

УДК 547.458.81

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

О. П. Голова

Рассмотрены результаты исследований механизма разрыва глюкозидной связи при термораспаде целлюлозы и приведены данные об элементарных актах образования левоглюкозана в этом процессе. Рассмотрено влияние неорганических компонентов на разрыв C—C связи и на направление процесса при термораспаде целлюлозы. Обсуждены возможности использования полученных результатов для практических целей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1454 |
| II. О механизме разрыва глюкозидной связи при термораспаде целлюлозы | 1455 |
| III. Об элементарных актах образования левоглюкозана в процессе термораспада | 1467 |
| IV. Влияние неорганических компонентов на разрыв C—C связи и направление процесса при термораспаде целлюлозы | 1469 |
| V. Использование полученных результатов для практических целей | 1471 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Термический распад целлюлозы в вакууме, приводящий к образованию β -1,6-ангидроглюкопиранозы, был впервые осуществлен в 1918 г. Пикте и Саразином¹. Интерес к этому процессу не угасает и до настоящего времени, что объясняется его важностью как с научной, так и с практической точек зрения.

Термический распад целлюлозы до мономера левоглюкозана включает образование новой ангидросвязи 1,6 вместо разорвавшейся C—O—C-связи 1,4 (с сохранением состава элементарного звена целлюлозы); целлюлоза, полигидроксильное соединение, в ходе этого процесса при температуре 300—400° сохраняет гидроксильные группы. Кроме того, в процессе термического распада происходит образование новой конформации глюкопиранозного звена — переход от C—1 к 1—C и переход всех гидроксильных групп из экваториального положения в аксиальное. Исследования термического распада целлюлозы представляют интерес для установления механизма распада, выяснения возможностей управления термическими превращениями целлюлозы (которые могут иметь место как при получении целлюлозы, так и при эксплуатации целлюлозных материалов), а также для создания новых, более термостойких, материалов.

Результаты исследований термического распада целлюлозы в вакууме, проведенных с 1918 по 1970 гг., рассмотрены в обзора^{2, 3}. Однако обзору Шафизаде² присущ ряд существенных недостатков. В частности, в нем не нашли отражения данные по исследованию механизма термического распада целлюлозы⁴⁻⁸, включая сведения о скоростях процесса и возможном его замедлении^{5, 8}. Кроме того, в принципиальном вопросе получения высокого (до 73%) выхода левоглюкозана

при термораспаде целлюлозы Шафизаде ссылается на появившуюся в 1964 г. работу Задермана и Аугустина⁹, в то время как аналогичные результаты были опубликованы еще в 1960 г.⁵. В обзоре Черни и Станека³ уделено крайне мало внимания вопросу получения левоглюкозана путем термораспада целлюлозы. Механизм термораспада не анализируется, авторы ограничиваются указанием, что он должен быть аналогичен механизму кислотного расщепления гликозидов. В монографии Роговина¹⁰ вопрос о механизме термораспада целлюлозы до левоглюкозана также рассмотрен односторонне. Автор останавливается лишь на радикальном механизме этого процесса, основываясь на данных Артура¹¹.

Таким образом, вопрос о механизме термораспада целлюлозы до левоглюкозана не получил до последнего времени достаточно полного и объективного освещения. Данный обзор имеет целью дать современное представление о механизме термораспада целлюлозы с образованием 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозы (левоглюкозана) и других ангидросахаров. Особое внимание будет уделено критической оценке работ последних 5—6 лет с учетом ранее проведенных исследований в этом направлении.

Исследования, связанные с дальнейшим распадом элементарных звеньев целлюлозы, в данном обзоре не рассматриваются.

II. О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЫВА ГЛЮКОЗИДНОЙ СВЯЗИ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

а. Трансглюкозидирование

В опубликованных в последнее время работах^{12, 13} отмечается отсутствие единой точки зрения на механизм разрыва глюкозидной связи с последующим образованием β -1,6-ангидроглюкопиранозы — левоглюкозана, а также других продуктов превращения целлюлозы под воздействием тепла. В результате проведенных исследований предложены два механизма разрыва молекулы целлюлозы, а именно, путем гомолитического процесса, с образованием свободных радикалов или за счет гетеролитического процесса с образованием в качестве промежуточных соединений карбониевых ионов и последующим образованием 1,2; 1,4 и 1,6 ангидросахаров. Шафизаде с сотр.^{12, 14, 15} полагают, что указанные механизмы носят несколько гипотетический характер, и не имеется достаточных экспериментальных доказательств в пользу одного из них. Кроме того, авторы считают, что в условиях пиролиза мало вероятно существование единого пути образования каждого продукта термораспада. При нормальных условиях химические реакции протекают по пути минимальных энергетических затрат, и растворитель играет значительную роль в переносе ионных зарядов и содействует внутримолекулярным взаимодействиям. Однако в условиях пиролиза может одновременно происходить множество молекулярных перегруппировок и превращений. Из общих соображений, пиролитическая деградация молекулы целлюлозы должна протекать через расщепление глюкозидной связи или дегидратацию и распад ангидроглюкозных единиц. С целью глубже проникнуть в сложную природу термических реакций углеводов, Шафизаде и сотр. использовали комбинацию физических и химических методов, включая термогравиметрический анализ. Кроме того, использованы спектроскопические методы, а также современные методы химического и радиохимического анализа продуктов распада. Радиохимическому анализу подвергаются продукты термораспада, получаемые из левоглюкозана,

ТАБЛИЦА 1
Анализ летучих продуктов пиролиза различных гликозидов ¹⁷

| Гликозиды | Свободные фенолы, % | Исходное соединение, % |
|---|---------------------|------------------------|
| Фенил- β -d-глюкопиролизид | 100 | 0 |
| Фенил-2-амино-2-дезокси- β -d-глюкопиранозид | 82 | 2 |
| Фенил-2-ацетамино-2-дезокси- β -d-глюкопиранозид | 99 | 0 |
| Фенил-2-дезокси- β -d-арабиногексопиранозид | 82 | 4 |
| Фенил-2-ацетамино-три-O-ацетил-2-дезокси- β -d-глюкопиранозид | 29 | 42 |
| Фенилтетра-O-ацетил- β -d-глюкопиранозид | 0 | 62 |
| Фенил-три-O-ацетил-2-дезокси-d-арабиногексопиранозид | 0 | 63 |

меченного ¹⁴C, и его полимера. Описанный комбинированный подход был первоначально использован для изучения процесса термораспада модельных соединений ¹⁶⁻¹⁸. Исследовались некоторые фенил- и замещенные фенил-2-амино-2-дезокси- β -d-глюкопиранозиды и различные ацетилированные фенилглюкозиды с целью определения влияния заместителей в молекуле сахара и доступности свободных гидроксильных и аминных групп ¹⁷.

Поскольку результаты экспериментов по термораспаду фенилглюкозидов послужили основой предложенного механизма разрыва глюкозидной связи и последующего образования ангидродосахаров, следует более детально остановиться на их рассмотрении. В табл. 1 приведены результаты анализа летучих продуктов пиролиза различных глюкозидов. На использованных модельных соединениях показано, что пиролитические реакции протекают через разрыв глюкозидных связей. В этом процессе агликоновая группа отнимает протон, образуя свободный фенол, который удаляется, а гликозильная группа образует ангидросахар или конденсируется в случайно связанные олигосахариды. Термический анализ, наряду с данными анализа продуктов пиролиза, свидетельствует о том, что ацетилированные фенилглюкозиды значительно более устойчивы, чем исходные соединения (см. табл. 1). Из данных табл. 1 следует, что свободные гидроксильные группы играют значительную роль в процессе термолиза глюкозидов. Почти 100% фенола образуется в результате разрыва глюкозидной связи в фенил- β -d-глюкопиранозиде. В то же время в случае фенил- β -d-глюкопиранозида с замещенными гидроксильными группами (фенилтетра-O-ацетил- β -d-глюкопиранозид), глюкозидная связь устойчива и фенол не образуется. До 62% исходного продукта остается без изменения.

