

УДК 547.992.3:634.0.86

В. М. Резников

Белорусский технологический институт

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Проблема реакционной способности лигнина возникла вместе с технологией получения целлюлозы, т. е. более 100 лет тому назад. Однако реальные предпосылки для ее рассмотрения на фундаментальной химической основе появились только в последние 20—25 лет, когда были определены основные структурные фрагменты макромолекулы лигнина и намечены общие контуры ее строения.

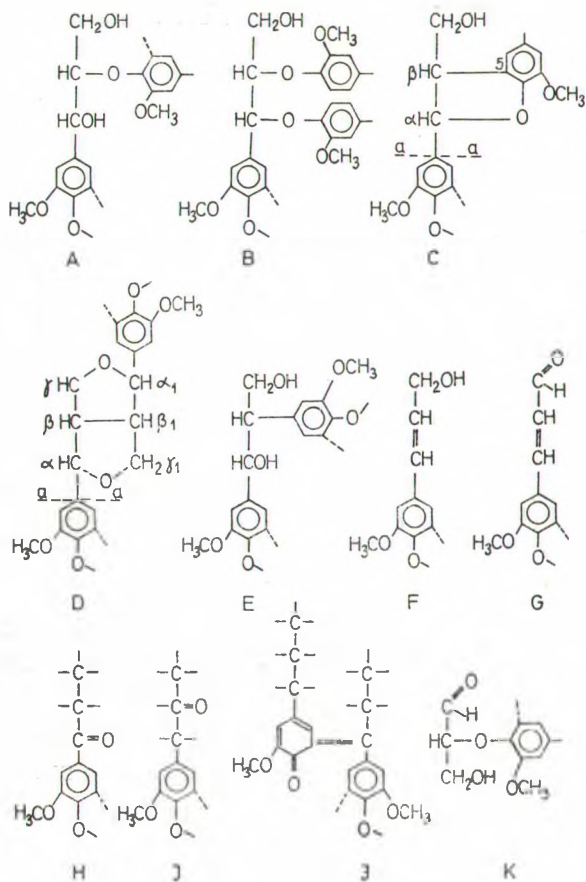
Наибольшие успехи в изучении реакционной способности были достигнуты в последнее десятилетие. Именно в этот период накоплены необходимые экспериментальные данные, обобщение которых позволило найти общие принципы химического описания превращений лигнина и вместе с тем раскрыть существо процессов, протекающих при сульфитном и сульфатном способах делигнификации древесины.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОПИСАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЛИГНИНА

Лигнины — природные полимеры, в основном построенные из метоксированных в различной степени *n*-оксифенилпропановых структурных единиц. Наиболее однороден в этом смысле лигнин хвойных, содержащий свыше 90% структурных единиц гваяцилового типа. Очевидно, поэтому он стал классическим объектом для изучения химического поведения лигнинов. В настоящем сообщении мы также рассмотрим закономерности протекания реакций на структурной модели гваяцилового типа, имея в виду, что они в основных чертах справедливы для лигнинов любой растительной ткани.

По характеру пропановой цепи структурные звенья лигнина можно подразделить на арилглицериновые (80%) и карбонилсодержащие (20%). Поскольку химические связи между структурными звеньями многообразны, в химии лигнина наряду с поведением мономерных единиц принято рассматривать поведение димерных фрагментов, что позволяет, используя сравнительно простые модели, изучать важнейшие химические превращения макромолекулы. Важнейшие мономерные и димерные фрагменты лигнина хвойных показаны на схеме, приведенной на с. 4.

При описании химического поведения лигнина, как и любого высокомолекулярного соединения, необходимо учитывать его двойственную природу. С одной стороны, макромолекула должна рассматриваться как химическая отдельность, а с другой, она является совокупностью структурных фрагментов, различным образом проявляющих себя в химических реакциях. Поэтому превращения лигнина целесообразно подразделять на два типа: реакции структурных фрагментов и реакции полимерной цепи.



В числе главных реакций структурных фрагментов, играющих важную роль в процессах делигнификации, следует назвать:

- а) нуклеофильное замещение;
- б) нуклеофильное присоединение;
- в) β -элиминирование.

К реакциям полимерной цепи относятся:

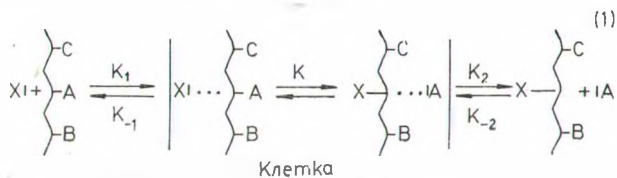
- а) деструкция полимерной цепи;
- б) реакции конденсации.

Реакции полимерной цепи также протекают по нуклеофильному механизму, но их целесообразно выделить в отдельный тип превращений, так как они приводят к коренным изменениям макромолекулярных свойств лигнина.

СПЕЦИФИКА РЕАКЦИИ ЛИГНИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Все перечисленные реакции протекают в условиях гомогенного кислотно-основного катализа [1, 2], как правило, в гетерофазных системах, и это заставляет считаться с особенностями твердофазных реакций. Для превращений, в которых полимеры находятся в твердой фазе, а реагент в жидкой, можно использовать клеточную модель, предложенную для реакций низкомолекулярных веществ в растворах [2]. Применительно к лигнину согласно этой модели каждая функциональная группа должна рассматриваться как независимая кинетическая частица,

взаимодействующая с реагентом только тогда, когда они оказываются в одной клетке:



Общая скорость превращения может лимитироваться скоростью проникновения реагента X в клетку k_1 скоростью выхода образовавшейся частицы A из клетки k_2 и скоростью реакции в клетке k . Низкомолекулярные кинетические частицы, обладая практически неограниченной свободой движения, легко проникают в клетку, и тогда k_1 и $k_2 \gg k$, т. е. общая скорость превращения лимитируется химической реакцией в клетке.

В случае реакций между макромолекулами подвижность их функциональных групп крайне ограничена и попадание этих групп в одну клетку осложнено пространственными препятствиями. Поэтому подобные реакции возможны только в твердой фазе, где активные функциональные группы сближены и соответствующим образом ориентированы друг относительно друга. Можно сказать, что клетка предсуществует в структуре твердого вещества.

Из сказанного следует, что взаимодействие лигнина с низкомолекулярными реагентами и реакции между его макромолекулами принципиально отличны. Поэтому данные, полученные в экспериментах с мономерными и димерными моделями, далеко не всегда могут быть использованы для описания химического поведения изолированных препаратов и тем более лигнина в растительной ткани.

ОСОБЕННОСТИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У C_α -АТОМА

Хотя нуклеофильная атака направлена на все три атома углерода боковой цепи, однако превращения, протекающие в бензиловом положении, занимают исключительное место в реакциях лигнина.

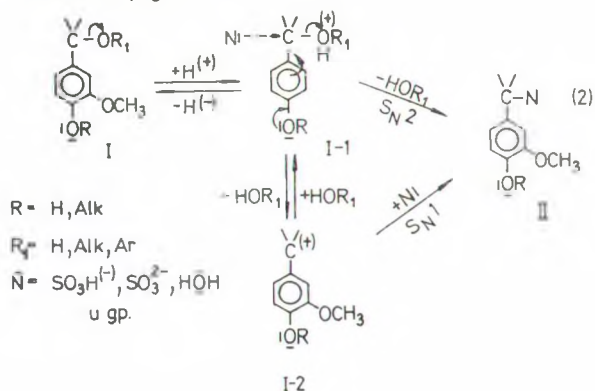
Главной особенностью бензилового положения является то, что при нуклеофильной атаке на C_α -атом реакция существенно облегчается $+M$ - и $+E$ -эффектами гидроксильной или алкоксильной групп, расположенных в n -положении к реакционному центру. В частности, при сульфитировании в кислой среде скорость нуклеофильного замещения у C_α -атома примерно в 50 раз выше, чем у C_γ -атома пропановой цепи [3]. Кроме того, в бензиловом положении с особой легкостью идут реакции элиминирования, следствием чего является образование α, β -двойной связи, и таким образом создается электронный мост, по которому к C_β - и C_γ -атомам передаются $+M$ - и $+E$ -эффекты. В результате изменяется механизм превращений и значительно ускоряются реакции у α - и γ -атомов углерода боковой цепи.

