

УДК 541(64+515):547(458+992.3)

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЛИГНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2002 г. С. И. Кузина\*, С. В. Демидов\*, И. А. Шилова\*, О. Г. Полуэктов\*\*,  
А. А. Дубинский\*\*, А. И. Михайлов\*

\* *Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черногловка Московской обл.*

\*\* *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 27.08.2001 г.  
Принята в печать 15.01.2002 г.

Методом ЭПР в трехсантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах длин волн исследован природный парамагнетизм лигно-целлюлозных материалов и его изменения в процессе обработки препаратов химическими реагентами (NaOH, HCl, Cl<sub>2</sub>), применяемыми в технологических процессах делигнификации и отбеливания. Установлено, что большинство синглетных спектров в области  $g \sim 2$  принадлежит радикалам с сопряженными углерод-углеродными связями. При действии щелочи на лигнин образуются макрорадикалы *o*-семихинона, спектр которых впервые идентифицирован с помощью ЭПР двухмиллиметрового диапазона. При понижении температуры хлорирования лигнина (170–200 К) хлор присоединяется главным образом к двойным олефиновым связям макромолекул, в результате чего значительно уменьшается выход токсичных хлорфенолов, а процесс отбеливания становится более эффективным из-за разрушения полисопряженных систем.

Многие химические процессы в природных полимерах, наряду с ионными реакциями, включают стадии образования и превращения свободных радикалов. Свободные радикалы участвуют в биосинтезе лигнина и фотосинтезе в зеленых растениях [1, 2]. При химической переработке, в процессах варки и отбеливания, лигно-углеводный комплекс подвергается действию щелочей, кислот, ангидридов кислот, молекулярного хлора и т.д., и установление механизма взаимодействия этих веществ с лигно-целлюлозными материалами представляет практический интерес для оптимизации технологических процессов.

При исследовании свободных радикалов в лигно-целлюлозных материалах основные трудности связаны с установлением природы синглетных спектров, которые появляются при взаимодействии с химическими реагентами (кислотами, щелочами, галогенами), при  $\gamma$ - и УФ-облучении и термической обработке; сюда можно отнести также

узкие синглетные линии природного парамагнетизма древесины и лигнина. Мало отличаясь по ширине и величине  $g$ -фактора, синглеты могут принадлежать оксирадикалам типа RO<sup>•</sup> (окси- и феноксирадикалы, семихиноны) или радикалам, имеющим сопряженные связи C–C. Идентифицировать их однозначно с помощью ЭПР трехсантиметрового диапазона практически невозможно. Поэтому в настоящей работе применили ЭПР двухмиллиметрового диапазона. Обладая более высоким спектральным разрешением по величине  $g$ -фактора, ЭПР двухмиллиметрового диапазона позволяет разделить сигналы RO<sup>•</sup>-радикалов и сигналы радикалов с сопряжением, и таким способом определить атом (С или О), на котором локализован неспаренный электрон. В RO<sup>•</sup> радикалах неспаренный электрон на  $2p_z$ -орбитали атома кислорода обладает анизотропным  $g$ -фактором. Величина анизотропии мала ( $\Delta g \sim 0.001$ ), в трехсантиметровом диапазоне незаметна и проявляется в виде разрешенных компонентов  $g_x, g_y, g_z$  только в двухмиллиметровом диапазоне. В ради-

E-mail: alfaim@icp.ac.ru (Кузина Светлана Игнатьевна).

калах, имеющих цепи сопряжения, неспаренный электрон делокализуется по углеродным атомам сопряженных связей,  $g$ -фактор практически изотропен и близок к  $g$  свободного электрона. Поэтому при переходе от трехсантиметрового к двухмиллиметровому диапазону синглет  $RO\cdot$  изменяет форму, а спектры радикалов с сопряжением сохраняют синглетную форму. Кроме того, в двухмиллиметровом диапазоне сигналы радикалов с полисопряжением характеризуются большими временами релаксации ( $\sim 1$  мкс), и, как следствие, для них характерен так называемый эффект быстрого прохождения. В режиме насыщения спектр регистрируется в виде “купола”, аналогичного по форме сигналу поглощения. Куполообразная форма спектров, регистрируемых в режиме насыщения, является еще одним признаком принадлежности к радикалам, имеющим цепи сопряжения [3].

В настоящей работе методом ЭПР в трехсантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах длин волн исследован природный парамагнетизм древесины и лигнина и его изменения при действии на лигно-целлюлозные материалы щелочей, кислот и молекулярного хлора – реагентов, применяемых в процессах делигнификации и отбеливания.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали сосновую древесину Братского целлюлозно-бумажного комбината (в виде опилок с размером частиц 25 мкм), гидролизный лигнин Хорского завода в виде высокодисперсного порошка, беленую и небеленую целлюлозу. Обработку образцов полимеров (навески  $\sim 0.1$  г) проводили 6 N раствором NaOH и 4 N раствором HCl в течение 1 ч при температуре 300 К. При исследовании низкотемпературных реакций взаимодействия лигнина со щелочью использовали 60- и 23%-ные водно-спиртовые растворы NaOH (вода : спирт = 1 : 1). Молекулярный хлор (30–40 мм рт. ст.) намораживали над образцом вакуумированного полимера, охлажденного до 77 К. Разогревание образцов выше 77 К проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота до заданной температуры. Кривые тепловыделения снимали на сканирующем дифференциальном калориметре. Ненасыщенность лигнина определяли методом озонолиза на анализаторе двойных связей АДС-4М. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах трехсантимет-

