

Рис. 2. Изолинии выхода волокнистого полуфабриката (сплошные линии) и массовой доли лигнина (пунктирные линии). Цифры на графике приведены в процентах

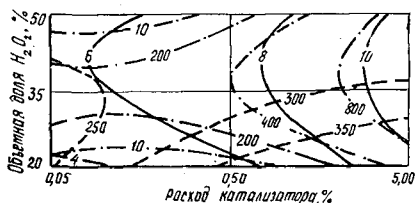


Рис. 3. Изолинии прочностных свойств полуфабрикатов: разрывная длина (сплошные линии); сопротивление раздиранию (пунктирные); сопротивление излому (штрихпунктирные). Цифры на графике для разрывной длины приведены в километрах, для сопротивления раздиранию — в миллиьютонах, сопротивления излому — в числах двойных перегибов

катализатора. Аналогичное влияние пероксида водорода выражено в меньшей степени. Зависимость прочностных свойств полуфабрикатов от тех же переменных факторов носит более сложный характер, в отдельных случаях поверхности отклика имеют несколько (более двух) условных экстремумов. Эти полуфабрикаты не уступают по прочности полуфабрикатам с такой же степенью делигнификации, полученным сульфатным и сульфитными методами.

Выводы

1. Разработан способ низкотемпературной катализируемой окислительной делигнификации, имеющий существенные преимущества перед варкой с органическими надкислотами в присутствии серной кислоты. Способ позволяет получать легкосепарируемые волокнистые полуфабрикаты в широком диапазоне выхода, с низким содержанием остаточного лигнина и высокими прочностными характеристиками.

2. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию варочного процесса, более глубокое изучение химических и кинетических закономерностей, а также на решение всего комплекса технологических задач по промывке, очистке и отбелке полуфабрикатов, регенерации химикатов и растворителей, утилизации отходов, очистке стоков и газовых выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Пен Р. З., Менчер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 119 с. [2]. Симхович Б. С., Зильбергейт М. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины растворами уксусной кислоты // Химия древесины.— 1986.— № 3.— С. 15—19.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 542.943 : 547.992.3 + 539.19

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ЛИГНИНА

Э. И. ЧУПКА, Н. В. ХОДЫРЕВА, С. Г. СЕМЕНОВ

ВНИИ ЦБП

В настоящее время положение в целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется обострением экологической обстановки, ухудше-

нием качества древесного сырья, возрастанием доли лиственных пород при производстве целлюлозной продукции и необходимостью увеличения объемов производства. Это ставит задачи совершенствования традиционных способов получения целлюлозы и бумаги и создания новых более экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий.

Среди имеющихся разработок наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются окислительные способы делигнификации, а также биохимические (использование грибов, бактерий, культуральных жидкостей, ферментов) и органо-сольвентные. Однако применяемые окислительные технологии предполагают использование высоких давлений и температур, что приводит к аварийности оборудования и требует его повышенной металлоемкости. Биохимические способы не обеспечивают в настоящее время достаточной производительности, а получаемая продукция химически неоднородна. Существующие органо-сольвентные технологии недостаточно универсальны (применимы для получения целлюлоз в основном органического назначения) и в ряде случаев дают целлюлозу с низкими механическими показателями.

Указанные три способа делигнификации могут быть объединены. Нами оценивается возможность создания на их основе альтернативного варианта — метода делигнификации древесины в водно-органических системах на базе кислотного-основного и окислительно-восстановительного катализа с использованием в качестве моделей природных катализаторов (ферментов) их химических аналогов — комплексных соединений переходных металлов.

Разработка этого способа делигнификации предполагает решение ряда фундаментальных проблем, таких как влияние растворителя на кинетику и механизм реакций окисления древесины и ее компонентов в водно-органических средах, закономерности кислотного-основного катализа окислительных процессов, протекающих в водно-органических средах, кинетика и механизм окислительно-восстановительного катализа реакций окисления древесины в среде органических растворителей и т. д.

Данное сообщение посвящено квантовохимической оценке влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина.