Механизм нуклеофильного замещения у C_α -атома. В бензиловом положении в зависимости от рН среды можно представить две схемы (1 и 2) реакции, общие для фрагментов А—Е [3—5].

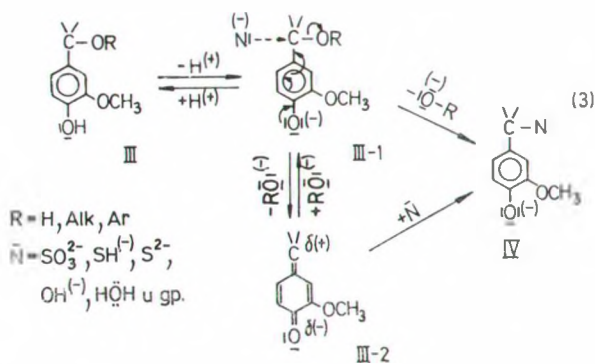
В общем случае в кислой среде реакция отвечает механизму S_N2 с большей или меньшей долей участия механизма S_N1 в зависимости от рН среды и характера заместителей у C_α -атома.

В щелочной среде алкилирование фенольного гидроксила блокирует реакцию нуклеофильного замещения у C_α -атома, а при наличии свобод-

В кислой среде

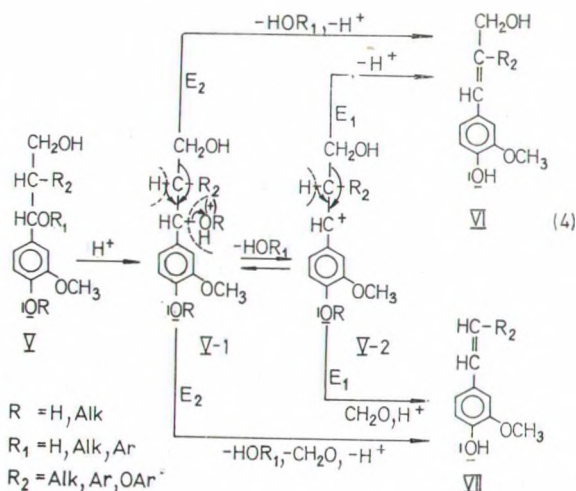


В щелочной среде



ного фенольного гидроксила в слабощелочной среде (до pH 10—11) реакция отвечает механизму S_N2 . При более высоких значениях pH, видимо, на этот процесс накладывается реакция, протекающая через стадию образования промежуточного хинонметида III-2 [3, 4].

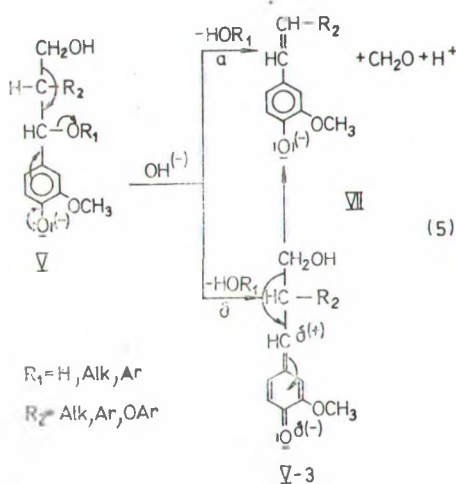
Реакции β-элиминирования. Реакция β-элиминирования в принципе всегда сопутствует нуклеофильному замещению, причем в случае нуклеофильной атаки на C_{α} -атом для реакции β-элиминирования возникают особенно благоприятные условия, так как с образованием α,β-двойной



связи возрастает протяженность π -электронной системы, а это дает определенный энергетический выигрыш. Особенностью реакции элиминирования у структурных фрагментов лигнина А—Е является то, что элиминированию бензильной спиртовой группы может сопутствовать потеря как β -протона, так и γ -метилольной группы [6—8].

В кислой среде реакция успешно протекает у структурных фрагментов А—Е с алкилированным и свободным фенольным гидроксилом. При $\text{pH} < 2,0$ она отвечает механизму $E1$, а при более высоких значениях pH — $E2$ [8] (схема 4).

В щелочной среде реакция β -элиминирования возможна у фрагментов со свободным фенольным гидроксилом, причем часто практически реализуется только направление, связанное с элиминированием γ -метилольной группы [6, 9, 10]. Это превращение, показанное на схеме 5, может идти двумя путями: синхронного разрыва бензильной эфирной связи и элиминирования γ -метилольной группы (a) и двухстадийной реакции (b), в которой сначала происходит элиминирование группировки в бензильном положении с образованием хинонметида V-3, а затем отщепляется γ -метилольная группа и получается непредельное соединение типа VII:



Были приведены определенные экспериментальные доказательства в пользу механизма, отвечающего направлению b [16], и эту схему обычно используют для описания превращений в нейтральной и щелочной средах без учета зависимости механизма процесса от концентрации гидроксильных ионов. Между тем превращение по направлению a термодинамически более выгодно, и образование хинонметидов в реакциях элиминирования, на наш взгляд, маловероятно. Поэтому мы будем пользоваться схемой элиминирования a .

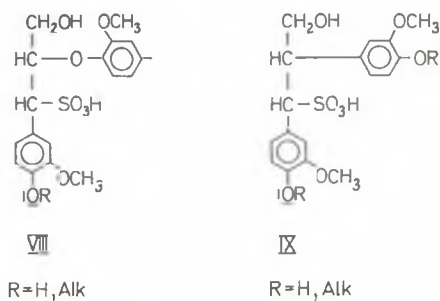
РЕАКЦИИ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

У арилглицериновых структурных фрагментов при нуклеофильной атаке превращения реализуются у всех трех атомов углерода боковой цепи, однако механизмы реакций и их результаты существенно зависят от строения фрагмента, природы нуклеофила и условий реакции (pH , температура).

У карбонилсодержащих фрагментов важнейшим типом превращения является присоединение нуклеофила к карбонильной группе. Исключением представляет фрагмент Н, содержащий C_{α} -карбонил, малоактивный в нуклеофильных реакциях.

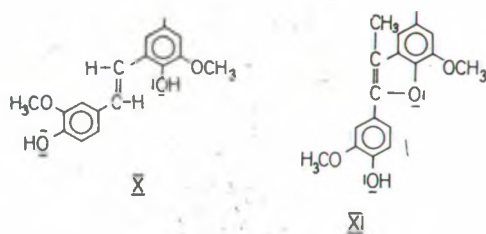
Эти реакции в кислой среде успешно идут у фрагментов А—Е независимо от того, алкилирован или нет фенольный гидроксил. В щелочной среде алкилирование фенольного гидроксила блокирует реакцию. Механизм превращений в зависимости от типа фрагмента и рН среды описывается схемами 2—5.

Реакции в кислой среде. Фрагменты А, Е. Нуклеофильное замещение протекает по схеме 2 с образованием соответствующих C_{α} -замещенных структур. Например, при сульфитной варке модельных соединений получена [11] сульфокислота VIII и предполагается возможность образования кислоты IX:



Фрагмент В. Реакция также отвечает схеме 2, причем, когда функцию нуклеофила выполняет вода (гидролиз), из фрагмента В образуется фрагмент А, а при сульфитировании — кислота VIII. Реакция идет настолько легко, что деструкция C_{α} -эфирной связи была обнаружена уже при комнатной температуре [12].