На основании данных термического анализа, а также анализа продуктов дистилляции, авторы пришли к заключению, что процесс термолиза включает реакции внутримолекулярного трансглюкозидирования. Поскольку термические реакции менее специфичны, различные гидроксильные группы могут участвовать в реакциях трансглюкозидирования. Замещение в аглюконе или глюкозильной половине гидроксильных групп может влиять на доступность, т. е. реакционноспособность мест глюкозидирования. Продукты пиролиза полимеров, полученных из препаратов левоглюкозана, меченых ¹⁴C по C(1), C(2) и C(6), были разделены методом тонкослойной хроматографии и затем подвергнуты радиолизу ¹⁸. Результаты, полученные с помощью радиолиза, позволили пред-

положить, что при термораспаде происходит разрыв глюкозидной связи, раскрытие циклической структуры и последующая фрагментация элементарного звена целлюлозы. Авторами показано, что образование из ангидроглюкозного звена 2-формальдегида происходит из фрагмента C(1) — C(5) левоглюкозана. Установлено также, что получение 3,6-ангидроцикла приводит к образованию фурилметилкетона, который при распаде дает фурфурол из фрагмента элементарного звена C(2) — C(6). Эти исследования показали идентичность продуктов, получаемых при пиролизе целлюлозы и полимера левоглюкозана, и аналогичных изотопных моделей.

Развивая свои исследования по термораспаду углеводов¹⁴⁻¹⁸, те же авторы в одной из последних работ¹² использовали комбинированный подход (который был применен ранее для модельных соединений) для изучения механизма термического распада целлюлозы. Основные результаты этой

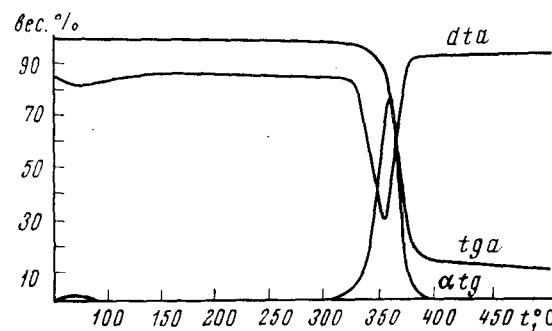


Рис. 1. Термограмма необработанной целлюлозы

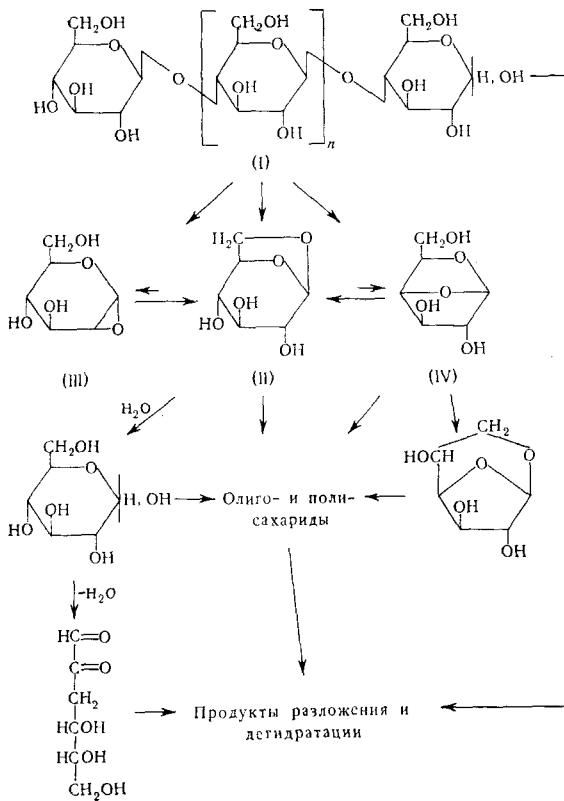


Рис. 2. Пиролиз целлюлозы и превращение продуктов

ТАБЛИЦА 2
Состав продуктов пиролиза целлюлозы при 300° в токе азота
(в % от исходного количества целлюлозы)

| Продукты дестилляции | $p = 1 \text{ atm}$ | $p = 5 \text{ мм}$ рт. ст. |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Продукт перегонки (смола) | 19,1 | 55,8 |
| Левоглюказан | 3,57 | 28,1 |
| 1,6-Ангидро- β -d-глюкофuranоза | 0,38 | 5,6 |
| d-Глюказа | следы | следы |
| Гидролизуемый материал | 6,08 | 20,8 |

работы приведены на рис. 1, а состав продуктов пиролиза представлен в табл. 2. Как видно из рис. 1, эти реакции протекают очень медленно до 300° С, а затем ускоряются (когда достигнутая температура достаточна для быстрого разрыва глюкозидной связи и дистилляции полученных продуктов). Термогравиметрический анализ (рис. 1), идентификация продуктов пиролиза с использованием данных, полученных на модельных соединениях¹⁴⁻¹⁸, приводят авторов¹² к заключению о том, что разрыв глюкозидных связей протекает по механизму трансглюкозидирования с участием одной из трех свободных гидроксильных групп. Авторы считают, что теоретически гидроксильная группа при С(2), С(3) или С(6) может участвовать во внутримолекулярном трансглюкозидировании так, что разрывается С(1)—С(4) полимерная связь. Это дает новую концевую группу с незамещенным гидроксилом при С(4), который, в свою очередь, может участвовать в дальнейшем трансглюкозидировании в ходе пиролиза. Предложенный механизм представлен на рис. 2.

б. Гомолитический разрыв

Как известно из химии высокомолекулярных соединений¹⁹⁻²¹, для изучения механизма термического распада полимера следует использовать комбинацию различных методов; судить о механизме можно только по совокупности полученных результатов.

Исследования по термораспаду целлюлозы осуществлялись в три этапа. Первоначально исследовали термический распад целлюлозы в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст.). Было изучено влияние на выход левоглюказана ряда факторов: температуры, остаточного давления, конструкции прибора, величины степени полимеризации исходной целлюлозы, добавок глюказы. Во всех исследованиях термическое разложение образцов целлюлозы в условиях, обеспечивающих образование левоглюказана как главного продукта реакции, проводили в приборе, изображенном на рис. 3⁴. Во время опыта поддерживали вакуум $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}$ рт. ст. Исследование вели при температуре 305°, которую на протяжении всего опыта (после начальных 5—10 мин) поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Продукты термического распада анализировали через 10, 20, 40, 90 и 300 мин; за эти интервалы времени целлюлоза разлагалась на 2—4, 10, 30, 50 и 80% от исходной навески соответственно.

Необходимо отметить, что принятая конструкция прибора и условия проведения опыта были опубликованы несколько позднее в работе⁴. В результате экспериментов были найдены условия получения постоянного и достаточно высокого выхода левоглюказана (50—60% от веса хлопковой целлюлозы)^{22, 23}.

