления процесса окисления оптическая плотность при всех этих длинах волн уменьшается. Характер изменения УФ-поглощения растворов ванилинового спирта в процессе окисления перекисью водорода (для других модельных соединений он аналогичен) говорит о том, что по мере углубления окисления происходит наложение спектров исходных веществ и промежуточных продуктов реакции. Тем не менее спектральные кривые все же можно использовать для контроля за степенью расщепления ароматических ядер, поскольку во всех случаях после 2 ч реакции наблюдается закономерное снижение интенсивности поглощения в области 220 и 280 нм вплоть до полного исчезновения его. По изменению оптической плотности в этой области можно оценить степень расщепления ароматических ядер. В качестве аналитической использована полоса поглощения при 280 нм, так как она характерна только для ароматических соединений в данной смеси веществ (в спектрах сопряженных полиенов эта полоса отсутствует), а перекись водорода при данной длине волны мешает определению в минимальной степени.

Если исключить начальный период окисления и для построения кинетической кривой использовать изменение оптической плотности при 280 нм с того момента, когда текущая  $D_{280}$  становится меньше начальной  $D_{280}^0$ , то процесс окисления модельных соединений лигнина удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции 1-го порядка (рис. 2).

Для исследования механизма реакции окислительного расщепления ароматических ядер фенолов изучена зависимость скорости окисления этилгваяцилкарбинола и разложения  $H_2O_2$  от параметров процесса — pH среды и температуры, пределы варьирования которых составляли 1—12 и 50—90°С соответственно.

В опытах использовали кислый или щелочной водный раствор модельного соединения, который смешивали с раствором перекиси водорода при охлаждении в ледяной бане, после чего измеряли pH раствора. Раствор помещали в колбу из молибденового стекла, снабженную обратным холодильником, и опускали в предварительно нагретый до необходимой температуры термостат. Через определенные промежутки времени отбирали пробу раствора, охлаждали и анализировали на содержание перекиси водорода перманганатометрически [3]. Для определения скорости расщепления ароматических ядер модельных соединений лигнина снимали УФ-спектры реакционной смеси на спектрофотометре «Specord».

Константы скорости разложения перекиси водорода и окисления моделей лигнина определяли по уравнению реакции первого порядка [4], энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса [4], энтропию активации — по уравнению Эйринга [5].

Зависимость эффективной константы скорости расщепления ароматического ядра ЭГК от pH среды (температура 90°С) имеет сложный характер (рис. 3): при pH 3—4 скорость минимальна; снижение pH до 1 или повышение до 9 незначительно ускоряет процесс, при повышении значения pH вплоть до 10,5 константа скорости реакции резко воз-

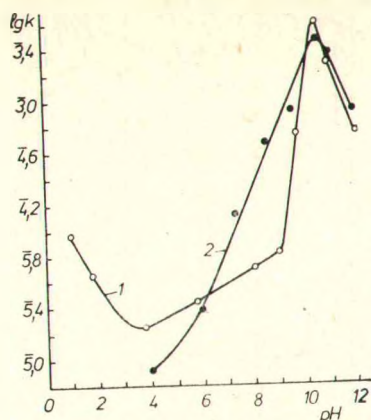


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакций окисления этилгваяцилкарбинола (1) и разложения перекиси водорода (2) от pH среды. Начальная концентрация  $H_2O_2$  — 5%, ЭГК —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

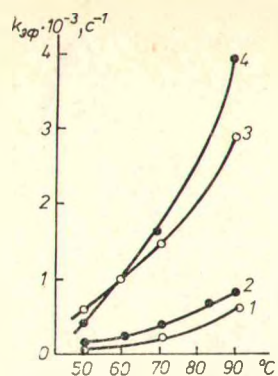


Рис. 4. Зависимость скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1, 3) и окисления этилгваяцилкарбинола (2, 4) от температуры. Начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  5%, pH среды 10,5 (1, 2) и 12,0 (3, 4).

растает, после чего опять уменьшается. Аналогичный характер в щелочной области имеет кривая 2, характеризующая зависимость константы скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  от pH. Распад перекиси водорода, как и разрушение ароматических ядер этилгваяцилкарбинола, с максимальной скоростью протекает при pH 10,5. Этот факт позволяет предположить, что механизм окисления ароматических ядер будет определяться механизмом распада молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и типом образующихся при этом частиц.

Следует отметить, что все исследованные модельные соединения, содержащие свободный фенольный гидроксил, относительно легко окислялись щелочным раствором перекиси водорода при 90° С. Так, период полупревращения при pH 10,5 для ацетогваякона составил 3,5 мин, а для ЭГК 3 мин. В то же время модель, содержащая этирифицированный фенольный гидроксил, в этих условиях не окислялась: так, за 10 ч окисления в тех же условиях ацетовератрона заметного расщепления ароматических ядер не обнаружено. Константы скоростей реакций расщепления ароматических ядер  $\alpha$ -спиртов (этилгваяцилкарбинол) и  $\alpha$ -кетонов (ацетогваякон) при pH 10,5 и 90° С оказались близкими:  $3,34 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для ацетогваякона и  $3,92 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для ЭГК. Это подтверждает гипотезу Бейли и Денси, что фенилпропановые структуры, содержащие в  $\alpha$ -положении гидроксильную группу (типа ЭГК), первоначально окисляются щелочной перекисью водорода до  $\alpha$ -кетонов, которые затем через метоксигидрохин и метоксибензохинон деградируют путем окислительного разрыва ароматического кольца [6].

#### ЭФФЕКТИВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

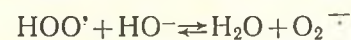
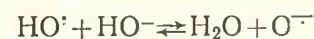
Тип реакции	pH	$\frac{\Delta F^\ddagger}{\text{кДж} \cdot \text{К} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}}$	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , з. е.
Разложение $\text{H}_2\text{O}_2$	10,5	106,86	29,7	-51,2
	12,0	96,78	35,1	-50,0
Окисление ЭГК	10,5	105,85	45,2	-40,3
	12,0	98,03	41,0	-47,0

Примечание.  $\Delta F^\ddagger$  рассчитана для реакции, протекающей при температуре 90° С.

Такие значения эффективных кинетических параметров обеих реакций свидетельствуют о радикальном механизме превращений. Свободная энергия активации  $\Delta F^\ddagger$  для реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при pH 10,5 оказывается выше, чем для реакции окисления. Это свидетельствует о том, что скорость окисления модельного соединения лигнина лимитируется скоростью распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В то же время  $\Delta F^\ddagger$  реакции окисления ЭГК при pH 12 имеет более высокое значение, чем для реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что может быть связано с изменением механизма процесса.

Таким образом, в рассмотренных условиях окисление ароматических ядер ЭГК протекает в основном по радикальному механизму, инициируется гидроксильными и пергидроксильными радикалами, образующимися в результате катализируемого основанием распада перекиси водорода. Такой вывод согласуется с данными, полученными Н. А. Высоцкой с соавт. [7, 8], и подтверждается тем, что в присутствии сульфата магния — стабилизатора радикально-цепного распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  константа скорости окисления этилгваяцилкарбинола уменьшается в 4 раза (pH 10,5; 90° С).

В то же время, как показано ранее [9], при окислении древесины перекисью водорода делигнификация наиболее глубоко протекает при pH 11,5—12. Различия в характере зависимости скорости расщепления ароматических ядер и растворения лигнина от pH окислительного раствора можно объяснить тем, что при увеличении значения pH равновесие в реакциях диссоциации гидроксильного и пергидроксильного радикалов по второй ступени все больше смещается вправо:



Такая тенденция обнаружена авторами работ [10, 11], которые показали, что скорость прямой реакции при pH 12 на три порядка выше скорости обратной реакции. Образующиеся ион-радикалы  $\text{O}^{\cdot-}$  и  $\text{O}_2^{\cdot-}$  благодаря нуклеофильным свойствам менее энергично взаимодействуют с фенольными ядрами, чем радикал  $\text{HO}^\cdot$  [7, 8], и можно ожидать, что с увеличением значения pH расщепление ароматических ядер лигнина под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  будет замедляться (это и наблюдается при окислении ЭГК, см. рис. 3). Одновременно с этим усилится нуклеофильная атака ион-радикалов на алифатические цепи лигнина, результатом которой будет фрагментация и растворение последних. Исследование процесса окислительной делигнификации древесины подтверждает, что при нагревании ее со щелочными растворами перекиси водорода растворение лигнина при pH 12,0 идет быстрее и глубже, чем при pH 10,5 [9]. Это позволяет предположить, что растворение лигнина в большей степени обусловлено окислительной деградацией боковых цепей, чем расщеплением ароматических ядер лигнина.

**Выводы.** 1. Расщепление ароматических ядер модельных соединений лигнина, содержащих бензильную спиртовую группу и свободный фенольный гидроксил, щелочными растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает по радикальному механизму и лимитируется скоростью распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наибольшая скорость окисления модельных соединений достигается при pH 10,5.

2. Фрагментация лигнина до водорастворимых продуктов более быстро происходит при окислении его боковых цепей нуклеофильными ион-радикалами  $\text{O}^{\cdot-}$  и  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , концентрация которых возрастает при pH > 11.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Резников В. М., Воложинская А. С., Алексеев А. Д. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 6. Окисление этилгваяцилкарбинола. — Химия древесины, 1981, № 2, с. 57—62.
2. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 1. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 38—42.
3. Долголева А. А. Методы контроля сульфитцеллюлозного производства. М., 1971. 72 с.
4. Эмануэль М. Н., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 431 с.
5. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. Пер. с англ. М., 1966. 148 с.
6. Bailey C. W., Dence C. W. Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-groundwood. — TAPPI, 1969, vol. 52, N 3, p. 491—500.
7. Савельева О. С., Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. Реакции замещенных фенолов с гидроксильными радикалами и их диссоциированной формой. — Журн. орган. химии, 1972, т. 8, вып. 2, с. 283—286.
8. Высоцкая Н. А. Реакционная способность радикалов  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. — Успехи химии, 1973, т. 48, вып. 10, с. 1841—1853.
9. Савина И. И., Алексеев А. Д., Латош М. В., Резников В. М. Делигнификация древесины щелочным раствором перекиси водорода. — Химия древесины, 1979, № 6, с. 47—51.
10. Rabani J., Matheson M. S. Pulse radiolytic determination of pK for hydroxyl ionic dissociation in water. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, N 15, p. 3175—3176.
11. Vixton G. V. Pulse radiolysis of aqueous solutions. Rate of reactions of  $\text{OH}\cdot$  with  $\text{OH}^-$ . — Trans. Faraday Soc., 1970, vol. 66, N 7, p. 1656—1660.

Поступило 13 I 1981