Фрагмент С. Гидролитическая деструкция эфирной связи фрагмента С осуществлена в условиях ацидолиза, т. е. в апротонном растворителе, интенсифицирующем реакции нуклеофильного замещения. Реакция идет в двух направлениях с образованием стильбеновой X и фенолкумароновой XI группировок [13, 14]:

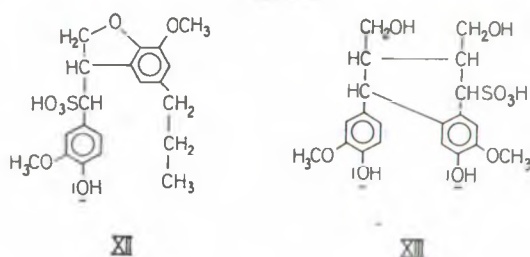


Превращение начинается протонированием эфирного кислорода фрагмента С, происходит раскрытие цикла, а затем идут параллельно реакции элиминирования γ -метилольной группы и β -протона. Первая приводит к образованию стильбена X, вторая дает начало цепи превращений, завершающейся образованием кумарона XI.

Фрагмент D в условиях ацидолиза оказался весьма стабильным [15].

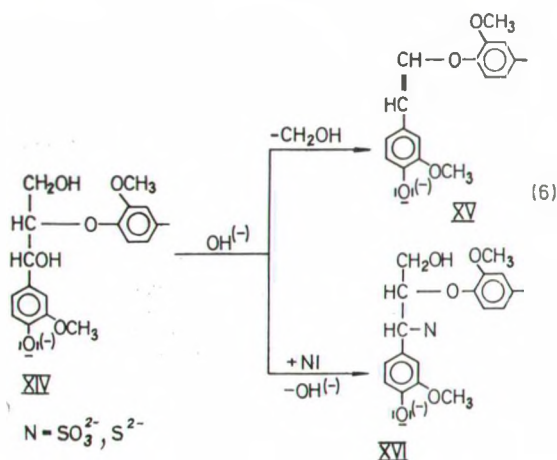
При кислой сульфитной варке моделей фрагментов С и D дегидригидрокониферилового спирта и пинорезинола было показано, что сначала происходит нуклеофильное сульфитолитическое расщепление

α -эфирной связи с последующим поворотом части молекулы вокруг связей $C_{\beta}-C_5$ и $C_{\beta}-C_{\beta}'$ соответственно. В результате образуются сульфокислоты XII и XIII [11]:

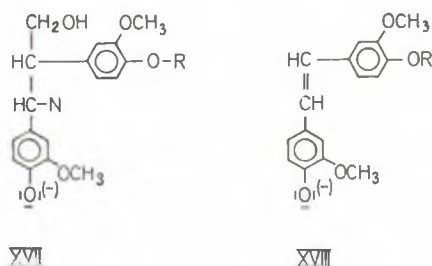


Подобный поворот вокруг $C-C$ -связей у фрагментов С и D, находящихся в макромолекуле, естественно, крайне затруднен, и трудно сказать, имеет ли он место при сульфитной делигнификации древесины.

Реакции в щелочной среде. Фрагмент А. В щелочной среде соотношение скоростей нуклеофильного замещения у C_{α} -атома и элиминирования γ -метилольной группы соизмеримо. Поэтому в зависимости от соотношения концентраций нуклеофила и гидроксильных ионов может быть реализовано любое из двух направлений реакции:

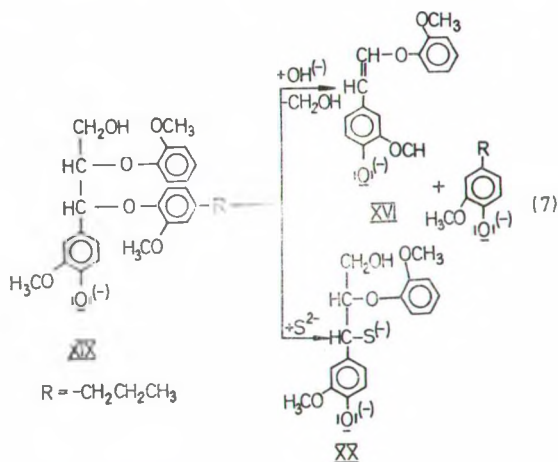


Фрагмент Е в щелочной среде должен реагировать аналогично фрагменту А, и следует ожидать образования соединения XVII и стильбена XVIII:

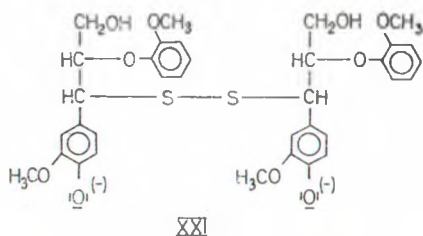


$R = H, Alk$

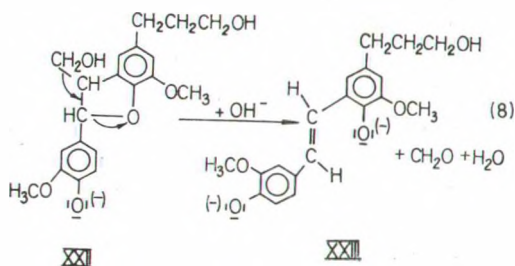
Фрагмент В. Реакция идет только у фрагментов со свободным фенольным гидроксиллом [6, 16]. С исключительной легкостью происходит расщепление C_{α} -эфирной связи, причем реакция идет по схеме β -элиминирования с потерей γ -метилольной группы [6, 16]. Так, у модели фрагмента В XIX деструкция α -эфирной связи проходила при комнатной температуре в присутствии 0,05 н. NaOH и приводила к образованию стирилового эфира XVI, т. е. протекала по механизму β -элиминирования:



Нуклеофильное расщепление α -эфирной связи фрагмента В удалось осуществить в очень мягких условиях при действии на модель XIX водным раствором Na₂S при комнатной температуре. Был получен тиол XX и дибензилсульфид XXI [17]:

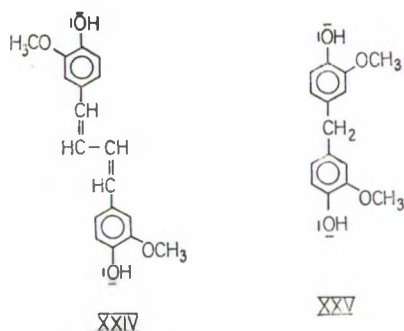


Поведение фрагмента С при действии на него щелочи иллюстрирует реакция дегидродигидрокниферилового спирта XXII с 1,0 н. NaOH при комнатной температуре [6, 17]. Эта реакция аналогична приведенной выше, причем деструкция α -эфирной связи протекает очень легко и также по механизму β -элиминирования:



Гирер отмечает, что в условиях натронной варки наряду с образованием стильбена XXIII происходит разрыв С—С-связи по *a*—*a*, как показано на схеме фрагмента С [10].

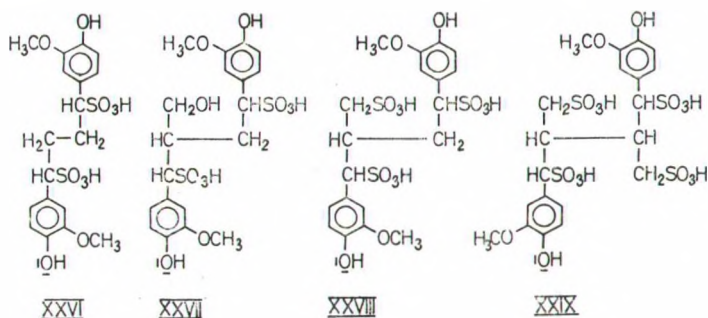
Для выяснения характера превращений при натронной варке фрагмента D в качестве модели использовали пинорезинол [10, 18], который обрабатывали 2,0 н. NaOH при 180 °С. В результате реакции 35% исходного вещества было возвращено в неизменном виде, и среди продуктов деструкции с выходом 6% и 5% соответственно были обнаружены бис-(4-окси-3-метоксифенил)-бутadiен-1,3 XXIV и дигваяцилметан XXV, а также 12% гваякола и более 30% олигомерных неидентифицированных веществ:



Этот эксперимент еще раз подтвердил высокую стабильность тетрагидрофуранового цикла и показал, что его раскрытие сопровождается элиминированием γ -метилольной группы, деструкцией С—С-связи между S_{α} -атомом и ароматическим кольцом (см. *a*—*a* на схеме фрагмента D) и вторичной реакцией фенолформальдегидной конденсации.