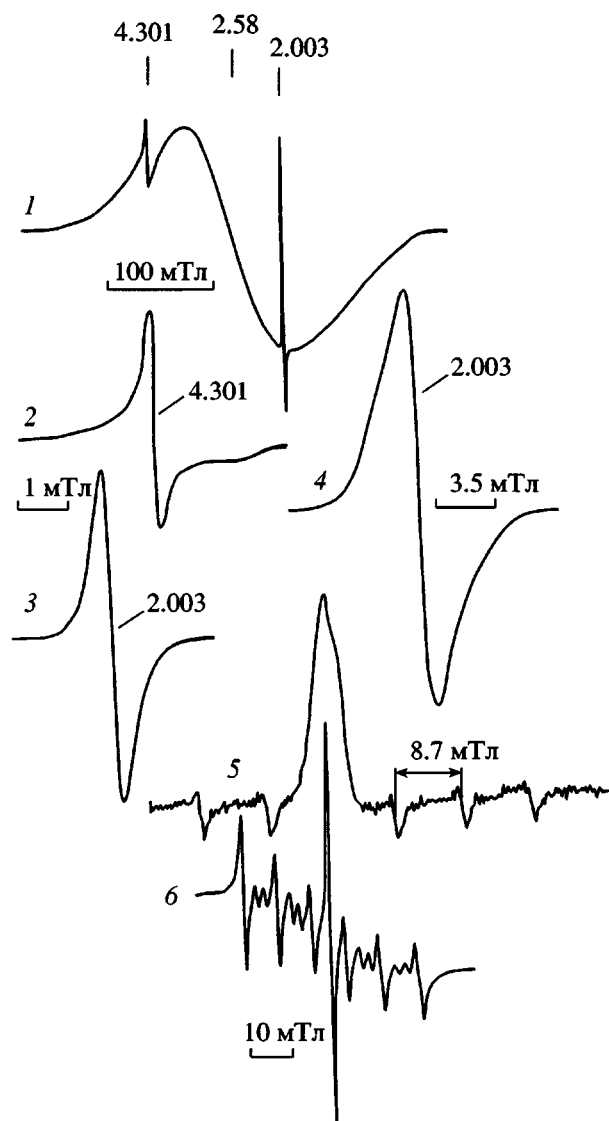
рового и двухмиллиметрового диапазонов при 77–150 К и мощности СВЧ поля  $10^{-4}$ – $2 \times 10^{-2}$  Вт.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Древесина – сложный полимерный комплекс, состоящий из высокомолекулярных (целлюлоза, лигнин) и низкомолекулярных веществ, представленных экстрактивными и минеральными соединениями. Лигнин – неотъемлемая часть древесины и, в зависимости от породы, содержится в ней в количестве от 17–40%.

Будучи полифенольным разветвленным полимером, он представляет собой один из наиболее трудных для изучения природных полимеров. В отличие от целлюлозы, лигнин не имеет регулярно чередующихся единиц; его звенья переплетены со звеньями целлюлозы и соединяются с ней как химическими, так и межмолекулярными связями. Для отделения целлюлозы от лигнина древесину подвергают делигнификации – промышленному процессу получения целлюлозы из древесины. Все существующие в настоящее время способы делигнификации основаны на разрушении лигниновой составляющей древесины в кислой, щелочной среде или переменном воздействии этих сред при повышенных температурах. При разрушении и выделении лигнина обычно до  $\sim 2\%$  углеводов, соединенных с ним химическими связями, выделяется вместе с лигнином из древесины [4]. Поэтому как древесина, так и лигнин, представляют собой лигно-углеводный комплекс, отличающийся количественным соотношением углеводов и лигнина. Целлюлозный полуфабрикат, содержащий остаточный лигнин в количестве 5–7%, является небеленой целлюлозой, а после полного удаления лигнина получают беленую целлюлозу, хотя и в ней остаются ароматические звенья.

Известно, что лигно-целлюлозные материалы обладают природным парамагнетизмом, связанным с наличием парамагнитных центров в лигнине и древесине, и катионов  $d$ -элементов, в частности железа и марганца [5]. Фоновый спектр лигнина, зарегистрированный в трехсантиметровом диапазоне при  $g = 4-2$ , включает несколько сигналов (рис. 1, спектр 1). Наибольший интерес представляет сигнал при  $g = 2.003$ , связанный со свободнорадикальным состоянием. Его синглетная бесструктурная форма как в трехсантиметровом, так и в двухмиллиметровом диапазонах (спектры 3 и 4) свидетельствует о принадлежности к радикалам, имеющим систему сопряженных углерод-углеродных связей. В режиме насыщения сигнал регистрируется в форме купола (спектр 5). Увеличение ширины синглетной линии (от 0.5 до



**Рис. 1.** Спектры ЭПР стабильных радикалов ( $g = 2.003$ ), ионов железа  $Fe^{3+}$  ( $g = 4.301$ ) и марганца  $Mn^{2+}$  в исходных образцах гидролизного лигнина в трехсантиметровом (1–3, 6) и двухмиллиметровом (4, 5) диапазонах длин волн; 6 – после обработки препарата соляной кислотой. Регистрация спектров при 77–150 К. Пояснения – в тексте.