Ранее [1] было показано, что окисление лигнина в щелочной среде протекает по радикально-цепному механизму. Растворитель посредством несцифической и специфической сольватации реагентов может влиять на кинетику и механизм всех стадий радикально-цепного процесса окисления [11], изменяя реакционную способность молекул субстрата уже на стадии первого одноэлектронного переноса. Растворитель влияет также на реакционную способность интермедиатов окисления, в частности, на кинетику и механизм реакций образования, рекомбинации и диспропорционирования феноксильных радикалов, образования, распада и диспропорционирования пероксидных и гидропероксидных радикалов [11].

Установлено, что окисление лигнина и углеводов в щелочной среде сопровождается образованием синглетного кислорода $^1\text{O}_2$, супероксид-анион-радикалов O_2^- и гидроксильных радикалов [2, 9, 10]. Высокоактивные $^1\text{O}_2$ и OH окисляют фенолы со скоростью, на $17 \dots 19$ порядков превышающей скорость их окисления молекулами кислорода в основном (триплетном) состоянии [12]. Растворитель влияет на устойчивость активных форм кислорода, а следовательно, и на скорость их взаимодействия с лигнином и углеводами.

Таким образом, влияние растворителя может принципиально сказываться на всем комплексе физико-химических процессов, сопровождающих окисление.

Известно, что в водной щелочи происходит интенсивное окисление лигнина кислородом (константа скорости окисления фенолов в щелочной среде на несколько порядков выше, чем в нейтральной) [5, 8]. Образующиеся в щелочной среде фенолят-анионы в результате одноэлектронного окисления переходят в феноксильные радикалы, которые далее окисляются кислородом с константой скорости, многократно превышающей константу скорости первоначального окисления [6]. Поэтому особую значимость для всего процесса окисления приобретает первый одноэлектронный переход.

Целью настоящей работы является квантовохимическая оценка влияния физико-химических свойств растворителей (вода, ацетонитрил, этанол, ацетон, диоксан, диметилсульфоксид (ДМСО)) на реакционную способность ряда модельных соединений структурного звена лигнина (рис. 1) в процессе первого одноэлектронного перехода.

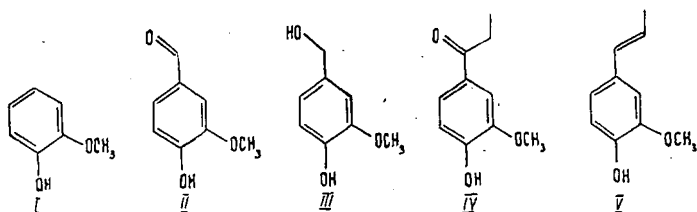


Рис. 1. Модельные соединения структурного звена лигнина

Учет влияния растворителя на электронную структуру замещенных фенолов и фенолят-анионов осуществляли в рамках модифицированного полуэмпирического метода CNDO/S3' [10]. Растворитель рассматривали как однородный изотропный диэлектрик, характеризующийся экспериментальными значениями статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 и показателя преломления n . Квадрат последнего используется в качестве высокочастотной диэлектрической проницаемости, характеризующей реакцию растворителя на мгновенные изменения электрического поля. Применяемый нами метод, атомные параметры, длины химических связей, валентные углы и конформации изученных модельных соединений структурного звена лигнина подробно описаны в работе [7].

Вычисленные этим методом сольватационные поправки (δI^0) к энергиям мгновенного отрыва электрона (I^0) от молекул гваякола (I), ванилина (II), ванилинового спирта (III), α -гваяцилпропанона (IV), изовгенола (V) и анионов (IA), (IIIA), (VA) приведены в табл. 1 наряду с параметрами растворителя, использованными при квантовохимических расчетах*.

Для электронейтральных молекул эти поправки отрицательны и имеют порядок 1 эВ. Энергии мгновенной ионизации, как правило, уменьшаются с ростом показателя преломления растворителя, но для полярных молекул в полярных растворителях важна также статическая диэлектрическая проницаемость среды, поэтому отмеченная выше зависимость может искажаться в случае высокой диэлектрической проницаемости растворителя (например диметилсульфоксида). Специфическое влияние апротонного растворителя, т. е. образование фенольным гидро-

* Сольватационная поправка (δI^0) к энергии мгновенного отрыва электрона (I^0) от молекулы или молекулярного иона определена по сдвигу наивысшего занятого уровня.