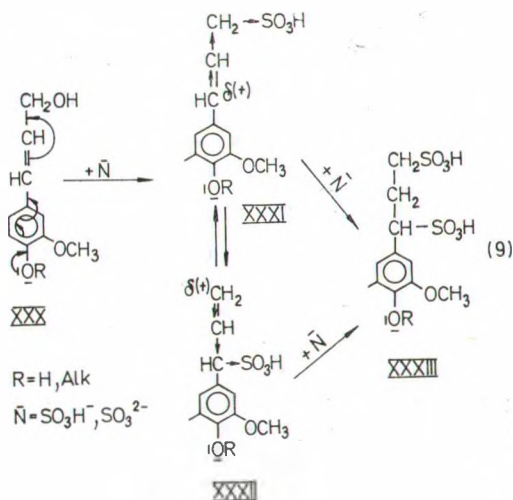
При сульфатной варке тех же моделей фрагментов С и D были получены аналогичные вещества [9, 10, 18], и, поскольку продукты сульфидирования не обнаружены, можно полагать, что разрыв α -эфирной связи происходил по механизму β -элиминирования.

В противоположность этому при нейтральной сульфитной варке пинорезинола (рН 8,5—10, 180 °С), когда концентрация гидроксильных ионов на 4—6 порядков ниже, чем при натронной варке, раскрытие тетрагидрофуранового цикла протекает по смешанной схеме нуклеофильного замещения у S_{α} -атома и элиминирования как γ -метилольной группы, так и β -протона. Об этом свидетельствует состав сульфокислот XXVI—XXIX, выделенных из варочного щелока [19]:



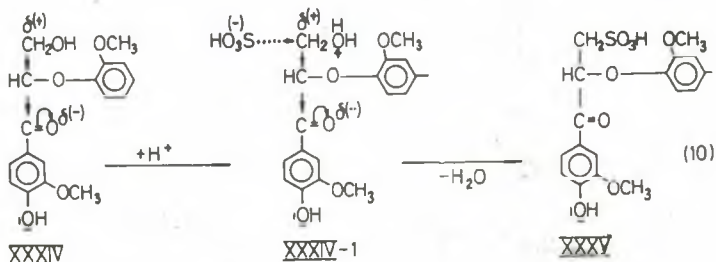
Реакции у S_{β} -атома будут рассмотрены далее.

Фрагмент F. Механизм нуклеофильного замещения у C_γ-атома фрагмента F идентичен механизму замещения в бензильном положении (схемы 2, 3), так как +M- и +E-эффекты в соответствии с принципом винилологии передаются к C_γ-углероду. При этом реакция у фрагмента F осложняется аллильной перегруппировкой, причем при сульфитировании, например, реакция не завершается на стадии образования моносульфокислот XXXI и XXXII, а продолжается с образованием дисульфокислоты XXXIII [20—23]:

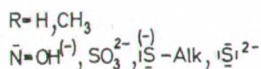
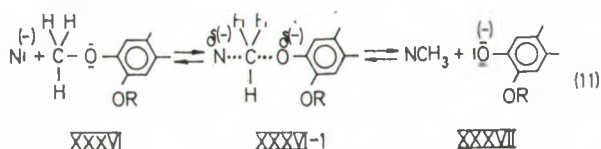


В кислой среде реакция идет успешно при наличии у фрагментов алкилированного и свободного фенольного гидроксила, в щелочной — только при наличии свободного фенольного гидроксила.

Фрагмент H. Для карбонилсодержащего фрагмента H возможно нуклеофильное замещение у C_γ-атома, так как карбонил в α-положении, обладая сильными -M- и -I-эффектами, создает на C_γ-атоме увеличенный заряд, повышая тем самым эффективность нуклеофильной атаки. Например, при нагревании 1-(4-окси-3-метоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропана-2-ол-3 (модель фрагмента H) с кислым сульфитным варочным раствором была получена сульфокислота XXXV [24, 25]:



Обнаружено, что в щелочной среде происходит деструкция метиларилэфирной связи, протекающая по механизму S_N2 согласно схеме 11 [26]:



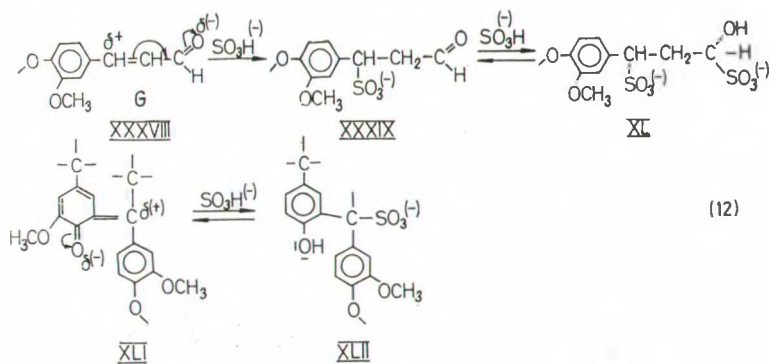
Установление этого факта имеет немаловажное значение, ибо таким образом объясняются высокое содержание фенольных гидроксиллов и восстановительные свойства щелочных лигнинов и раскрываются пути образования интенсивно окрашенных хромофорных частиц в последних.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Реакции нуклеофильного присоединения характерны для карбонилсодержащих структурных фрагментов G—K, которые по реакционной способности можно расположить в ряд $\text{K} > \text{G} > \text{I} \gg \text{H}$, причем у фрагментов G и I алкилирование фенольного гидроксила существенно повышает активность карбонильной группы при атаке карбонильного углерода нуклеофилом.

Реакция нуклеофильного присоединения по карбонильной группе протекает по обычному механизму и отличается от нуклеофильного замещения только тем, что происходит фронтальная атака, и тем, что при замещении у насыщенного атома углерода вместе с электронной парой вытесняется заместитель, а в реакциях присоединения по карбонильной группе электронная пара переходит на кислород, который способен захватывать электрофильные частицы (прежде всего протон).

У фрагментов G и I положительный заряд с карбонильного углерода передается по сопряженной системе и атака нуклеофила прежде всего направлена на C_α -атом в диеновой системе π -связей [27, 28]:



Нуклеофильное присоединение у карбонилсодержащих фрагментов I и K описывается обычным механизмом, согласно которому нуклеофил непосредственно атакует углерод карбонильной группы.

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Фрагментация и конденсация макромолекулы — важнейшие превращения лигнина, сопутствующие любым реакциям, протекающим в кислой или щелочной средах. Реакции фрагментации происходят в результате деструкции α - и β -алкиларилэфирных связей фрагментов А и В. Реакции конденсации многоплановы, и их химическое содержание все еще неясно.

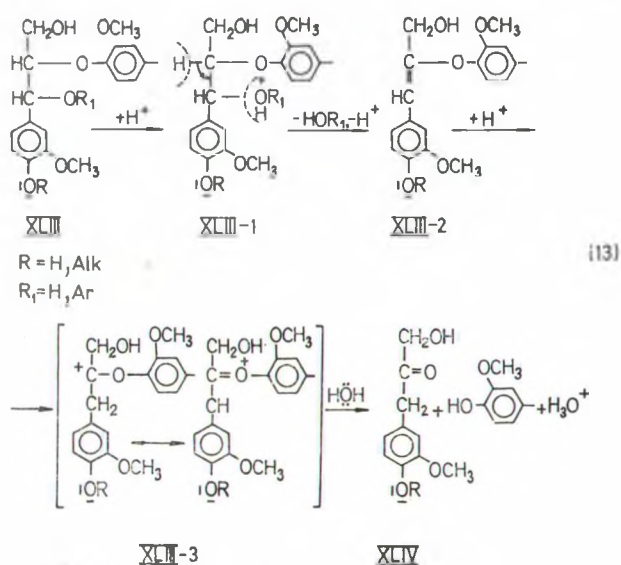
ДЕСТРУКЦИЯ ЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ

Деструкция α -алкиларильной связи в открытой цепи. Этот тип эфирных связей присутствует только во фрагментах В. Их общее содержание в лигнине хвойных от 0,07 до 0,100 на структурное звено C_6-C_3 [12, 29].