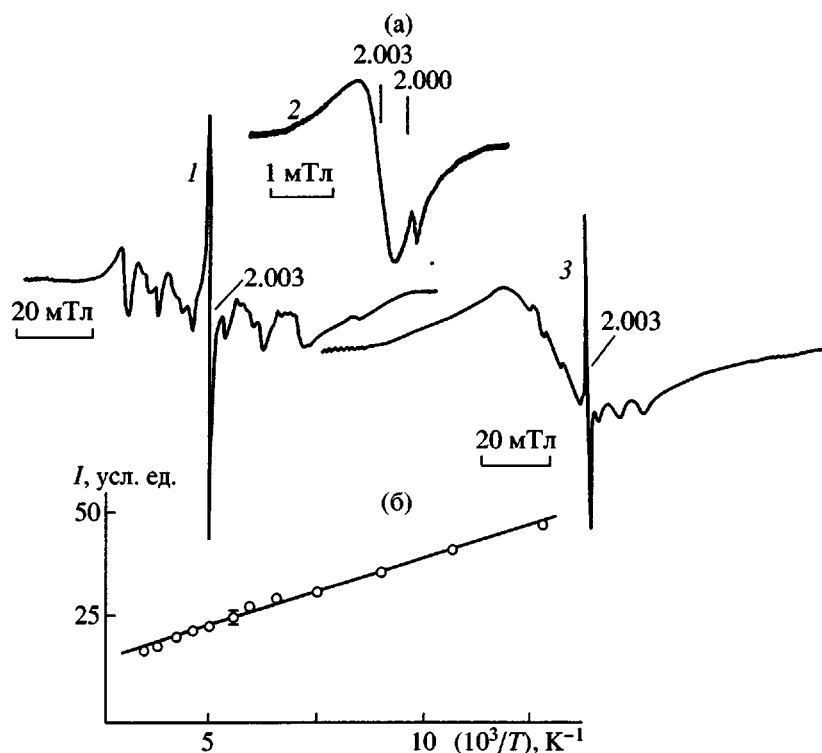
2–2.5 мТл) при переходе от трехсантиметрового к двухмиллиметровому диапазону связано, по-видимому, с суперпозицией синглетов с разными значениями среднего  $g$ -фактора, что может быть следствием различия в длине сопряжения радикалов и природе заместителей. Дисперсия по величине  $g$  ( $\delta g$ ) для синглета исходного лигнина составляет  $\delta g = 0.0007–0.0009$ , из-за чего при регистрации в двухмиллиметровом диапазоне сигнал имеет слегка несимметричную форму. В трехсантиметровом диапазоне такая дисперсия незамет-

на и визуально синглет вполне симметричен. Отметим, что в случае принадлежности фонового синглета лигнина феноксильным радикалам (как предполагают в работе [6]), в спектрах двухмиллиметрового диапазона должна была бы проявиться анизотропия  $g$ -фактора.

Ширина синглетной линии  $\Delta H$  радикалов с полисопряжением зависит от степени делокализации спиновой плотности, т.е. от числа  $n$  групп С–Н полиеновой цепи, по которым делокализуется неспаренный электрон.  $\Delta H$  связана с  $n$  соотношением:  $n \geq 1 + (\Delta H_0/\Delta H)^2$ , где  $\Delta H_0 = 2.25$  мТл – величина расщепления, соответствующая взаимодействию  $p$ -электрона с протоном на фрагменте С–Н [7]. При  $\Delta H = 0.5$  мТл длина цепи сопряжения в радикале лигнина включает не менее 20 групп С–Н и может распространяться не менее, чем на две фенилпропановые единицы.

По-видимому, большинство молекулярных фрагментов с развитой системой сопряженных связей появляется в лигнине вследствие деструктивных реакций при химической деградации лигноуглеводного комплекса в процессе делигнификации древесины. Однако в лигнине *in vivo* также имеется стабильное радикальное состояние, но в гораздо меньших концентрациях. Такие сопряженные ароматические системы (как хромофоры) ответственны, очевидно, за цветность небеленой целлюлозы и выделяемых “щелоков”, а также за пожелтение беленой целлюлозно-бумажной продукции при ее эксплуатации. Даже в высокобеленых целлюлозах сохраняются несопряженные друг с другом ароматические фрагменты остаточного лигнина (1–0.1%), ответственные за оптическую плотность при 270–290 нм. Поэтому основная задача химических процессов отбеливания целлюлозных полуфабрикатов заключается не только в удалении остаточного лигнина, но и в разрушении цепей сопряжения между ароматическими структурами. Действительно, с уменьшением цветности в процессе отбеливания симбатно уменьшается парамагнетизм сопряженных цепей остаточного лигнина и количество двойных связей. Их содержание в лигно-целлюлозных материалах, определенное методом озонлиза, приведено ниже.

| Материал                          | Количество двойных связей $N \times 10^6$ , моль/г |
|-----------------------------------|--|
| Лигнин                            | 300  |
| Лигнин хлорированный              | 3.0  |
| Небеленая целлюлоза               | 3.0  |
| Беленая целлюлоза (лиственничная) | 0.5  |
| Беленая целлюлоза (хвойная)       | 0.5  |



**Рис. 2.** Спектры ЭПР стабильных радикалов ( $g = 2.003$ ) и ионов  $Mn^{2+}$  в исходных образцах сосновой древесины (1, 2) и в осенних кленовых листьях (3) (а), а также выполнимость закона Кюри для интенсивности  $I$  сигнала радикального состояния древесины (б). Регистрация спектров при 77 (1, 2) и 300 К (3).