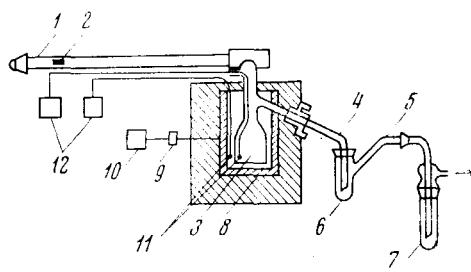
Было показано, что выход левоглюказана не зависит от степени полимеризации исходной хлопковой целлюлозы в пределах от 1000 до

150²⁴, и что добавка глюкозы к целлюлозе значительно снижает выход левоглюкозана²⁵.

Последующие исследования были направлены на установление механизма термического распада целлюлозы до левоглюкозана. Вначале было показано²⁷, что выход левоглюкозана из β -d-глюкозы и из целлобиозы гораздо ниже, чем из целлюлозы (14 и 5% соответственно, вместо 50%) при степени полимеризации целлюлозы от 1000 до 150²⁴. Добавление глюкозы к целлюлозе снижало выход левоглюкозана²⁵. Следовательно, гипотеза об образовании левоглюкозана в условиях пиро-

Рис. 3. Схема прибора для термической обработки целлюлозы.

1 — трубка для хранения целлюлозы в вакууме при комнатной температуре; 2 — сердечник магнита (для загрузки целлюлозы в реактор); 3 — реактор; 4 — переходник с холодильником; 5 — перегородка; 6 — приемник пастообразного дистиллята; 7 — приемник жидких и летучих продуктов; 8 — блок — печь; 9 — термопара для регулировки t ; 10 — милливольтметр; 11 — измерительные термопары; 12 — потенциометр постоянного тока



лизации путем гидролиза целлюлозы до глюкозы с последующей ее дегидратацией не подтвердилась²⁷.

В дальнейшем было проведено²⁸ исследование состава дистиллята продуктов термораспада целлюлозы, в результате которого установлено образование, наряду с левоглюкозаном, β -1,6-ангидроглюкофуранозы в количестве 3—4%. В продуктах термораспада глюкозы также установлено²⁹ наличие β -1,6-ангидроглюкофуранозы в количестве 8%; кроме того, было найдено 2—3% фенолов. Специальные эксперименты, предпринятые для установления присутствия в продуктах термораспада целлюлозы 1,4-ангидроглюкопиранозы, а в продуктах термолиза триметилцеллюлозы — 2,3,6-триметил-1,4-ангидротриметилглюкопиранозы, не привели к обнаружению этих соединений. По мнению Шоу (выраженному им в частном сообщении), образование 1,4-ангидроглюкопиранозы и ее триметилпроизводных невозможно по стерическим причинам.

Таким образом, было установлено, что основным продуктом термораспада целлюлозы в определенных условиях является левоглюкозан. Однако, полученные результаты, а также данные по идентификации летучих продуктов были недостаточны для суждения о механизме распада полимерной молекулы целлюлозы. Поэтому в дальнейшем изучались превращения самой целлюлозной молекулы в результате теплового воздействия с одновременным изучением продуктов дистилляции. Основное внимание было обращено на изменение следующих характеристик: 1) количества химически неизмененных элементарных звеньев целлюлозы; 2) степени полимеризации; 3) содержания функциональных групп ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ и COOH); 4) физической структуры термообработанных образцов; 5) выхода левоглюкозана, 6) скорости процесса (и ее возможного уменьшения).

Сравнительное изучение термического распада хлопковой и гидратцеллюлозы⁴ показало резкое различие в выходах левоглюкозана: 50% из хлопковой и 3—4% из гидратцеллюлозы. Первоначально предполагалось, что причина этого кроется в различии физической структуры

целлюлоз, однако дальнейшие исследования⁵ продемонстрировали влияние количества и состава зольных элементов, присутствующих в целлюлозе, на направление процесса распада, и, следовательно, на выход продуктов. После удаления золы из обоих образцов до величин $<0,002\%$ выход мономера при термическом распаде составил 73% от разложившейся целлюлозы для обеих модификаций⁵.

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что гидроксилсодержащий полимер — целлюлоза — способен к термической де-

ТАБЛИЦА 3

Характеристика процесса термораспада хлопковой целлюлозы
(содержание золы 0,05%)*

| N, % | W, % | n | M, % | Содержание | |
|------|------|----------|------|------------|------|
| | | | | C, % | H, % |
| 0 | — | 2000—700 | 99,4 | 44,4 | 6,17 |
| 2 | 5 | 400 | 99,4 | 44,4 | 6,17 |
| 3 | 10 | 200 | 87,0 | 44,4 | 6,17 |
| 10 | 40 | 200 | 80,4 | 44,9 | 6,17 |
| 36 | 50 | 200 | 80,4 | 45,0 | 6,2 |
| 64 | 45 | 200 | 52,7 | 51,5 | 5,5 |
| 86 | 40 | 200 | 7,7 | 67,5 | 4,7 |

* N — степень разложения целлюлозы в % от исходного количества, W — выход левоглюкозана в % от разложившейся целлюлозы; n — степень полимеризации, M — содержание химически неизмененных элементарных звеньев целлюлозы.

полимеризации по глюкозидным связям⁵, и подойти к изучению механизма этого процесса (исключив влияние катионов солей). Роль катионов солей специально рассмотрена в работах^{5, 30, 31}.

В табл. 3 представлены данные о количестве неизменных целлюлозных звеньев в образцах, подвергнутых термообработке в течение различного времени. Обращает на себя внимание тот факт, что из целлюлозы, содержащей 99,4% химически неизмененных элементарных звеньев на начальных стадиях распада, левоглюкозан образуется с низким выходом (5—10% от разложившейся целлюлозы). Химически неизмененные элементарные звенья сохраняются в целлюлозе на протяжении всего процесса распада на достаточно высоком уровне. Только при $\sim 90\%$ разложении количество неизмененных звеньев сокращается до $\sim 8\%$ ^{4, 5}.

Результаты исследования изменения n целлюлозы во времени^{4, 6} представлены в табл. 3 и на рис. 4, 5. Как видно из рис. 4, 5, распад начинается с резкого уменьшения n при потере веса 5% для хлопковой и 20—30% для гидратцеллюлозы. В дальнейшем степень полимеризации остается постоянной до 80% разложения. При этом установлены предельные значения $n=200—300$ для хлопковой и 30—50 для гидратцеллюлозы⁵. Эти предельные значения n находятся в согласии с предельными значениями, полученными при гетерогенном гидролизе целлюлозы. Из приведенных данных следует, что первая стадия процесса характеризуется низким выходом левоглюкозана и резким уменьшением n. Для второй стадии характерны высокий выход левоглюкозана и постоянная величина n.

Полученные результаты можно интерпретировать, исходя из периодичности построения молекулы целлюлозы из участков различной структуры. На первой стадии термораспада целлюлозы происходит разрыв

цепных молекул с накоплением фрагментов с n порядка 200—300 для хлопковой и 30—50 для гидратцеллюлозы. На этой стадии преимущественно идет процесс дегидратации с последующим глубоким распадом элементарного звена, приводящим к образованию летучих продуктов (выход левоглюкозана всего 5—10%), см. рис. 4, 5. На второй стадии после достижения постоянного значения n выход левоглюкозана достигает максимальной величины, термораспад протекает, как процесс последовательного химического превращения звеньев фрагмента молекулы.