Несмотря на то что количество α -эфирных связей в открытой цепи незначительно, их деструкция при делигнификации древесины должна обеспечивать перевод в раствор основной массы лигнина. Это явствует из работы [30], в которой показано, что при варке изолированный препарат лигнина полностью переходит в раствор, хотя содержание серы в лигносульфоновых кислотах по ходу варки изменяется только от 0,08 до 0,15 S/OCH₃.

Исключительная лабильность в кислой среде α -алкиларильной эфирной связи этого типа установлена в работах [6, 31], для чего в первой исследовалась реакция ацидолиза водным диоксаном модельного соединения XIX, а во второй была изучена кинетика гидролиза гваяцилового эфира вератрового спирта. Кроме того, в обеих работах приведены веские доказательства в пользу того, что при достаточной концентрации водородных ионов гидролитическая деструкция α -эфирной связи протекает по механизму S_N1 . Важные данные о ее деструкции в щелочной среде приведены выше.

Деструкция C_β -алкиларилэфирной связи. Алкиларилэфирные связи у C_β -атома пропановой цепи составляют 35—40% всех связей лигнина. Их деструкция обеспечивает наиболее глубокую фрагментацию макромолекулы, в связи с чем полагают, что в процессах делигнификации именно эта реакция играет определяющую роль. Деструкция β -эфирной связи может быть осуществлена как в кислой, так и в щелочной среде



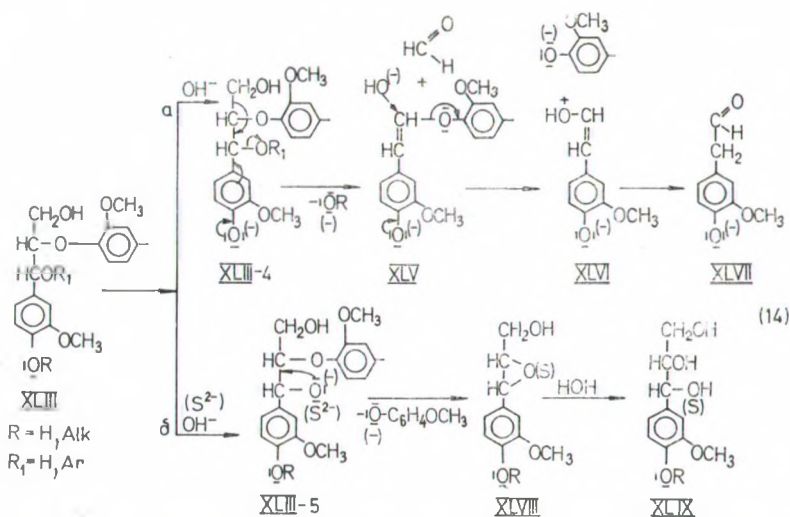
независимо от того, алкилирован или нет фенольный гидроксил в *п*-положении к пропановой цепи.

Реакции в кислой среде. При кислой сульфитной варке соединений, моделирующих фрагмент А, деструкция β-эфирной связи не была обнаружена, что свидетельствует о ее химической стабильности [11]. Однако β-связь может быть деструктирована в сравнительно мягких условиях: ацидолизом (нуклеофил—вода) в апротонных растворителях — водном диоксане и ДМСО [13—15]. В этих средах резко возрастает каталитическая активность водородных ионов, и скорость превращений увеличивается примерно в 60 раз [32]. Реакцию можно представить схемой 13, предложенной Адлером [33].

Экспериментально доказано, что процесс проходит через стадию β-элиминирования с образованием непредельного эфира XLIII-2, и установлено, что эта стадия лимитирует общую скорость процесса [34]. Превращение же XLIII-2→XLIII-3→XLIV, описывающее собственно расщепление β-эфирной связи, носит гипотетический характер.

Реакции в щелочной среде. Деструкция β-эфирной связи в щелочной среде была осуществлена в мягких условиях (75°C) в ДМСО при действии трет-бутилатом калия на гваяцил- и вератрилглицерин-β-гваяциловые эфиры. В первом случае за 20 мин она расщепилась на 81%, а во втором за 30 мин на 64% [35]. В водной среде ее расщепление с достаточно большой скоростью происходит в жестких условиях при температуре 160—170°C и концентрации щелочи 35—40 г/л.

В этих случаях можно представить два механизма деструкции β-эфирной связи фрагментов лигнина А и В [10, 36—38]:

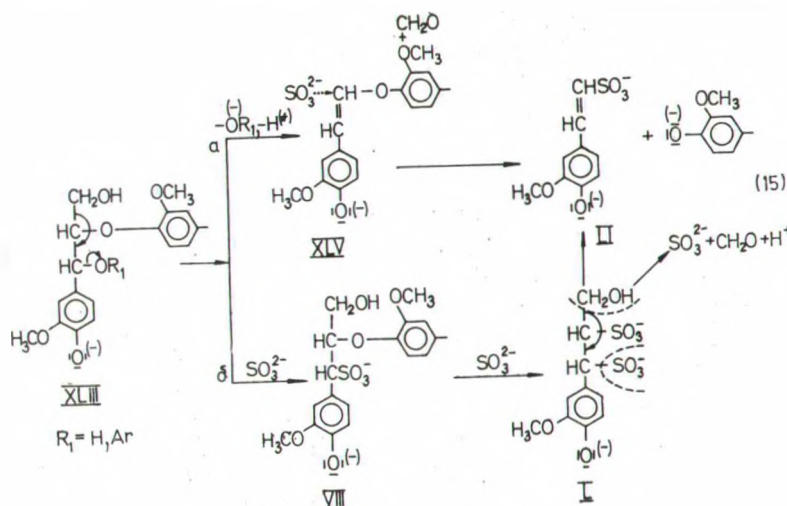


Направление реакции *a* — основное течение процесса у фрагментов лигнина А и В со свободным фенольным гидроксидом. Здесь элиминирование γ-метилольной группы предшествует нуклеофильной атаке гидроксид-иона на С_β-атом и делает ее результативной благодаря образованию π-электронного моста, по которому от фенольного кислорода к реакционному центру передаются +*M*- и +*E*-эффекты. β-Эфирная связь фрагмента В с алкилированным фенольным гидроксидом при натронной варке стабильна, а у фрагмента А ее деструкция происходит по направлению *б*. Предполагается, что на первой стадии процесса образуется алколят XLIII-5 и расщепление связи с этим случае осуществляется в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки алколят- или меркапид-иона на С_β-атом. Подобный механизм расщепления β-эфирной

связи кажется искусственным, однако, в работах Гирера с сотрудниками [36—38] он обоснован весьма убедительно и ныне общепринят.

Гирер полагает, что при сульфатной варке направление *a* — тупиковая ветвь процесса [10], так как стирольный эфир XLV в щелочной среде сравнительно устойчив. В этом случае реакция у фрагментов А и В со свободным фенольным гидроксилом протекает по схеме *b*, но на первой ступени в результате нуклеофильной атаки сульфид-иона на C_{α} -атом образуется бензилмеркапид XLIII-5, реагирующий затем так, как показано на схеме 12.