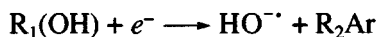
Значительный вклад в парамагнетизм лигно-целлюлозных материалов вносят ионы металлов переменной валентности (Cu, Fe, Mn и т.д.), поступающие в фитомассу в виде минерального питания. В составе микроэлементов они принимают участие в процессах биосинтеза полисахаридов и лигнина и в фотосинтезе. При переработке лигно-целлюлозных материалов ионы металлов могут проявлять каталитические свойства, а при УФ-облучении – активировать фотохимические процессы [4, 8]. Широкую линию с  $g \sim 2.58$  в фоновом спектре лигнина (рис. 1, спектр 1) обычно связывают с комплексами переходных металлов, которые в виде примеси присутствуют в техническом лигнине [9]. По параметрам ширины и  $g$ -фактора ( $\Delta H \sim 100$  мТл,  $g \sim 2.58$ ) ее можно идентифицировать как сигнал ферромагнитного резонанса окиси железа  $Fe_2O_3$ , имеющий в низких полях еще компонент при  $g = 4.301$ , связанный с изолированными ионами  $Fe^{3+}$  [10]. Кроме железа (спектр 2) лигнин содержит ионы марганца. Секстет  $Mn^{2+}$  (ядерный спин 5/2, спектральное расщепление линий 8.7 мТл) регистрируется в исходном лигнине в двухмиллиметровом диапазоне (спектр 5); в трехсантиметровом диапазоне сигнал  $Mn^{2+}$  по-

является после обработки препарата соляной кислотой (спектр 6).

Фоновый спектр древесины в трехсантиметровом диапазоне представлен на рис. 2а, спектр 1. Синглетная линия при  $g = 2.003$ , которую следует отнести к радикальным центрам с сопряженными связями, расположена между третьим и четвертым компонентами сигнала  $Mn^{2+}$ , регистрируемого в исходных образцах древесины. Подобный спектр наблюдается и в осенних листьях (спектр 3): на фоне широкого сигнала, обусловленного, по-видимому, как и в лигнине, окисью железа, регистрируется секстет ионов  $Mn^{2+}$  и узкий синглет с  $\Delta H = 0.5$  мТл и  $g = 2.003$ . При регистрации спектров древесины на более широкой развертке видно, что линия при  $g = 2.003$  слегка несимметрична (спектр 2) и менее интенсивна, чем в лигнине. С понижением температуры ее интенсивность увеличивается согласно закону Кюри, свидетельствуя о том, что парамагнитное состояние является основным, а не термически возбужденным (рис. 2б). Ширина синглета больше, чем в лигнине, и составляет 0.65–0.7 мТл, что можно объяснить меньшей длиной цепей сопряжения в соответствующих радикалах.

Степень делокализации спиновой плотности, оцененная по эффективной ширине синглетной

линии, включает 10–12 групп С–Н. (При записи спектра 2 на большом усилении в высоком поле при  $g = 2.000$  заметен узкий синглет с  $\Delta H \sim 0.2$  мТл, параметры которого и поведение при насыщении соответствуют сигналу фоновых парамагнитных центров (ПМЦ) в стекле или кварце, т.е. сигналу ампулы, в которой содержится образец.) Кроме марганца, в исходной древесине содержатся еще ионы железа  $Fe^{3+}$ , сигнал которых при  $g = 4.301$  появляется после обработки образцов раствором щелочи. Отметим, что стабильное радикальное состояние в древесине является, по-видимому, генетической основой природного парамагнетизма перегноев, гумуса, торфа, бурь и каменных углей. Интенсификация парамагнетизма в этом ряду обусловлена процессами “обуглероживания” растительных полимеров за счет эффективного (универсального для многих полимеров) отщепления водорода и образования в полимерных цепях высокосопряженных ароматических систем, способных к захвату и иммобилизации свободнорадикальных состояний. Подобные процессы “обуглероживания” происходят, по-видимому, и при сезонной лигнификации зеленого листа, меняющего свой цвет на желтый. С сезонным изменением солнечного света изменяется направленность электрон-транспортных процессов от фотосинтеза углеводов в сторону их окисления и синтеза лигнина. Так, *in vitro* хорошо известны процессы дегидратационной полифенольной ароматизации моно- и полисахаридов в активных электрон-донорных средах



Подобное электрон-избыточное окисление может быть одним из элементарных актов лигнификации и обуглероживания как *in vitro* (при образовании торфа и углей), так и *in vivo* при биосинтезе лигнина.

Интенсивность фонового спектра при  $g = 2.003$  в различных сортах древесины зависит от содержания лигнина, и при полном его удалении (например, в блененной целлюлозе) фоновое парамагнитное поглощение по спектрам ЭПР практически незаметно. Эти данные позволяют связать фоновый синглет с наличием радикального состояния в лигнине, а не в углеводной фракции древесины.

Действие кислоты или щелочи на лигно-углеводный комплекс вызывает изменения в концентрации ПМЦ и в спектрах ЭПР. Данные после обработки исследуемых лигно-целлюлозных материалов кислотой и щелочью при комнатной температуре приведены в таблице.

Из таблицы следует, что HCl, как протонный растворитель, подавляет фоновый парамагнетизм

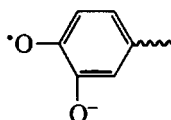
лигно-целлюлозных материалов. Сигнал при  $g = 2.003$  сужается, интенсивность его уменьшается. Одновременно при обработке лигнина кислотой в трехсантиметровом диапазоне появляется секстет ионов  $Mn^{2+}$ . В целлюлозе действие кислоты подавляет сигнал катионов  $Fe^{3+}$ , который наблюдался в исходных образцах. Отметим, что метод ЭПР можно использовать в качестве неразрушающего контроля за содержанием ионов железа и марганца в лигно-целлюлозных материалах.