Рис. 4. Изменение степени полимеризации целлюлозы n (1—3) процента разложившейся целлюлозы N (4) и выхода левоглюкозана W (5— $n=2800$; 6— $n=700$ получено в результате частичного гидролиза) при термораспаде целлюлозы в зависимости от времени нагревания; начальные значения n таковы: 1—2800, 2—1500, 3—700

Рис. 5. Изменение степени полимеризации n хлопковой целлюлозы (1) и гидратцеллюлозы (2); зависимость выхода левоглюкозана W от степени разложения N хлопковой целлюлозы (3) и гидратцеллюлозы (4) при содержании золы $<0,002\%$

Рис. 6. Зависимость от времени: 1 — количества разложившейся целлюлозы N ; 2 — выхода левоглюкозана W ; 3, 4, 5 — сорбционной способности образцов x/m (x — количество влаги; m — вес образца) в процессе термообработки; относительная упругость пара p_1/p_0 равна: 3 — 90; 4 — 80, 5 — 60%

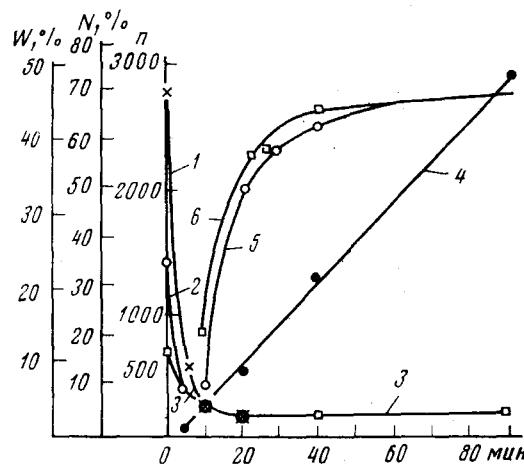


Рис. 4

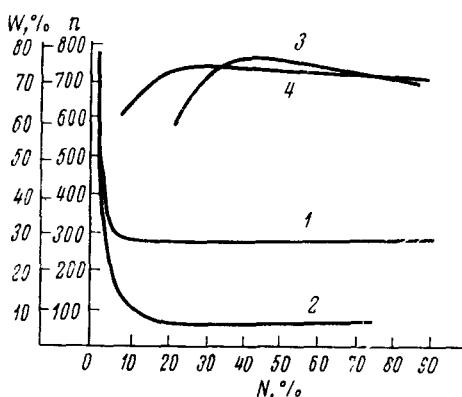


Рис. 5

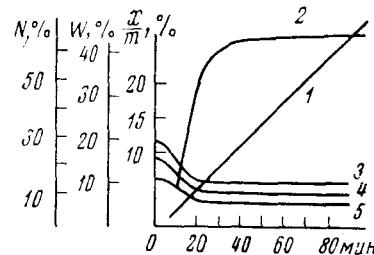


Рис. 6

лы целлюлозы, сопровождающийся отрывом элементарного звена, которое в результате внутренней изомеризации превращается в левоглюкозан. Значение $n=200$ сохраняется при степени распада целлюлозы от 4 до 70—80% (табл. 3) и остается неизменным в течение 80 мин при 300° в вакууме.

В этой связи интересно остановиться на данных, полученных при исследовании методом изотерм сорбции паров воды ³² физической структуры хлопковой целлюлозы в процессе термообработки (рис. 6). Видно,

что резкое падение степени полимеризации целлюлозы до предельных значений (характеризующееся резким возрастанием выхода левоглюкозана), происходит одновременно с падением сорбционной способности целлюлозы в течение нескольких первых минут термообработки. В дальнейшем сорбционная способность, а также выход левоглюкозана остаются постоянными. Эти факты указывают на то, что распад целлюлозной цепи на первой стадии протекает преимущественно по аморфным областям.

Для характеристики двухстадийного процесса распада целлюлозы до предельных значений n было важно проследить изменение содержания функциональных групп в зависимости от времени термообработки при условии максимального пассивирования окислительных процессов (вакуум 10^{-5} мм рт. ст.)⁴.

В табл. 4 представлено изменение содержания функциональных групп целлюлозы в зависимости от степени ее разложения. Из приведенных данных видно, что резкое изменение n на первой стадии распада не связано с изменением содержания ее функциональных групп. Увеличение количества карбоксильных и карбонильных групп имеет место и при постоянной степени полимеризации, на второй стадии термораспада. Следовательно, они не являются слабыми местами молекулы целлюлозы вплоть до предельных значений n .

Затем было проведено исследование скорости процесса распада и возможности его замедления. Скорости процесса изучали⁵ с помощью пружинных весов Мак-Бена, специально оборудованных для проведения процесса распада при температурах 300—400°. Кривая на рис. 7 характеризует скорость распада хлопковой целлюлозы, а кривая на рис. 8 — гидратцеллюлозы при содержании золы $<0,002\%$. При таком содержании зольных элементов термический распад обеих целлюлоз характеризуется аналогичным ходом кривых с максимумом в тех же пределах разложения. Распад проходит со значительными скоростями; максимальные скорости распада составляют 2% в минуту от разложившейся целлюлозы для хлопковой и 3% в минуту для гидратцеллюлозы.

ТАБЛИЦА 4

Изменение содержания карбоксильных и карбонильных групп в процессе термического распада хлопковой целлюлозы⁴

| N, % | Содержание групп, % | | n | N, % | Содержание групп, % | | n |
|------|---------------------|--------------|-----|------|---------------------|--------------|-----|
| | карбоксильных | карбонильных | | | карбоксильных | карбонильных | |
| 0 | 0,02 | 0,26 | 800 | 3 | 0,05 | 0,80 | 200 |
| 1 | 0,02 | 0,35 | 400 | 7 | 0,10 | 0,78 | 200 |
| 2 | 0,03 | 0,75 | 200 | 30 | 0,32 | 0,87 | 200 |

люлозы. Рисунок 9 иллюстрирует возможность замедления процесса термического распада целлюлозы, причем замедление термораспада сопровождается усилением побочных процессов глубокого разложения⁸.

Следует обратить внимание на то, что у гидратцеллюлозы $n=30-50$ по сравнению с 200—300 у хлопковой, а скорость распада гидратцеллюлозы в 1,5 раза выше, чем хлопковой. Это свидетельствует о роли абсолютного количества конечных звеньев в процессе термораспада. Воз действию тепла равнодоступны все участки молекулы полимера как в хлопковой, так и в гидратцеллюлозе, поэтому наблюдаемые различия количеств целлюлозы, разлагаемых на первой стадии распада, предель-