При сульфитной варке в щелочной среде у фрагментов со свободным фенольным гидроксилом также происходит расщепление β -эфирной связи и реакция, по-видимому, идет по двум направлениям:



Из сказанного следует, что реакция должна протекать и по направлению *a*. Замещение арилэфирной группировки при прямой нуклеофильной атаке C_{β} -атома сульфит-ионом (направление *b*) также весьма вероятно, поскольку сульфогруппа, находящаяся в α -положении, обладает сильным $-I$ -эффектом, который создает дополнительный положительный заряд на смежном атоме углерода и тем самым облегчает нуклеофильную атаку. Дисульфокислота L была получена из бензилсульфокислоты VIII Гирером и Геллерштедтом и затем щелочным гидролизом переведена в стирилсульфокислоту LI. Они, таким образом, подтвердили возможность течения реакции по направлению *b* [39].

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

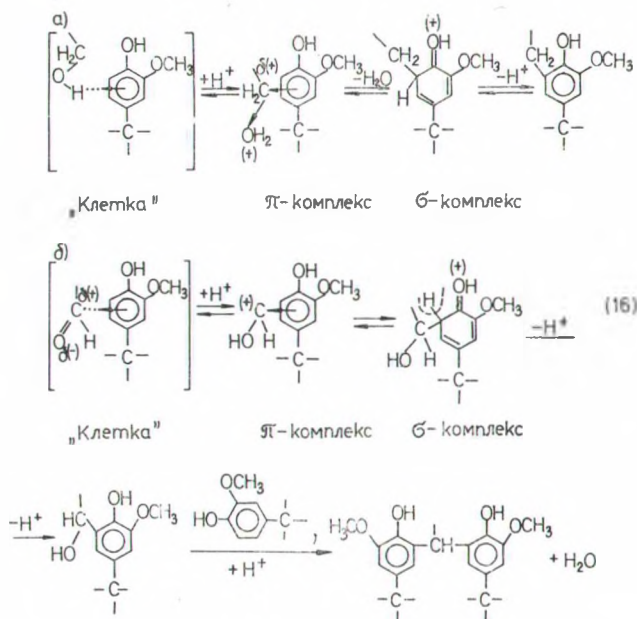
Под реакциями конденсации обычно принято понимать превращения лигнина в присутствии кислот и оснований, приводящие к образованию в макромолекуле новых углерод-углеродных связей.

По характеру изменения физико-химических свойств лигнина эти превращения следует разделить на три типа, которые мы называем редкой сшивкой, формированием трехмерной структуры и перестройкой последней с накоплением в лигнине полициклических структур [2].

Реакции сшивки происходят в самых мягких условиях, приводят к увеличению молекулярной массы лигнина и образованию редкой пространственной сетки. Исключить редкую сшивку в процессах делигнификации практически невозможно, так как это превращение протекает в твердой фазе за счет группировок, расположенных на периферии

макромолекул, сближенных и ориентированных друг относительно друга благодаря водородным связям. Поэтому реакция начинается, как только катализатор (H^+ , OH^-) проникает в клетку. Особенно интенсивны реакции сшивки в кислой среде при $pH < 3,0$.

Можно предположить, что реакции сшивки осуществляются за счет конифериловых альдегидных групп (G), альдегидных групп (K) и конифериловых спиртовых групп (F) в фрагментах со свободным фенольным гидроксиллом. Ниже показаны возможные схемы реакций сшивки [1]:



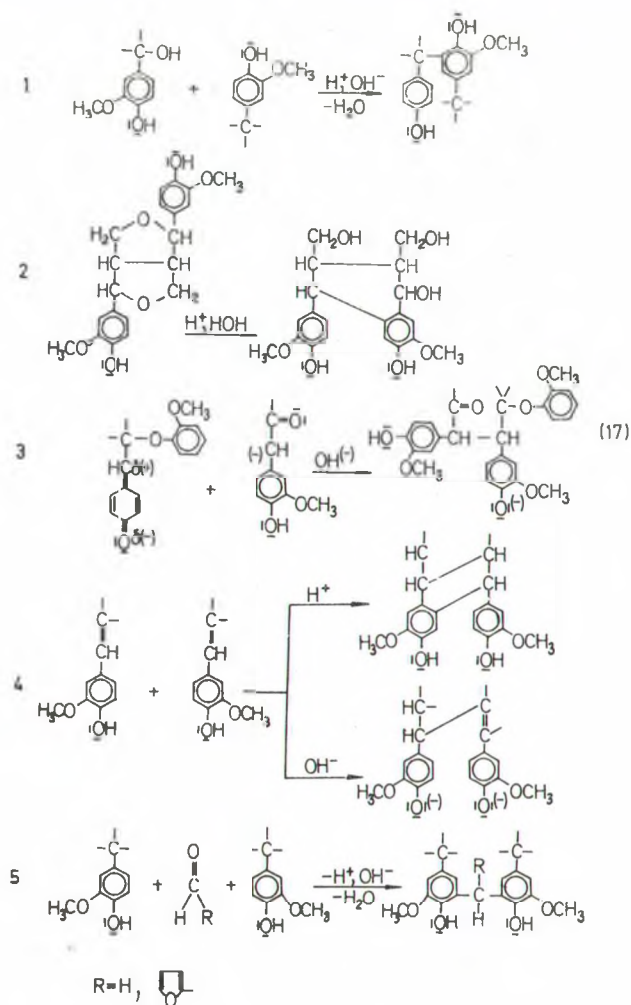
Формирование трехмерной структуры лигнина происходит в результате расширения и углубления процессов сшивки за счет вовлечения в процесс новых фрагментов макромолекулы. Именно эти превращения принято называть реакциями конденсации. Они могут происходить как в твердой фазе, так и после перехода продуктов деструкции лигнина в раствор, причем образование новых С—С-связей возможно между макромолекулами и в каждой из них за счет взаимодействия функциональных групп в различных структурных единицах одной и той же макромолекулы.

Для формирования трехмерной структуры лигнина необходимы жесткие условия: значительная концентрация водородных или гидроксильных ионов или достаточно высокая температура.

Ниже приведены схемы возможных превращений (17.1—17.5).

Доказательством справедливости схем 17.1—17.4 служат реакции модельных соединений [6, 11, 40—43]. В подтверждение схемы 17.5 было показано, что в лигнин ели в щелочной среде можно ввести 0,15 моля $CH_2O/OSCH_3$ [44]. Кроме того, она подтверждается образованием дигваяцилметана XXV при натронной варке пинорезинола [18].

К сожалению, реакции конденсации относятся к тому типу превращений, который не моделируется, так как у макромолекул в этом случае возможности для сближения и необходимой пространственной ориентации функциональных групп крайне ограничены. Что касается реакции 17.5, то в эксперименте с использованием меченных ^{14}C ксилозы и формальдегида было однозначно установлено, что в условиях кислой бисульфитной варки ни формальдегид, ни фурфурол в сшивке лигнина

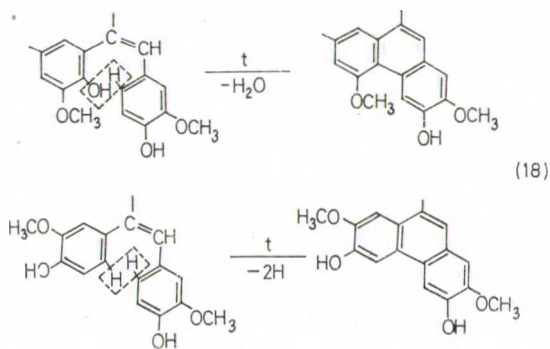


участия не принимают [45]. Для выяснения возможности протекания подобной реакции при щелочных варках требуются дополнительные доказательства. Сегодня можно только утверждать, что образование новых С—С-связей происходит в положениях 5—6 ароматических ядер, а о характере химических реакций можно говорить лишь предположительно.

Вероятно, эти реакции многообразны, и, как мы полагаем, главную роль в них играют карбонильные группы фрагментов лигнина G и K, кониферилловые спиртовые группы фрагмента F и группировки, образующиеся в результате деструкции β-эфирных связей, типа енольного эфира XLIII-2, β-оксигваяцилацетона XLIV и гомованилина LVII. Эти группировки обладают высокой реакционной способностью, образуются по концам боковой цепи структурных единиц, и поэтому пространственные условия для их участия в реакциях конденсации наиболее благоприятны.