Щелочь является одним из активнейших реагентов, применяемых при делигнификации древесины. Действие ее приводит к значительному увеличению парамагнитного поглощения лигнина и древесины. Особенно возрастает интенсивность синглетной линии при  $g = 2.003$  (в 10–15 раз для лигнина) с одновременным ее уширением от фонового значения 0.5 мТл до 0.8–0.9 мТл и увеличением среднего значения  $g$ -фактора до 2.004. Концентрация ПМЦ достигает максимального значения  $[R] \sim 9 \times 10^{18}$  спин/г, а затем в течение ~5 ч восстанавливается до фонового уровня. Подобным образом ведут себя ПМЦ в древесине, обработанной щелочью, что согласуется также с данными [11]. Отметим, что в работе [12] при исследовании кинетики варки древесины появление синглета наблюдали сразу же с добавлением щелочи, причем максимальные концентрации ПМЦ были достигнуты при использовании 60%-ного раствора NaOH.

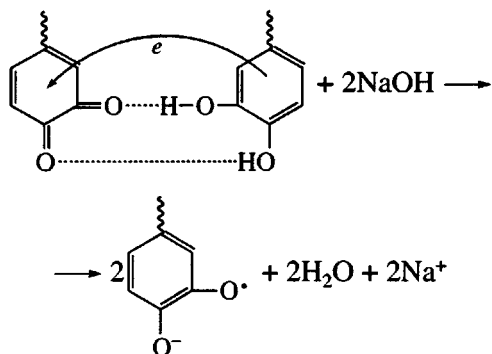
В настоящей работе реакция лигнина с NaOH была исследована в широком температурном интервале. Для этой цели мы применили метод медленного разогревания замороженной при 77 К смеси лигнина с водно-спиртовым раствором щелочи, сдвинув тем самым начало реакции в область низких температур (200–220 К). Зависимость концентрации ПМЦ от температуры в лигнине, смешанном с 60- и 23%-ными водно-спиртовыми растворами и 23%-ным водным раствором NaOH приведена на рис. 3. Для спиртовых систем максимальная концентрация ПМЦ наблюдается при 250–270 К и для 60%-ного раствора NaOH составляет  $\sim 2.5 \times 10^{18}$  спин/г (кривые 1, 2). В отсутствие спирта взаимодействие со щелочью менее эффективно и максимум реакции сдвигается до 270–300 К (кривая 3).

В отличие от спектров ЭПР исходного лигнина, сохраняющих синглетную форму в двухмиллиметровом и трехсантиметровом диапазонах (рис. 3, спектры 5 и 7), после щелочной обработки лигнина изотропный синглет ( $\Delta H = 0.8$  мТл,  $g = 2.004$ ) был зарегистрирован только в трехсантиметровом диапазоне (рис. 3, спектр 8). В двухмил-

лиметровом диапазоне форма спектра меняется и соответствует сигналу радикалов с трехосноанизотропным  $g$ -фактором (спектр б). Наличие четкой анизотропии  $g$  свидетельствует, очевидно, о локализации неспаренного электрона на кислородном атоме радикалов. Главные значения  $g$ -тензора:  $g_x = 2.00558$ ;  $g_y = 2.00520$  и  $g_z = 2.00232$  близки к магнитно-резонансным параметрам радикалов хинонного типа, причем по величине анизотропии  $\Delta g = g_x - g_y = (0.00038 \pm 4 \times 10^{-5}) < 0.001$  полученный спектр соответствует ион-радикалам *o*-семихинона [13]. Таким образом, радикальной частицей, возникающей при реакции лигнина со щелочью NaOH является анион-радикал пирока-техина



Реакция лигнина со щелочью с одинаковой эффективностью наблюдается как в кислородной, так и в бескислородной среде. Поэтому наиболее вероятным процессом генерации радикалов *o*-семихинона представляется распад в щелочной среде диамагнитных молекулярных комплексов хинонов с гидрохинонами (хингидронов), которые появляются в лигнине вследствие химических и биологических окислительно-восстановительных реакций. В хингидроне молекулы связаны водородными связями и переносом заряда от гидрохинона к хинону. В присутствии NaOH связующие протоны удаляются, анион гидрохинона отдает электрон хинону, и оба вещества превращаются в два ион-радикала семихинона, имеющего бензоидную структуру



Предположения о существовании макрорадикалов семихинона при обработке лигнина щелочью давно высказывали в литературе [1, 12, 14–16], но прямое экспериментальное доказательство удалось получить только в настоящей работе с помощью ЭПР двухмиллиметрового диапазона.