кислом Н-связанных комплексов типа $\text{RON}^* \text{OSMe}_2^*$ мало меняет значения δI^v (табл. 1).

Результаты расчетов показали, что способность замещенных фенолов к окислению сильно возрастает при диссоциации фенольного гидроксила в щелочных средах. Уменьшение энергии мгновенного отрыва электрона, вычисленное по сдвигу наивысшего занятого уровня и обусловленное диссоциацией гидроксильных групп, составляет в газовой фазе 4,5... 5,1, в растворе — 0,9... 1,0 эВ (табл. 2). Возрастание энергии мгновенного отрыва электрона при помещении фенолят-анионов в раствор (см. табл. 1) и меньшее понижение энергии мгновенного от-

Таблица 1

Растворитель	Характеристика растворителя		Сольватационные поправки, эВ, к энергиям мгновенного отрыва электрона от молекул						VA	
	n	ϵ_0	I	II	III	IV	V	IA		IIIA
Вода	1,333	78,0	-0,74	-0,87	-0,71	-0,76	-0,67	3,46	3,34	3,13
Ацетонитрил	1,344	37,4	-0,77	-0,90	-0,74	-0,78	-0,70	3,37	3,25	3,04
Этанол	1,362	25,0	-0,82	-0,94	-0,78	-0,83	-0,74	3,26	3,14	2,95
Ацетон	1,359	21,0	-0,82	-0,94	-0,78	-0,83	-0,74	3,23	3,11	2,92
Диоксан	1,420	2,2	-1,10	-1,17	-1,07	-1,13	-1,00	1,11	1,04	0,95
DMCO	1,476	46,7	-1,01*	-1,14	-0,97	-1,03	-0,91**	3,14	3,03	2,83

* — 1,08 эВ для Н-связанного комплекса (I)*OSMe₂.

** — 0,98 эВ для Н-связанного комплекса (V)*OSMe₂.

* Нами рассмотрены бинарные комплексы $\text{RON}^* \text{OSMe}_2$, химически не связанные с молекулами окружающей среды. Последняя аппроксимирована диэлектрическим континуумом с заданными значениями ϵ_0 и n . Длина водородной связи в указанных комплексах определена, как удвоенный вандерваальсов радиус атома кислорода $r_{\text{OO}} = 2r_{\text{O}} = 2,8 \text{ \AA}$, а геометрические параметры диметилсульфоксида взяты из работы [4].

рыва электрона при ионизации замещенных фенолов в растворе по сравнению с газовой фазой (табл. 2) свидетельствуют о стабилизации анионов средой, что, однако, не меняет соотношения $I^v(\text{RO}^-) < I^v(\text{ROH})$, обуславливающего более легкую окисляемость щелочных растворов замещенных фенолов.

Таблица 2

Среда	Уменьшение энергии мгновенного отрыва электрона, эВ, при ионизации в щелочных растворах		
	гваякола I → IA	винилин- вого спирта III → IIIA	изоэвге- нола V → VA
Газовая фаза	5,07	4,92	4,57
Вода	0,87	0,86	0,77
Этанол	0,99	0,99	0,89
Ацетон	1,03	1,02	0,92
ДМСО	0,92	0,92	0,82

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что растворители по своему влиянию на понижение энергии отрыва электрона от модельных соединений структурного звена лигнина (т. е. на их склонность к окислению) располагаются в такой последовательности: вода < ацетонитрил < этанол < ацетон < ДМСО < диоксан.

Таким образом, уже на стадии первого одноэлектронного переноса при переходе от водной среды к водно-органической скорости окисления субстрата и эффективность щелочного катализа должны возрастать. Аналогичный эффект наблюдался нами при исследовании окисления древесины и ее компонентов в водно-органических средах хемилюминесцентным методом: по влиянию на наблюдаемую интенсивность хемилюминесценции (т. е. на скорость окисления субстрата) при окислении перекисью водорода древесины и лигнина в водно-органических средах растворители (вода, этанол, ацетон, ДМСО) располагаются в той же последовательности.