Накопление в конденсированном лигнине бензоидных структур происходит в очень жестких условиях термохимической обработки лигнина, и в процессах делигнификации эти реакции существенной роли не играют. Предложено несколько схем превращений, и среди них наиболее интересной представляется схема Гирера [10]. Согласно этой схеме предполагается, что образование полициклических структур происходит

в результате циклизации *o,n*- и *n,n*-диоксистиленовых группировок, получающихся в щелочной среде из фрагментов С и Е:



АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИИ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

Как видно из приведенного выше краткого обзора, химия делигнификации за последние 10 лет далеко шагнула вперед, и мы вправе считать, что существо химических превращений лигнина в варочных процессах в общих чертах раскрыто. И тем не менее приходится констатировать, что все еще нельзя сформулировать достаточно убедительную концепцию, способную служить целям управления технологическими процессами на физико-химической основе.

Решение этой с точки зрения технологии основной задачи всякой теории упирается в отсутствие физически строгого описания кинетики делигнификации, которое сегодня дать невозможно, в силу того что во многом неясны макромолекулярная структура лигнина и характер его связей с прочими компонентами древесного комплекса.

Действительно, если исходить из схемы фрагмента макромолекулы лигнина, предложенной Фрейденбергом [46], и представлений Горинга [47] о беспорядочной деструкции в течение варки бесконечной трехмерной лигнинной структуры, пронизывающей клеточную стенку, следует ожидать, что при делигнификации будет происходить деструкция полимерных цепей вплоть до фрагментов, содержащих 1–3 структурные единицы. Между тем лигносульфонаты и сульфатные лигнины в основном высокомолекулярны и содержат фракции с молекулярной массой (ММ) порядка 150 000 и 60 000 соответственно [47–50]. Установлено, что при повторных длительных варках высокомолекулярных фракций лигносульфоновых кислот происходит снижение их ММ только до 13 000–17 000 [48, 51], т. е. в результате деструкции макромолекул лигнина удается получить фрагменты со степенью полимеризации не менее 70–100. Концепция Горинга, кроме того, не согласуется с представлением о бимодальном молекулярно-массовом распределении (ММР), которое характерно для лигносульфонатов, полученных варкой как древесины, так и изолированных препаратов лигнина, обладавших до варки унимодальным ММР [47, 49].

Альтернативой взглядам Горинга могут служить следующие представления: в древесине содержится блок-полимер лигнина (ММ до 30 000) и гемиллюлоз, образующий с другими компонентами клеточной стенки и межклеточного вещества твердый раствор, в котором макромолекулы увязаны в трехмерную сетку посредством водородных связей. В процессах делигнификации, согласно этой концепции, в твердой фазе конкурируют реакции фрагментации и сшивки лигнина, а также происходит деструкция лигноуглеводных связей. Сначала в раствор переходят так называемый гемилигнин и фрагменты несшитого

блок-полимера, а затем осколки образовавшейся в результате реакции конденсации трехмерной лигнинной структуры. По мере углубления процесса в трехмерной структуре число поперечных связей неуклонно возрастает и перевод в раствор сшитого лигнина возможен в жестких реакционных условиях, причем, вероятно, только совместно с гемцеллюлозами.

В свете этой гипотезы становятся понятными представления о бимодальном распределении лигносульфонатов и сульфатных лигнинов, образовании высокомолекулярных фракций, неспособных превращаться в низкомолекулярные олигомеры, и торможении делигнификации по ходу варки.

Второй ключевой проблемой, без решения которой невозможно строгое кинетическое описание процессов делигнификации, является вопрос о лимитирующей стадии варки. Для того чтобы охарактеризовать состояние этого вопроса, уместно процитировать главу XI монографии «Лигнины» [52, с. 417]: «По-видимому, скорость делигнификации ограничивают коалесценция лигнина, отталкивание анионов бисульфита и сульфита нерастворимым сульфированным лигнином и размеры пор. По мере протекания процессов сульфирования и гидролиза макромолекулы растворимых и нерастворимых лигносульфонатов становятся менее сшитыми, а углеводная матрица расширяется, что приводит к увеличению размеров пор, в результате через них могут диффундировать в раствор частицы лигнина большей величины».

Уже то, что предполагается существование нескольких факторов, лимитирующих скорость делигнификации, само по себе говорит об отсутствии отчетливого понимания существа явления. И сегодня нет не только единой точки зрения, но и сколько-нибудь убедительных доказательств какой-либо из них. Попробуем сформулировать еще одно предположение.

Прежде всего очевидно, что ни размеры пор, ни коалесценция, ни «диффузия частиц большой величины в раствор» не могут лимитировать скорость процесса, так как все эти факторы влияют на скорость массопереноса, в то время как еще в работе [53] было показано, что скорость делигнификации лимитируется гетеролитической химической реакцией. Это подтверждают и данные таблицы, где сопоставляются энергия активации растворения лигнина при варках древесины и соот-

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ
МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РАСТВОРЕНИЯ ЛИГНИНА ПРИ ВАРКЕ

Реакция, процесс	pH, среда	Энергия активации, кал/моль
Реакция сульфитирования ванилинового спирта [4]	2,0	18 300
	5,15	17 800
	7,6	24 000
Реакция сульфитирования гваяциоль-β-гваяцилового эфира [55]	2,05	20 190
	5,45	22 320
	8,25	22 820
Растворение ЛМР ели при сульфитной варке [54]	3,5	28 800
	5,5	14 700
	8,5	23 500
Кислая бисульфитная варка древесины ели [53, 56]	Кислая	20 000—21 000
Нейтральная сульфитная варка [57]	Слабощелочная	32 000—34 000
Сульфатная варка [58]	Сильнощелочная	29 000

ветствующие данные, полученные при сульфитировании модельных соединений и растворении изолированного препарата (ЛМР).

Если согласиться с тем, что скорость делигнификации лимитируется химической реакцией, а не массопереносом, то для сульфитной варки можно назвать три типа возможных химических превращений: реакции сульфитирования лигнина и сульфитолиза α - и β -эфирных связей, реакции гидролиза α - и β -эфирных связей, реакции гидролиза и сульфитолиза лигноуглеводных (ЛУ) связей.

Полезную информацию о характере химического превращения, лимитирующего скорость делигнификации при сульфитной варке, позволяет получить анализ кривых рисунка, на котором показана зависимость от рН константы скорости сульфитирования β -гваяцилового эфира гваяцилгликоля (кривая 1), константы скорости растворения препарата ЛМР (кривая 2) и скорости растворения лигнина при сульфитной варке древесины сли (кривая 3) [59].

Для реакции сульфитирования модельного соединения и растворения ЛМР зависимости скорости процесса от рН аналогичны, причем на обеих кривых (кривые 1 и 2) имеются две экстремальные точки — максимум при рН 8,5 и минимум в области значений рН 4,5—5,0. Зависимость от рН скорости делигнификации древесины имеет совершенно иной характер. В интервале значений рН 1,5—2,5 отмечается резкое падение скорости процесса, затем кривая становится более полой, в области рН 7,0 намечается нечеткий минимум, после чего скорость растворения лигнина очень медленно начинает возрастать.

Идентичный вид зависимости $K=f(\text{pH})$ реакций сульфитирования модельного соединения и растворения ЛМР позволяет предполагать, что в интервале значений рН 3—10 растворение изолированного лигнина лимитируется скоростью его сульфитирования и сульфитолиза. Делигнификация же, очевидно, контролируется другим типом превращения, для которого характерна очень высокая скорость в сильнокислой среде и малая в области, прилегающей к нейтральной точке, и в щелочной среде.

Как показали Н. Н. Шорыгина и Н. Ф. Эфендиева [60], подобная зависимость типична для ЛУ-связей. Имн было установлено, что все ЛУ-связи кислотолабильны и только часть из них расщепляется в щелочной среде.