Реакция хлора с лигнином была исследована также при низких температурах (150–250 К). Она

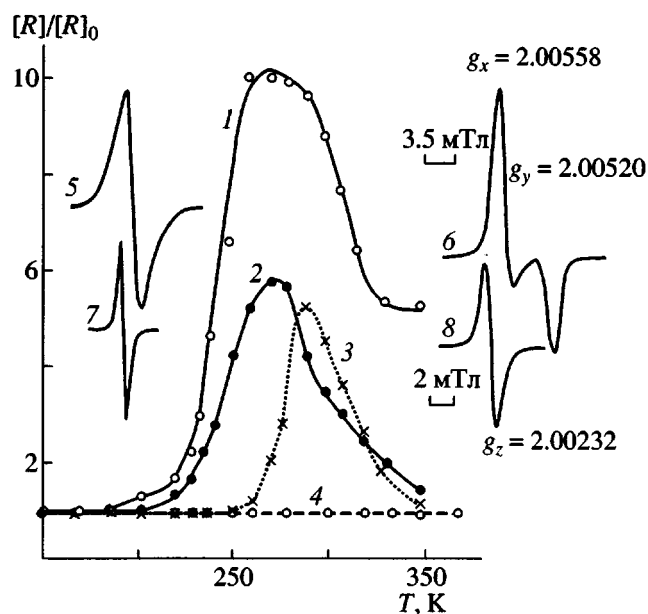
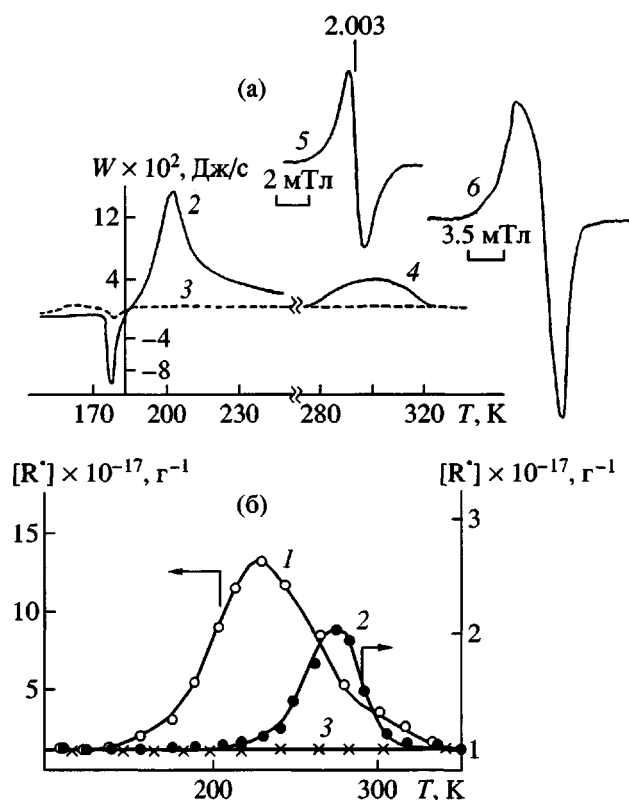


Рис. 3. Изменение концентрации свободных радикалов при разогревании системы лигнин–60%-ный водно-спиртовый раствор NaOH (1); лигнин–23%-ный водно-спиртовый раствор NaOH (2); лигнин–23%-ный водный раствор NaOH (3); 4 – контрольная кривая (фоновая концентрация ПМЦ в лигнине  $[R]_0 \sim 2 \times 10^{17}$  спин/г); 5–8 – спектры ЭПР исходного (5, 7) и обработанного щелочью (6, 8) лигнина в двухмиллиметровом (5, 6) и трехсантиметровом (7, 8) диапазонах. Регистрация спектров при 77–150 К.

представляет интерес в плане изучения механизма хлорного отбеливания, используемого в целлюлозно-бумажной промышленности. Обычно процессы хлорирования лигнина рассматривали при температурах выше 270 К, обсуждая главным образом ионные реакции хлора с ароматическим кольцом [1]. Однако лигнин является также полиолефином с высоким содержанием двойных связей в боковых цепях, поэтому можно ожидать особенностей, характерных для радикально-цепного хлорирования олефинов.

Кривые тепловыделения при хлорировании лигнина и небеленой целлюлозы приведены на рис. 4а. После плавления хлора (кривая 1) наблюдается сильное тепловыделение, связанное с самопроизвольно протекающей реакцией хлорирования лигнина (кривая 2). Столь низкие температуры протекания реакции свидетельствуют о высокой реакционной способности двойных связей лигнина. Энергия активации процесса  $E_a \sim 27.2$  кДж/моль, расход хлора составляет 1 г  $Cl_2$  на 1 г лигнина. При этом половина хлора идет на образование  $HCl$ , а 0.5 г присоединяется к двойным связям в олефиновых цепях макромолекул. На это указы-



**Рис. 4.** а – Калориметрические кривые разогревания системы хлор–лигнин (1, 2) и хлор–небеленая целлюлоза (4); 3 – контрольное разогревание системы после хлорирования и охлаждения до 77 К; 5, 6 – спектры ЭПР хлорированного лигнина в трехсантиметровом (5) и двухмиллиметровом (6) диапазонах длин волн (регистрация спектров при 77–150 К); б – зависимость концентрации свободных радикалов от температуры в системах хлор–лигнин (1) и хлор–увлажненная небеленая целлюлоза (2); 3 – контрольная кривая. Массовое соотношение реагентов и модуль увлажнения 1 : 1.

вает резкое (в ~100 раз) понижение концентрации двойных связей (см. выше), соответствующий привес образца и значительное его посветление вследствие частичного разрушения хромофоров, т.е. уменьшения длины сопряжения хромофорных групп лигнина.

Промежуточным продуктом реакции хлорирования лигнина являются свободные радикалы, концентрация которых в области эффективного хлорирования увеличивается по сравнению с фоновой в 10–15 раз и достигает значения  $7 \times 10^{18}$ – $10^{19}$  г<sup>-1</sup> (рис. 4б, кривая 1). При ~250 К реакция хлорирования замедляется, а концентрация ПМЦ через несколько часов понижается почти до фонового уровня.