О корректности используемой нами модели свидетельствует хорошее согласие между вычисленными электронными спектрами поглощения соединений I—III, IA и экспериментальными (табл. 3). При расчете спектров учтены все электронные конфигурации, отвечающие возбуждению электрона с 10 высших занятых уровней на 8 низших свободных.

Эффект растворителя учитывали посредством включения в многоэлектронный гамильтониан молекулы слагаемого, описывающего ее взаимодействие с внешним электрическим полем — «реактивным» полем

напряженности $\vec{R} = \alpha^{-1} \delta \vec{\mu}$ (α — тензор дипольной поляризуемости, вычисленный для молекулы в свободном состоянии; $\delta \vec{\mu}$ — вычисленное приращение дипольного момента в растворе). Дисперсионные взаимодействия при расчете спектра не учитывались [7].

В табл. 3 представлены вычисленные характеристики УФ спектров (энергия E , волновое число ν , длина волны λ и сила осцилляторов f длинноволновых π -электронных переходов) соединений I—III, IA в газовой фазе и этаноле. Сходные результаты получены для растворов I—III, IA в воде, ацетонитриле, ДМСО и диоксане. Влияние растворителя на спектры электронейтральных молекул проявляется в небольшом (несколько нм) bathochromном сдвиге максимумов полос, отвечающих переходам $\pi\pi^*$ -типа. В согласии с экспериментальными данными [13, 14] ионизация гваякола в щелочной среде также приводит к bathochromному

Таблица 3

Со- еди- не- ние	Вычисленные характеристики								Эксперименталь- ные данные [13, 14]	
	Газовая фаза				Раствор в этаноле					
	E , эВ	$\nu \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹	λ , нм	f	E , эВ	$\nu \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹	λ , нм	f	λ , нм	$\log \epsilon$
I	4.42	35,68	280	0.03	4.42	35,64	281	0.03	276...277	3.42
	5.26	42,44	236	0.13	5.26	42,39	236	0.13		
II	4.29	34,59	289	0.06	4.23	34,13	293	0.07	310	4.03
	4.91	39,57	253	0.20	4.80	38,71	258	0.15	279	4.02
	5.60	45,15	221	0.64	5.50	44,38	225	0.70	231...232	4.18
III	4.35	35,08	285	0.04	4.33	34,96	286	0.04	277	3.45
	5.20	41,95	238	0.16	5.18	41,81	239	0.14	230	3.83
IA	3.75	30,21	331	0.11	3,94	31,75	315	0.11	291...292	3.60
	4.53	36,57	274	0.27	4.81	38,78	258	0.21		

Примечание. Экспериментальные данные [13, 14] получены для соединения I в 95 %-м этаноле; II — в 95 %-м этаноле + 0,01 н. HCl; III — в этаноле; IA — в 95 %-м этаноле + 1 н. KOH.

сдвигу спектра поглощения и увеличению сил осцилляторов, которым в экспериментальном спектре отвечают интегральные интенсивности полос.

Выше речь шла об изменении под влиянием растворителя способности к окислению молекул субстрата без участия в процессе переноса электрона молекул окислителя. Если окислителем является кислород, то процесс окисления многих органических соединений носит автокаталитический характер [3, 11], и закономерности автоокисления часто свидетельствуют в пользу гипотезы об образовании кислородного комплекса как первой стадии окислительного процесса [3].

Нами рассмотрены контактные комплексы гваякол * кислород и гваяколят-анион * кислород при различной взаимной ориентации реагентов и изменении расстояния R между ними (рис. 2). Геометрические параметры соединений I и IA описаны в работе [7]. В молекуле O_2 длина связи бралась равной 1,216 Å, что соответствует состоянию ${}^1\Delta_g$. Мы ограничились рассмотрением молекулы O_2 в синглетном состоянии. Особая роль синглетного кислорода в процессах окисления древесины и ее компонентов отмечена в литературе [2].