Еще 50 лет тому назад Хегглунд предположил [61, 62], что скорость сульфитной варки лимитируется гидролизом лигноуглеводного комплекса. С годами эти представления трансформировались и приоритет был отдан реакциям деструкции эфирных связей лигнина. Как было показано выше, поведение последних в варочных процессах в общих чертах раскрыто, но вопрос о лимитирующей стадии сульфитной и сульфатной варок не решен. Поэтому, видимо, пришло время, используя современную экспериментальную технику, вернуться к гипотезе Хегглунда и определить истинное место ЛУ-связей в процессах делигнификации.

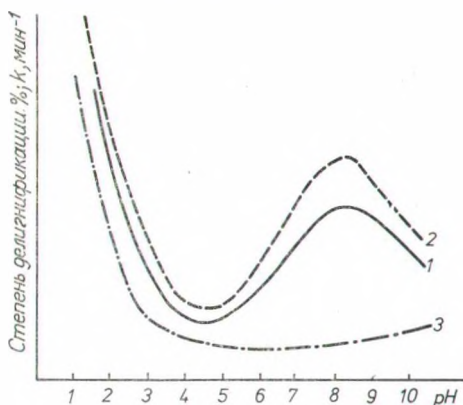


Рис. 1. Зависимость от рН константы скорости сульфитирования модельного соединения (1), препарата лигнина (2) и скорости делигнификации еловой древесины (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976.
2. Резников В. М. Дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Рига, 1971.
3. Резников В. М., Чирич Л. В., Якубовский С. Ф. — В кн.: Химия и использование лигнина. Рига, 1974, с. 182.
4. Резников В. М., Якубовский С. Ф. — Химия древесины, 1972, вып. 11, с. 61 (Рига).
5. Резников В. М., Пасечник Н. И. — Химия древесины, 1975, № 6, с. 57.
6. Miksche G., Johansson B. — Acta chem. scand., 1972, bd. 26, s. 289.
7. Резников В. М., Чирич Л. В. — Химия древесины, 1971, вып. 10, с. 109 (Рига).
8. Резников В. М., Чирич Л. В. — Химия древесины, 1971, вып. 10, с. 117 (Рига).
9. Adler E., Marton J., Falkehag S. I. — Acta chem. scand., 1964, bd. 18, s. 1311.
10. Gierer J. — Svensk papperstidn., 1970, å. 73, s. 571.
11. Gellerstedt G., Gierer J. — Svensk papperstidn., 1971, å. 71, s. 117.
12. Freudenberg K., Harkin M., Werner H. — Chem. Ber., 1964, Bd 97, S. 909.
13. Adler E., Lundquist K., Miksche G. — Adv. Chem. Ser., 1966, vol. 59, p. 22.
14. Lundquist K., Ericsson L. — Acta chem. scand., 1970, bd. 24, s. 3681.
15. Lundquist K. — Acta chem. scand., 1970, bd. 24, s. 889.
16. Miksche G. E. — Acta chem. scand., 1972, bd. 26, s. 3269.
17. Brunow G., Miksche G. E. — Acta chem. scand., 1972, bd. 26, s. 1123.
18. Gierer J., Smedman L. — Acta chem. scand., 1971, bd. 26, s. 1461.
19. Gellerstedt G., Gierer J. — Acta chem. scand., 1971, bd. 26, s. 701.
20. Mothershead J. S., Glennie D. — TAPPI, 1964, vol. 47, p. 519.
21. Glennie D. — TAPPI, 1966, vol. 49, p. 237.
22. Parrish I. R. — J. Chem. Soc., 1967, p. 1145.
23. Schubert S. W., Andrus W. C., Ludwig Ch., Glennie D., McCarthy J. L. — TAPPI, 1967, vol. 50, p. 186.
24. Kratzl K., Däubner H., Siegens U. — Monatsh. Chem., 1947, Bd 77, s. 146.
25. Adler E., Lindgren B., Saeden U. — Svensk papperstidn., 1952, å. 55, s. 245.
26. Gierer J., Koutek B. — Acta chem. scand., 1969, bd. 23, s. 1369.
27. Adler E., Björkquist K. I., Häggroth S. — Acta chem. scand., 1948, bd. 2, s. 93.
28. Harkin I. — Adv. Chem. Ser., 1966, vol. 59, p. 65.
29. Adler E., Miksche G. E., Johansson B. — Holzforschung, 1968, Bd 22, S. 171.
30. Лапицкая С. А., Резников В. М. — Тезисы докл. 6-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1976, с. 50.
31. Якубовский С. Ф., Матушевич Л. Г., Резников В. М. — Деп. ВИНТИ. № 1603—75 от 9/VI 1976.
32. Аникеев Т. С., Матушевич Л. Г., Резников В. М. — Химия древесины, 1977, № 2, с. 18—21.
33. Adler E. — Svensk kem. tidskr., 1968, bd. 80, s. 279.
34. Аникеев Т. С., Матушевич Л. Г., Сенько И. В., Резников В. М. — Химия древесины, 1976, № 1, с. 34.
35. Fullerton T. J. — Svensk papperstidn., 1975, å. 78, s. 224.
36. Gierer J., Norèn I. — Acta chem. scand., 1962, bd. 16, s. 1713.
37. Gierer J., Norèn I. — Acta chem. scand., 1962, bd. 16, s. 1976.
38. Gierer J., Wallin N. H. — Acta chem. scand., 1965, bd. 19, s. 1502.
39. Gellerstedt G., Gierer J. — Acta chem. scand., 1970, bd. 24, s. 164.
40. Nimz H. — Holzforschung, 1969, Bd 23, S. 84.
41. Nimz H. — Holzforschung, 1966, Bd 20, S. 105.
42. Miksche G. — Acta chem. scand., 1969, bd. 23, s. 924.
43. Зарубин М. Я., Кутневич А. М. Химия и технология целлюлозы. Л., 1974, с. 18.
44. Marton J., Adler E., Marton T., Falkehag S. I. — Adv. Chem. Ser., 1965, vol. 59, p. 125.
45. Алексеев А. Д., Стенлунд Б., Йохансон М., Форс К. — Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1976, с. 48.
46. Freudenberg K. — Science, 1965, vol. 148, p. 595.
47. Goring D. A. I. Solution properties of natural polymers Intern. symposium (Edinburg, 1967). L., 1968, p. 115.
48. Jean W., Goring D. — Pulp Paper Mag. Canada, 1964, vol. 65, p. T127.

49. *Алексеев А. Д., Тихонов И. А., Лапицкая С. А., Резников В. М.* Химия и химическая технология. Минск, 1975, с. 16.
50. *Богомолов Б. Д., Тиранов П. П., Бабилова Н. Д.* — Химия древесины, 1976, № 3, с. 52.
51. *Felizetta V. F., McCarthy J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 4499.
52. Лигнины. М., 1975.
53. *Calhoun J., Yorston F. H., Maass O.* — Canad. J. Res., 1939, vol. 17B, p. 121.
54. *Резников В. М., Лапицкая С. А.* — Химия древесины, 1975, № 5, с. 66.
55. *Резников В. М., Пасечник Н. И.* — Химия древесины, 1975, № 3, с. 84.
56. *Розенбергер Н. А.* — Труды НИИБ, 1965, т. 50, с. 3.
57. *Elton E. F.* — TAPPI, 1963, vol. 46, p. 404.
58. *Wilder H. O., Daleski E. J.* — TAPPI, 1965, vol. 48, p. 293.
59. *Lindgren B. O.* — Svensk papperstidn., 1952, å. 55, s. 78.
60. *Эфендиева Н. Ф., Шорыгина Н. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 4, с. 880.
61. *Hegglund E.* — Papier-Fabr., 1926, Bd 24, S. 775.
62. *Hegglund E.* — Papier-Fabr., 1929, Bd 27, S. 165.

Поступило 26/XI 1976 г.