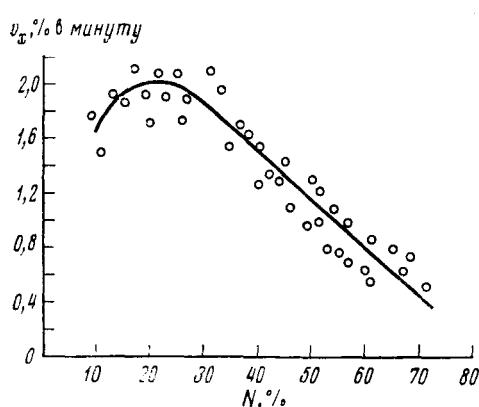


Рис. 7

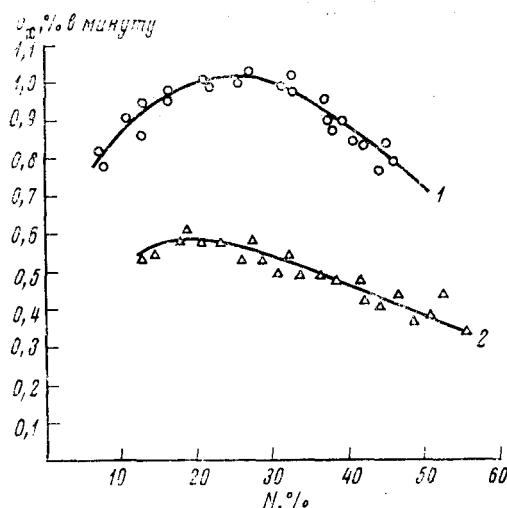


Рис. 9

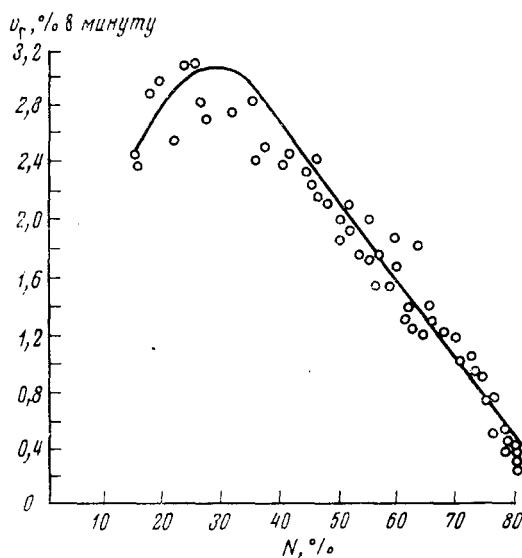
Рис. 7. Скорость термического распада хлопковой целлюлозы v_x (содержание золы $< 0,002\%$)Рис. 8. Скорость термического распада гидратцеллюлозы v_g (содержание золы $< 0,002\%$)Рис. 9. Скорости термического распада v_x хлопковой целлюлозы (1) и хлопковой целлюлозы в присутствии ингибитора (2)

Рис. 8

ных значений степени полимеризации, и, как следствие этого, скоростей процесса определяются неоднородностью строения самих макромолекул целлюлоз и различным соотношением в них аморфных и кристаллических областей. Процесс образования левоглюкозана, как главное направление термораспада, происходит на второй стадии распада (при постоянстве степени полимеризации) после удаления аморфных областей целлюлозы.

Большие скорости процесса при высоком выходе левоглюкозана, сохранение постоянной степени полимеризации целлюлозы на протяжении всего распада после резкого начального падения до предельной ве-

личины, а также возможность замедления процесса радикальными ингибиторами позволяют рассматривать процесс термической деполимеризации целлюлозы как радикально-цепной процесс, который, возникнув в какой-либо из активированных областей макромолекул целлюлозы, приводит к полному ее распаду с отщеплением одной молекулы ангидрида глюкозы за другой от инициированного конца цепи. Было сделано предположение^{5, 7}, что возникновение активного центра в эле-

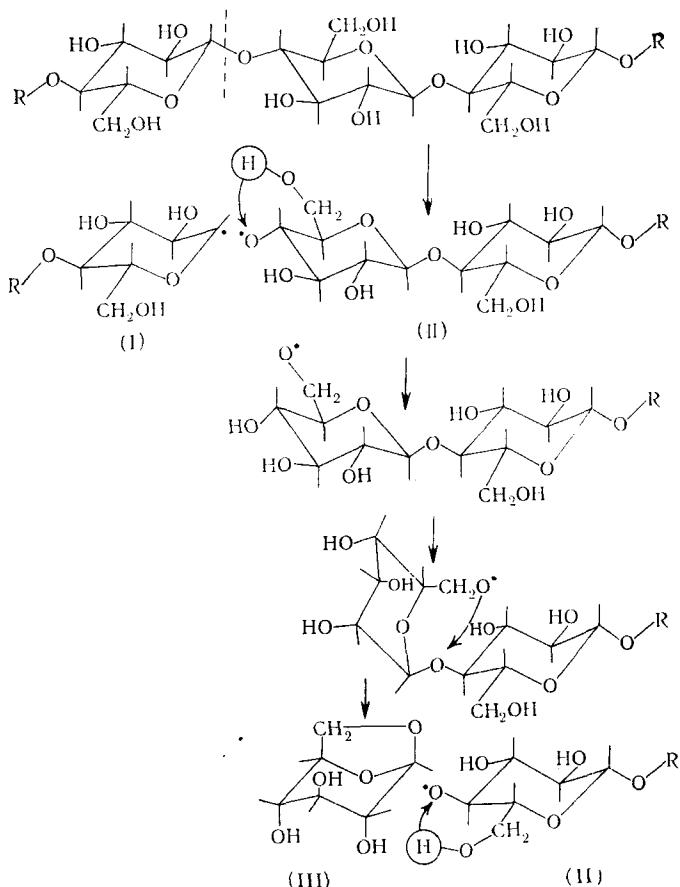


Рис. 10. Схема деполимеризации целлюлозы по радикально-цепному механизму; I и II — радикалы

ментарном звене создает условия ослабления ближайшей к глюкозному звену глюкозидной связи, а ее разрыв приводит к возникновению нового активного центра (схема на рис. 10). Изменение конформации элементарного звена обеспечивает возможность изомеризационного превращения, которое приводит в результате к образованию молекул ангидрида глюкозы — левоглюкозана.

В развитие рассмотренных исследований, Кислицын с сотр.³³⁻³⁶ исследовали механизм термического распада целлюлозы. Авторы уделили особое внимание подбору ингибитора, пригодного для условий термо-распада целлюлозы. Таким ингибитором оказался известный ингибитор свободно-радикальных реакций ди- β -нафтилендиамин. При концентрации ингибитора 4,5 мол.% выход левоглюкозана составляет 4,9% от цел-

люлозы вместо 36,4 % в контрольном опыте (см. табл. 5). Особый интерес представляет обоснование перехода элементарного звена целлюлозы от конформации $C-1$ к $1-C$ ³⁴. Кислицын отмечает, что сам факт образования при термолизе левоглюкозана, находящегося в конформации $1-C$, убедительно свидетельствует о происходящих изменениях. Энергетические барьеры переходов невелики и легко преодолеваются уже в результате теплового движения. Экспериментально найденная разность

ТАБЛИЦА 5
Зависимость выхода левоглюкозана при пиролизе целлюлозы от наличия ингибитора³⁵

| Ингибитор | Концентрация ингибитора, мол. % | Выход левоглюкозана, % |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Контрольный опыт | 0,00 | $34 \pm 3,0$ |
| Ди- β -нафтилфенилendiамин | 0,90 | $26,0 \pm 2,0$ |
| Ди- β -нафтилфенилendiамин | 2,25 | $17,4 \pm 3,0$ |
| Ди- β -нафтилфенилendiамин | 4,50 | $4,4 \pm 2,0$ |

энергий между конформациями кресла и ванны для циклогексана составляет всего $5,3 \pm 0,3$ ккал^{35, 36}. Основной вопрос заключается в том, разместится ли в ограниченном пространстве кристаллита между цепями целлюлозы, концевое звено после перехода его в конформацию $1-C$. Расстояние между плоскостями расположения цепей в кристаллической зоне составляет $3,95 \text{ \AA}$ ³⁴. Расчеты и измерения на модели показывают, что конечное звено после перехода в конформацию $1-C$ выступит над плоскостью расположения цепи примерно на $2,5 \text{ \AA}$. До соседней плоскости остается свободное пространство высотой более 1 \AA . Поэтому конформационные изменения могут проходить без пространственных ограничений.