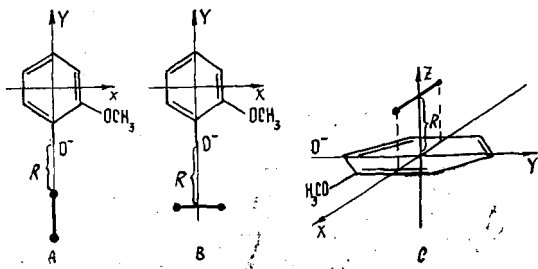


Рис. 2. Изученные конфигурации комплексов гваяколят-анион * O_2

Методом CNDO/S3' в приближении конфигурационного взаимодействия выполнены расчеты указанных комплексов в газовой фазе и диоксане. Учитывались все конфигурации, отвечающие переходам электрона с 11 высших занятых молекулярных орбиталей на одну свободную.

Предварительные расчеты с учетом 80 (10 × 8) однократно возбужденных конфигураций показали, что низшему по энергии состоянию с

переносом заряда отвечает однодетерминантная волновая функция, отличающаяся от волновой функции основного состояния лишь заменой в детерминанте Слэтера высшей занятой молекулярной орбитали, локализованной на молекуле гваякола, на низшую свободную, являющуюся π_g^* -орбиталью молекулы O_2 . Следующие по энергии возбужденные состояния комплекса отвечают переходам с более глубоких одноэлектронных уровней гваякола на π_g^* -уровень молекулы кислорода без участия каких-либо вышележащих свободных уровней.

Расчеты анионных комплексов (IA) * O_2 свидетельствуют о том, что переход с переносом заряда имеет место для всех рассмотренных взаимных ориентаций реагентов. Наиболее энергетически выгодной является конфигурация C с молекулой кислорода, расположенной над центром бензольного кольца параллельно его плоскости (табл. 4). Для этой конфигурации энергия переноса заряда (E_{CT}) при всех расстояниях $R \geq 4 \text{ \AA}$ составляет в газовой фазе 1,30, а в диоксане — 0,81 эВ. Она практически не зависит от R и соответствует разности энергий наименьшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) e^* и наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) e при $R = \infty$ ($E_{CT} = e^* - e$). Следует отметить, что для всех рассмотренных конфигураций комплекса переходу с переносом заряда соответствует одноэлектронный переход с ВЗМО донора (IA) на НСМО акцептора (O_2).

Таблица 4

Среда	Кон- фигу- ра- ция	Энергия переноса заря- да, эВ, в комплексах при расстоянии, \AA			
		3	4	5	10
Гваяколят-анион * O_2					
Газовая фаза	A	1,54	1,48	1,44	1,36
	B	1,56	1,50	1,45	1,36
	C	1,29	1,29	1,30	1,30
Диоксан	A	0,99	0,94	0,90	0,84
	B	1,02	0,95	0,91	0,84
	C	0,84	0,81	0,81	0,81
Гваякол * O_2					
Газовая фаза	C	3,48	3,90	4,23	5,12
Диоксан	C	2,32	2,50	2,56	3,08

Примечание. Для системы (IA) * O_2 в воде $E_{CT} \geq 3,56$ эВ.

Существенно, что помещение комплекса в диоксан приводит к понижению энергии переноса заряда на 0,5 эВ. При этом она становится столь малой, что стадия образования комплекса с переносом заряда с высокой вероятностью может являться первой стадией окислительного процесса, протекающего в щелочной среде.

Учитывая вышеизложенное, рассматриваем лишь конфигурацию C комплекса гваякол * O_2 . В комплексе кислорода с электронейтральной молекулой гваякола переход с переносом заряда также затрагивает локализованные ВЗМО донора и НСМО акцептора для всех рассмотренных расстояний между реагентами. Энергия переноса заряда при переходе из газа в диоксанный раствор понижается, однако величина ее все же превосходит (более чем на 1,5 эВ) аналогичную для комплекса гваяколят-анион * O_2 . Тем самым объясняется более низкая окисляемость замещенных фенолов в нейтральных растворах.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы.