Спектр ЭПР парамагнитных центров хлорированного лигнина в трехсантиметровом диапазоне имеет ширину  $\Delta H = 0.8$ – $1.2$  мТл и  $g = 2.003$  (рис. 4а, спектр 5). При переходе к двухмиллиметровому диапазону синглетная форма спектра сохраняется (спектр б), что является свидетельством принадлежности к радикалам с полисопряжением. Уширение синглета связано с раскрытием двойных связей при хлорировании и укорочением цепей сопряжения. Небольшая асимметрия спектра б, заметная в двухмиллиметровом диапазоне, вызвана небольшой дисперсией  $g$ -фактора ( $\delta g \sim 0.0020$ ), обусловленной, по-видимому, неоднородностью сопряженных систем по длине и величине  $g$ -фактора.

Эффективное хлорирование двойных связей и участие в этом процессе свободных радикалов дают основание считать, что низкотемпературное хлорирование лигнина протекает по радикально-цепному механизму. Максимальная концентрация радикалов, образовавшихся в стадии инициирования,  $[R^\bullet] \sim 7 \times 10^{18}$  спин/г (для кривой 1 на рис. 4б); расход хлора при этом  $\sim 8 \times 10^{21}$  молекул/г и, следовательно, длина кинетической цепи процесса равна ~1000 звеньев.

Хлорирование сухой небеленой целлюлозы сопряжено со значительными экспериментальными трудностями из-за сравнительно малых количеств остаточного лигнина и плохой доступности к нему молекул хлора, особенно при низких температурах. Небольшой экзотермический пик хлорирования наблюдается лишь при 280–320 К (рис. 4а, кривая 4). При увеличении влажности образца доступность реагентов облегчается (возможно, вследствие разрушения водородных связей), и пик тепловыделения сдвигается в область более низких температур. Однако калориметрическое исследование хлорирования увлажненной небеленой целлюлозы затруднено из-за эндотермического пика плавления воды, экранирующего пик тепловыделения. Исследования, проведенные с помощью ЭПР, показали, что если для сухих образцов небеленой целлюлозы никаких изменений в количестве ПМЦ не наблюдается, то в увлажненной целлюлозе (модуль 1 : 1) в области 270 К количество ПМЦ увеличивается более, чем в 2 раза (рис. 4б, кривая 2), что можно связать с хлорированием остаточного лигнина. При этом происходит также существенное посветление образцов увлажненной небеленой целлюлозы.

Энергия активации хлорирования линейных двойных связей значительно меньше, чем ароматических [17], причем с понижением температуры разницы скоростей хлорирования этих соединений резко возрастает. Поэтому при низкотем-

Изменение концентрации ПМЦ и спектров ЭПР в трехсантиметровом диапазоне лигнина, древесины и целлюлозы при обработке щелочью (6 N NaOH) и кислотой (4 N HCl) в течение 1 ч при 300 К

| Вещество                   | [R], г <sup>-1</sup>       | ΔH, мТл | [Fe <sup>3+</sup> ]*, г <sup>-1</sup> | ΔH, мТл | [Mn <sup>2+</sup> ]**, г <sup>-1</sup> | [ПМЦ], г <sup>-1</sup> | ΔH, мТл |
|----------------------------|----------------------------|---------|---------------------------------------|---------|--|------------------------|---------|
|                            | спектр при g = 2.003–2.004 |         | спектр при g = 4.301                  |         | спектр при g ~ 2                       | спектр при g = 2.58    |         |
| Лигнин                     | 6.5 × 10 <sup>17</sup>     | 0.5     | 4.5 × 10 <sup>18</sup>                | 2.7     | –                                      | 5 × 10 <sup>20</sup>   | ~100    |
| Лигнин (NaOH)              | 9 × 10 <sup>18</sup>       | 0.85    | 4 × 10 <sup>19</sup>                  | 2.7     | –                                      | 8.5 × 10 <sup>20</sup> | ~140    |
| Лигнин (HCl)               | 5 × 10 <sup>17</sup>       | 0.4     | 2.5 × 10 <sup>18</sup>                | 2.7     | 5 × 10 <sup>16</sup>                   | 8 × 10 <sup>19</sup>   | ~80     |
| Древесина                  | 5 × 10 <sup>16</sup>       | 0.65    | –                                     | –       | 1.5 × 10 <sup>17</sup>                 | –                      | –       |
| Древесина (NaOH)           | 6 × 10 <sup>17</sup>       | 0.75    | 5.5 × 10 <sup>19</sup>                | 2.7     | 7 × 10 <sup>17</sup>                   | –                      | –       |
| Древесина (HCl)            | 5 × 10 <sup>16</sup>       | 0.4     | –                                     | –       | 1.5 × 10 <sup>17</sup>                 | –                      | –       |
| Целлюлоза небеленая        | 5.5 × 10 <sup>16</sup>     | 0.8     | 2.5 × 10 <sup>18</sup>                | 2.7     | 7 × 10 <sup>16</sup>                   | –                      | –       |
| Целлюлоза небеленая (NaOH) | 2.5 × 10 <sup>16</sup>     | 0.7     | 9 × 10 <sup>18</sup>                  | 2.7     | 2 × 10 <sup>17</sup>                   | –                      | –       |
| Целлюлоза небеленая (HCl)  | 1.5 × 10 <sup>16</sup>     | 0.4     | Исчез                                 | –       | 1 × 10 <sup>17</sup>                   | –                      | –       |
| Целлюлоза беленая          | –                          | –       | 2.5 × 10 <sup>19</sup>                | 2.7     | –                                      | –                      | –       |
| Целлюлоза беленая (NaOH)   | –                          | –       | 4 × 10 <sup>19</sup>                  | 2.7     | –                                      | –                      | –       |
| Целлюлоза беленая (HCl)    | –                          | –       | Исчез                                 | –       | –                                      | –                      | –       |

\* Относительную концентрацию ионов железа определяли по сигналу ЭПР при g = 4.301 без учета разницы в вероятностях переходов при g ~ 4 и g ~ 2.