в. *Обсуждение механизма разрыва глюкозидной связи в целлюлозе при термораспаде*

В работе¹² на основании результатов проведенных в последние годы исследований по термораспаду целлюлозы отрицается гомолитический механизм разрыва глюкозидной связи. Полагают, что разрыв глюкозидной связи протекает в результате внутримолекулярных перегруппировок, т. е. трансглюкозидирования любой свободной гидроксильной группы с последующим образованием левоглюкозана. Этот механизм базируется, главным образом на данных, полученных в экспериментах на модельных соединениях¹⁵⁻¹⁸, а также на результатах термографических исследований и идентификации продуктов термораспада целлюлозы. Весьма важно, что на модельных соединениях с различной степенью замещения гидроксильных групп авторы убедительно показали роль свободных гидроксильных групп при разрыве глюкозидной связи в результате воздействия тепла. Полученные результаты служат хорошей иллюстрацией того, что при условии защиты гидроксильных групп практически меняется направление процесса.

Кроме того, эти результаты позволяют объяснить различные направления процесса термораспада целлюлозы в аморфных и кристаллических областях^{6, 32}, где изменение направления процесса зависит от блокировки гидроксильных групп водородными связями.

Таким образом, в случае моносахаридов и, по-видимому, дисахаридов, в которых отсутствуют водородные связи, может доминировать процесс внутримолекулярной перегруппировки, и разрыв глюкозидной связи может протекать по представленному на рис. 2 механизму. Эти выводы находятся в соответствии с выдвинутым в работе⁶ предположением о двухстадийности термораспада целлюлозы. На первой стадии, т. е. в аморфных областях, идут процессы дегидратации, и возможно, что небольшое количество левоглюкозана (5—10% от разложившейся целлюлозы) может образоваться в результате трансглюкозидирования по углеродному атому в положении 6^{5, 6, 32}. Как было показано, на этой стадии идет уменьшение молекулярного веса до предельных значений степени полимеризации. При допущении равноценности участия любого гидроксила в процессе распада по механизму, трансглюкозидирования, следовало бы ожидать непрерывного уменьшения молекулярного веса целлюлозы, что практически не наблюдается. Вторая характерная особенность, установленная в работе⁵, заключается в увеличивающейся скорости процесса, проходящей через максимум. При равнодоступности гидроксильных групп (см. рис. 2) нет оснований ожидать максимума скорости процесса при внутримолекулярных перегруппировках. Весьма принципиальным доказательством гомолитического процесса является и возможность замедления процесса распада^{8, 34, 35}, что не может быть осуществлено в случае гетеролитического процесса.

Представленный на рис. 2 механизм опирается на весьма интересные данные¹⁷ по термораспаду фенилглюкозидов и их производных. Авторы работы¹² представляют элементарные звенья целлюлозы в отрыве от реального полимера и существующих межмолекулярных взаимодействий, и предлагают механизм образования левоглюкозана по аналогии с реакциями, протекающими в моносахарах. Однако перенос механизма разрыва глюкозидной связи в мономерных соединениях на полимер целлюлозу, при наличии надмолекулярной структуры, неоднородности ее физического строения, наличии водородных связей, блокирующих гидроксили в кристаллических областях, мало обоснован. Отсутствие радикалов при термическом распаде соответствующих модельных соединений ангидриосахаров¹² не может служить доказательством их отсутствия при разрыве глюкозидной связи в целлюлозе. Вследствие ее полимерной природы распад целлюлозы может протекать по механизму, отличному от механизма деградации дисахарида.

Как отмечалось выше, в одинаковых условиях термораспада выход левоглюкозана из целлюлозы и целлобиозы составлял соответственно 50% и 4%²⁸. Такое различие в поведении димера и полимера было объяснено влиянием надмолекулярной структуры полимера (имеются в виду водородные связи и другие межмолекулярные взаимодействия). Широко известно влияние водородных связей на реакционную способность гидроксильных групп в реакциях окисления, этерификации и др.

Предложенный механизм основывается также на результатах идентификации продуктов, получаемых при термораспаде. Используя современные методы (хроматографию, масс-спектрометрию и др.) Шафизаде и сотр. обнаружили в дистилляте, помимо 1,6-ангидро- β -d-глюкопиранозы, 1,6-ангидро- β -d-глюкофуранозу, что было показано ранее авторами^{28, 37}. Впервые установлено наличие в дистилляте 3-дезокси-d-эритро-гексулозы; последняя, по мнению авторов, может образоваться из глюкозы (см. рис. 2).

Несколько ранее³⁸, также используя метод газожидкостной хроматографии, в продуктах пиролиза целлюлозы при 375° обнаружили

37 различных летучих продуктов, среди которых было установлено наличие кислот (молочная, уксусная, муравьиная), альдегидов, кетонов, воды, CO и CO₂. Однако данные о составе продуктов дистилляции не могут служить основанием для заключения о механизме деполимеризации целлюлозы и об элементарных актах образования левоглюкозана. В то же время следует отметить совершенно справедливое замечание Шафизаде и Фью¹², что данные ЭПР-спектроскопии о присутствии в реакционной среде свободных радикалов, которые, по мнению ряда исследователей^{10, 11}, подтверждают гомолитический механизм разрыва глюкозидных связей при термораспаде целлюлозы, не могут служить прямым доказательством механизма разрыва связи, поскольку одновременно с термической деполимеризацией могут протекать реакции глубокого распада по радикальному механизму.

Результаты всесторонних исследований сложного пиролитического процесса, протекающего при термораспаде целлюлозы, позволили сделать вывод в пользу радикально-цепного механизма процесса термической деполимеризации целлюлозы.

III. ОБ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТАХ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОРАСПАДА

Предположения об элементарных актах термической деполимеризации целлюлозы с образованием левоглюкозана пока невозможно подтвердить экспериментально. Обычно используемые методы меченых атомов и дейтерообмена неприменимы для целлюлозы, так как до настоящего времени отсутствуют методы введения меченого водорода или кислорода в ее молекулу. Было предложено несколько возможных схем элементарных реакций, которые рассматриваются ниже.