1. Уже на стадии первого одноэлектронного переноса изменение энергий мгновенного отрыва электрона от модельных соединений структурного звена лигнина, обусловленное их сольватацией, столь велико, что возможность обсуждения фотоэлектронных спектров, спектров переноса заряда и реакционной способности этих соединений по отношению к электрофильным реагентам без учета среды вызывает сомнение.

2. Имеет место значительное понижение энергии мгновенного отрыва электрона от молекул замещенных фенолов, обусловленное диссоциацией их гидроксильных групп. Растворитель оказывает на анион стабилизирующее воздействие, однако суммарный эффект диссоциации и неспецифической сольватации не меняет соотношения $I^{\nu}(\text{RO}^-) < I^{\nu}(\text{ROH})$, обуславливающего более легкую окисляемость щелочных растворов замещенных фенолов.

3. Понижение энергии мгновенного отрыва электрона от замещенных фенолят-анионов при переходе от водных сред к органическим указывает на возрастание эффективности щелочного катализа начальной стадии окисления модельных соединений лигнина в органических средах.

Этот вывод подтверждается расчетами комплексов гваякола с кислородом в диоксане, т. е. при рассмотрении как окисляемого модельного соединения лигнина, так и окислителя, а также их взаимодействия.

Таким образом, приведенные результаты теоретически обосновывают повышение эффективности щелочного катализа начальных стадий окисления лигнина при переходе от водных к водно-органическим средам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Автокаталитические процессы при окислении лигнина в щелочных средах / Э. И. Чупка, В. Н. Гвоздев, Т. М. Рыкова, О. М. Шадынская // Химия природ. соединений.— 1988.— № 3.— С. 426—433. [2]. Активные формы кислорода при окислении лигнина / Э. И. Чупка, О. В. Шадынская, Ф. М. Гизетдинов, И. М. Лужанская // Химия древесины.— 1988.— № 3.— С. 67—73. [3]. Бучаченко А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами.— М.: Наука, 1984.— 157 с. [4]. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул.— Л.: Химия, 1978.— 224 с. [5]. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы.— М.: Химия, 1972.— 351 с. [6]. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. О кинетике взаимодействия кислорода с 2, 4, 6-три-трет-бутилфеноксильными радикалами в жидкой фазе и полимерной матрице // Высокомолекуляр. соединения.— 1980.— Т. 22Б, № 6.— С. 446—448. [7]. Семенов С. Г., Ходырева Н. В. Квантовохимическая оценка неспецифического влияния растворителя на электронную структуру и спектры молекул, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина // Оптика и спектроскопия.— 1992.— Т. 73, вып. 2.— С. 280—290. [8]. Чанг Х. М., Аллан Д. Д. Реакции окисления лигнина // Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига.— М.: Лесн. пром.-ств, 1975.— С. 330—379. [9]. Чупка Э. И., Жирнова С. И., Сергеев А. Д. Хемилюминесценция при окислении углеводов в щелочных средах // Химия древесины.— 1988.— № 1.— С. 83—89. [10]. Шадынская О. В., Гизетдинов Ф. М., Чупка Э. И. Образование анион-радикалов кислорода при окислении лигнина // Химия природ. соединений.— 1986.— № 1. [11]. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений.— М.: Наука, 1973.— 279 с. [12]. Añbar M., Netta P. A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solutions // Int. J. Appl. Radiat. Isotopes.— 1967.— Vol. 18.— P. 493—523. [13]. Aulin-Erdtman G., Högblom L. Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry. VII // Svensk Papperstidning.— 1957.— Vol. 60, N 18.— P. 671—681. [14]. Aulin-Erdtman G., Sanden R. Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry. IX. Absorption Properties of Some 4-Hydroxyphenyl, Guaiacyl and 4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl Type Model Compounds for Hardwood Lignins // Acta chem. Scand.— 1968.— Vol. 22, N 4.— P. 1187—1209.

Поступила 7 апреля 1993 г.