\*\* Концентрацию ионов марганца определяли по площади первого компонента спектра, умноженной на 6.

пературном хлорировании лигнина наблюдается селективность относительно природы хлорируемой двойной связи. При температурах выше 270 К большая часть хлора участвует в побочных реакциях присоединения к ароматическим кольцам (главным образом в 5,6-положения кольца [1]) с образованием высокотоксичных хлорзамещенных фенолов. С понижением температуры вероятность образования хлорароматических соединений существенно понижается. Проводя отбеливание целлюлозных полуфабрикатов при пониженных температурах (например, при 270 К) и тем самым повышая эффективность хлорирования двойных олефиновых связей лигнина, можно значительно подавить реакции образования токсичных хлорфенолов и повысить экологичность процесса хлорной отбелики. Кроме того, способ низкотемпературного селективного хлорирования лигнина и других лигно-целлюлозных материалов позволяет получать нетоксичные биологически активные антисептические препараты, пригодные для успешного лечения некоторых заболеваний сельскохозяйственных животных.

Таким образом, с помощью ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов показано, что природный парамагнетизм лигно-углеводного комплекса древесины связан с наличием стабильного радикального состояния на сопряженных системах макромолекул лигнина и парамагнитных ионов переходных металлов Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Стабильные парамагнитные центры с сопряжением и диамагнитные полисопряженные системы, как хромофоры, придают цветность лигно-целлюлозным материалам, и основной задачей химического отбеливания является разрушение цепей сопряжения таких систем. Действие химических реагентов приводит как к подавлению, так и к увеличению парамагнитного поглощения в лигно-целлюлозных материалах. Большинство синглетных линий, появляющихся в области g ~ 2 при взаимодействии лигнина с кислотами, хлором или при нагревании, связано с радикалами, имеющими сопряженные связи. При действии щелочи в лигнине образуются ион-радикалы о-семихинона, впервые идентифицированные с помощью ЭПР двухмиллиметрового диапазона. Показано, что



понижение температуры хлорирования лигнина резко увеличивает селективность реакции и приводит к преимущественному присоединению хлора к двойным олефиновым связям макромолекул, в результате чего уменьшается выход токсичных хлорфенолов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лигнины / Под ред. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. М.: Лесная пром-сть, 1975.
2. Сого Р., Картер Л., Кальвин М. Свободные радикалы в биологических системах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Кузина С.И., Демидов С.В., Брезгунов Ю.А., Полуэктов О.Г., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Михайлов А.И., Лебедев Я.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 798.
4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть, 1988.
5. Туманова Т.А., Дьяченко Ю.И., Пузырев С.С., Кучинская О.А., Часовенная В.А. // Химия древесины. 1990. № 8. С. 50.
6. Ершов Б.Г., Климентов Л.С., Быков Л.Е. // Химия древесины. 1977. № 2. С. 74.
7. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
8. Ускова Л.Е., Городнов В.Д., Купцова Л.П., Позднякова Т.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 12. С. 75.
9. Любешкина Е.Г., Каплинский А.И., Скиба И.Н., Лобачева О.А., Гуль В.Е. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1987. С. 211.
10. Володин А.М., Соболев В.И., Жидомиров Г.М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 844.
11. Шумилин В.А., Купчинов Б.И. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 41.
12. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981.
13. Брезгунов А.Ю., Дубинский А.А., Полуэктов О.Г., Прокофьев А.И., Чемерисов С.Я., Лебедев Я.С. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 65.
14. Steelink C., Reid T., Tollin G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 20. P. 4048.
15. Steelink C. // Adv. Chem. Series. Washington, 1966. № 59. P. 51.
16. Прокишин Г.Ф., Буцаленко В.С., Чертовская В.П., Домбург Г.Э. // Химия древесины. 1986. № 5. С. 62.
17. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. Молекулярное галогенирование олефинов. М.: МГУ, 1985.

### Chemical Processes of Free Radical Formation in Lignocellulose Materials

S. I. Kuzina\*, S. V. Demidov\*, I. A. Shilova\*, O. G. Poluektov\*\*, A. A. Dubinskii\*\*, and A. I. Mikhailov\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The natural paramagnetism of lignocellulose materials and its variation in the treatment of the materials with chemicals (NaOH, HCl, Cl<sub>2</sub>) used in the technological processes of delignification and bleaching were studied by X- and W-band ESR spectroscopy. It was found that most singlet spectra at  $g \sim 2$  are due to radicals with conjugated carbon-carbon bonds. The action of an alkali on lignin produces *o*-semiquinone radicals whose spectrum was first recorded with a W-band ESR spectrometer. When the chlorination temperature of lignin is lowered (170–200 K), chlorine adds primarily to double bonds of macromolecules; as a result, the yield of toxic chlorophenols considerably decreases and the bleaching process becomes more effective because of the degradation of polyconjugated systems.