Шафизаде с сотр., полагающие, что разрыв 1,4-полимерной (глюкозидной) связи в целлюлозе происходит в результате межмолекулярного трансглюкозидирования, считают, что эта реакция дает новые концевые группы с неблокированными гидроксильными группами при C(4), которые, в свою очередь, могут принимать участие в дальнейшем трансглюкозидировании в продолжении процесса пиролиза. Таким образом, левоглюкозан может образовываться непосредственно из целлюлозы или через промежуточное образование 1,2- или 1,4-ангидроглюкопиранозы (рис. 2). Образование 1,6-ангидрофуранозы (выход 3—4%) в дополнение к основному продукту — 1,6-ангидроглюкопиранозе (выход 36%) рассматривается указанными выше авторами как прямое доказательство промежуточного образования 1,4-ангидроглюкопиранозы, которая может превращаться в 1,6-ангидроглюкопиранозу. Авторы полагают, что пиролитические реакции могут протекать различными путями. 1,4-Реакция не исключает прямого участия OH-групп при C(6). Совсем не исключается образование 1,2-ангидроглюкопиранозы. Правда, отмечается, что при метилировании OH-группы при C(2) термораспад протекает с образованием левоглюкозана, как и в контрольном опыте без защиты гидроксила у углеродного атома в положении 2³⁹. Образование промежуточного соединения — 1,4-ангидроглюкопиранозы — мы считаем мало вероятным. Это подтверждается тем, что попытки обнаружить 1,4-ангидроглюкопиранозу в дистилляте продуктов термораспада целлюлозы оказались безуспешными. Специально поставленные исследования по изучению состава продуктов термолиза 2,3,6-триметилцеллюлозы также показали отсутствие 1,4-ангидро-2,3,6-триметилглюкозы, как глав-

ного продукта термолиза. Раннее сообщение⁴⁰ о наличии 2,3,6- trimетилглюкозана в подвергнутых гидролизу продуктах термораспада триметилцеллюлозы, совершенно очевидно, не является доказательством присутствия 1,4-ангидроглюкопиранозы. Указанное выше сообщение⁴⁰ вызвало возражение со стороны Шоу, который сообщил, что 1,4-ангидроглюкопираноза, согласно теоретическим расчетам, не может образовываться ни как промежуточное соединение, ни в качестве конечного продукта. Таким образом, согласно механизму трансглюкозидирования, левоглюкозан, видимо, может образовываться только непосредственно через OH-группу при C(6), путем переноса водорода к глюкозидному кислороду, и лишь из аморфных участков целлюлозы, в которых гидроксильные группы фактически не блокированы водородными связями.

Гардинер³⁷ и Мадорский⁴¹, поддерживая гипотезу о разрыве глюкозидной связи по гетеролитическому механизму, предполагают образование конечных единиц со структурой левоглюкозана через 1—2 этилен-оксидный цикл, образующийся с одновременным отрывом части целлюлозной молекулы. Однако этот механизм не согласуется с рассмотренными выше закономерностями процесса деполимеризации, характеризующими его как радикально-цепной. Кильцер и Брайдо⁴² полагают, что термораспад целлюлозы протекает, как цепной процесс, причем первоначально образуется активный анион кислорода в конечной глюкозидной единице. Глюкозидный атом кислорода при C(1) замещается атомом кислорода при C(4) того же звена по реакции типа S_N2 . При этом в качестве промежуточного продукта образуется 1,4-ангидроглюкопираноза, которая затем превращается в левоглюкозан или в 1,6-глюкофуранозу, а активный центр аниона переходит на следующее звено цепи. Однако этот переход невозможен по стерическим соображениям, так как атака C(1) должна осуществляться со стороны, противоположной расположению первичной гидроксильной группы³⁵. Кроме того, образование левоглюкозана через промежуточное соединение — 1,4-ангидроглюкопиранозу, как показано выше, нельзя считать доказанным.

Исследователи, которые поддерживают гипотезу о гомолитическом механизме разрыва глюкозидной связи, предлагают несколько схем возможных путей образования левоглюкозана, которые, однако, можно свести к двум основным вариантам. После разрыва полимерной связи 1,4 происходит образование ненасыщенной связи у первого углеродного атома (радикал I) и у атома кислорода четвертого углеродного атома (радикал II) (рис. 10). При этом радикал (I), образовавшийся у C(1), влияет на устойчивость глюкозидной связи 1, 4 следующего звена и вызывает ее разрыв, за ~~тем~~ следует перемещение атома водорода от гидроксила у шестого углеродного атома к четвертому с одновременным образованием 1,6-ангидроцикла⁷. Образование аллоксильного радикала (II) у четвертого атома углерода элементарного звена приводит к внутримолекулярному отрыву атома водорода от гидроксильной группы у C(6) и возникновению нового аллоксирадикала^{36, 38}. Затем происходит атака и разрыв аллоксирадикалом глюкозидной связи, ведущей к следующему звену, передача свободнорадикального центра на следующее звено и одновременно образование левоглюкозана.

Описанный процесс последовательных элементарных актов образования левоглюкозана представлен на рис. 10. Во время одного из этих превращений протекает переход конформации C—1 в 1—C. Здесь уместно напомнить, что образование ненасыщенной связи (радикала) в ацеталах служит предпосылкой конформационных изменений молекулы. Рассматривая целлюлозу как полиацеталь, можно ожидать аналогичного эффекта.

Кислицын³⁴⁻³⁶ подробно рассмотрел вопрос о механизме разрыва глюкозидной связи, и на основе своих экспериментальных результатов и анализа литературных данных поддерживает предложенную схему. Однако его предположение, что из двух макрорадикалов термической деполимеризации с образованием левоглюкозана подвергается лишь один — аллоксильный радикал (II), а радикал (I) подвергается глубокому распаду или стабилизируется, вызывает сомнение, поскольку в этом случае выход левоглюкозана не превышал бы 50%. В то же время экспериментально показана возможность получения до 73% левоглюкозана. В работах ряда исследователей^{37, 41, 42, 44} приведены аналогичные схемы разрыва глюкозидной связи, лишь незначительно отличающиеся от рассмотренных выше.

IV. ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА РАЗРЫВ С — С СВЯЗИ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В обзоре² отмечалось влияние неорганических примесей на выход левоглюкозана при термораспаде целлюлозы. В ряде работ^{41, 45, 46} указывалось на уменьшение выхода левоглюкозана при введении неорганических солей в целлюлозу, однако эти исследования не носили систематического характера. В связи с этим в настоящем обзоре представля-

ТАБЛИЦА 6

Зависимость выхода левоглюкозана (W_L) и выхода продуктов глубокого распада (W_p) хлопковой целлюлозы от содержания соли P_c (R — ионный радиус; P_k — содержание катионов; m — число г-атомов катиона на г-молекулу целлюлозы)

| № опыта | Соль | P_c , % | P_k , г-ат | m | R , Å | W_L^* , % | W_p , % * |
|---------|--------------------------------------|-----------|---------------------|------|---------|-------------|-------------|
| 1 | Не добавлялась | 0,03 | — | — | — | 48 | 52 |
| 2 | CsCl | 0,87 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 1,65 | 0 | 100 |
| 3 | KCl | 0,30 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,2 | 1,33 | 1—2 | 98—99 |
| 4 | NaCl | 0,30 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 0,98 | 1—2 | 98—98 |
| 5 | NaCNS | 0,42 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 0,98 | 1—2 | 98—89 |
| 6 | LiCl | 0,30 | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | 2,0 | 0,78 | 6,0 | 94 |
| 7 | BaCl_2 | 1,07 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 1,43 | 9,0 | 91 |
| 8 | CaCl_2 | 0,77 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 1,06 | 15,0 | 85 |
| 9 | ZnCl_2 | 0,66 | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 0,83 | 39,0 | 61 |
| 10 | Cs_2SO_4 | 0,93 | $4,7 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 1,65 | 4,0 | 96 |
| 11 | Na_2SO_4 | 0,30 | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 1,3 | 0,98 | 12,0 | 88 |
| 12 | FeSO_4 | 0,74 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 1,4 | 0,83 | 22,0 | 78 |
| 13 | ZnSO_4 | 0,78 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 1,4 | 0,83 | 16,0 | 84 |
| 14 | NaCl | 0,04 | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,2 | 0,98 | 10,0 | 90 |
| 15 | NaCl | 0,30 | $4,6 \cdot 10^{-5}$ | 1,5 | 0,98 | 1,2 | 98—99 |
| 16 | Na_2SO_4 | 0,05 | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,2 | 0,98 | 22,0 | 78 |
| 17 | Na_2SO_4 | 0,10 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,4 | 0,98 | 19,0 | 81 |
| 18 | Na_2SO_4 | 0,30 | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 1,3 | 0,98 | 12,0 | 88 |
| 19 | Na_2SO_4 | 3,00 | $3,7 \cdot 10^{-3}$ | 13,4 | 0,98 | 12,0 | 88 |
| 20 | ZnSO_4 | 0,30 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 0,83 | 27,0 | 73 |
| 21 | ZnSO_4 | 0,78 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 1,4 | 0,98 | 16,0 | 84 |
| 22 | $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ | 0,10 | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,1 | 0,52 | 43,0 | 57 |
| 23 | $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ | 2,60 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 3,4 | 0,52 | 19,0 | 81 |

* Средние данные из нескольких параллельных опытов.

ется целесообразным рассмотреть вопрос о влиянии неорганических компонентов на разрыв C—C связи и направление процесса при термораспаде целлюлозы.

После сообщения Пикте и Саразина¹ (1918 г.) длительное время не удавалось получить высокий выход левоглюкозана, что, по-видимому, объяснялось недостатком сведений о влиянии неорганических компонентов на механизм процесса термораспада целлюлозы и, как следствие этого на выход левоглюкозана. Наблюдавшееся резкое различие в выходах левоглюкозана из хлопковой целлюлозы с содержанием золы 0,07% и гидратцеллюлозы с содержанием золы 0,25% позволили авторам^{4, 5} предположить, что направление термического распада целлюлозы влияет не только количество, но и состав зольных элементов, содержащихся в ней. Это предположение подтвердили результаты спектрального анализа образцов золы, выделенных из хлопковой и гидратцеллюлозы, которые показали, что натриевые соли резко изменяют направление термического распада гидратцеллюлозы. В присутствии солей натрия в количестве 0,1—0,02% от целлюлозы (в пересчете на катион натрия) ее распад протекает до продуктов глубокого разложения по C—C связям; если катиона натрия менее 0,007%, становится возможным распад целлюлозы до левоглюкозана. Далее теми же авторами были проведены систематические исследования на хлопковой и гидратцеллюлозе с содержанием золы 0,2; 0,05 и меньше 0,002%.

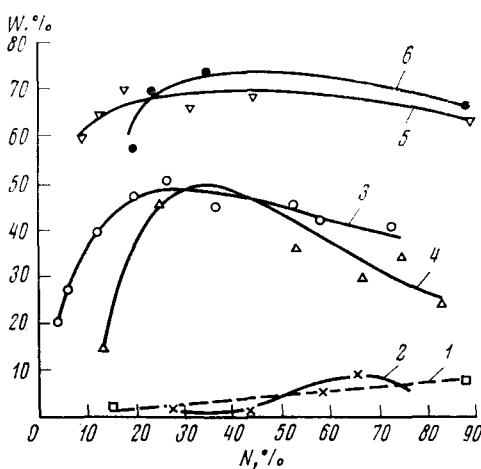
Рис. 11. Выход левоглюкозана W при термическом распаде хлопковой целлюлозы (кривые 1, 3, 5) и гидратцеллюлозы (кривые 2, 4, 6) с содержанием золы: кривые 1, 2 — 0,20; 3, 4 — 0,05—0,09; 5, 6 — меньше 0,002%

Данные, представленные на рис. 11, показывают, что термический распад целлюлозы с преимущественным образованием левоглюкозана становится возможным для обеих ее структурных модификаций при содержании золы 0,09% и протекает наиболее полно при содержании золы менее 0,002%.

Основные результаты исследования^{30—31} роли катионов и анионов солей суммированы в табл. 6. Видно, что средний выход левоглюкозана из исходной целлюлозы, содержащей, по данным спектрального анализа, 0,03% золы и 0,0003% Na^+ составляет 48%, а остальные 52% — продукты глубокого распада целлюлозы. Введение хлоридов одновалентных металлов (CsCl , NaCl , KCl), а также NaCNS приводит к резкому снижению выхода левоглюкозана (до 0—1%) и к увеличению количества продуктов глубокого распада почти до 100% (опыты 2—5).

Далее авторы³⁰ провели сопоставление влияния неорганических солей на термораспад целлюлозы с физическими свойствами катиона и аниона соли.

Авторы попытались установить, имеется ли непосредственная зависимость процесса термораспада от стехиометрических соотношений ка-



тиона соли и OH-групп целлюлозы, или этот процесс является катализитическим.

Расчет зависимости числа OH-групп, приходящихся на один атом катиона, для крайних значений содержаний соли в целлюлозе показал, что одному атому катиона при содержании соли в целлюлозе 0,05% соответствует 2780 OH-групп, а при содержании соли 3% — 46,4 OH-групп.

Следовательно, в процессе распада целлюлозы, содержащей соли, лишь небольшая часть OH-групп может непосредственно контактировать с катионом соли; свободные от катиона звенья должны были бы распадаться с образованием левоглюкозана, что в действительности не происходит. Поэтому авторы предположили, что влияние соли имеет катализитический характер. Кроме того, авторы рассчитали³⁰ соотношения удельных поверхностей соли и целлюлозы, показав, что поверхность целлюлозы, занимаемая солью, составляет лишь несколько сотых (0,02) от величины всей поверхности целлюлозы³⁰, что подтверждает предположение о катализитическом характере действия неорганических солей на термораспад целлюлозы.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно было сделать следующие выводы. Неорганические соли, содержащиеся или введенные в целлюлозу, способствуют разрыву молекулы целлюлозы при термическом воздействии на нее по С—С связям с образованием продуктов глубокого распада. На направление термического распада целлюлозы оказывает влияние природа катиона и аниона.

V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Результаты исследования процесса направленного термического распада целлюлозы свидетельствуют^{4-8, 26} о низком выходе левоглюкозана на первой стадии распада для двух модификаций целлюлозы, т. е. легко гидролизуемых полисахаридов и моносахаридов.

Полученные данные дали возможность разработать новый комплексный метод переработки растительного сырья (вместо применяемого в настоящее время гидролизного способа) с целью получения моноз как субстрата для выращивания дрожжей и для других целей. В гидролизной промышленности применяется единый, достаточно жесткий, режим гидролиза (высокая температура и давление) с тем, чтобы одновременно перевести в монозы как легко-, так и трудногидролизуемые полисахариды. В принятых условиях происходит разрушение моноз, что приводит к потере 30—40% углеводных компонентов растительного сырья.

В настоящее время нет промышленных методов комплексной переработки растительных материалов, которые, органически сочетая гидролитические и пиролитические процессы, позволили бы использовать последовательное превращение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина растительных тканей в ценные химические продукты. Изучение процесса термического распада целлюлозы в высоком вакууме с наружным обогревом^{7, 23} позволило установить закономерности, от которых зависит направление процесса, и предложить механизм термической деполимеризации целлюлозы с образованием левоглюкозана. Использование высокого вакуума было необходимо, так как упругость паров левоглюкозана невелика, поэтому удовлетворительный выход его может быть получен при осуществлении термораспада при до-

статочном разрежении; эти же условия обеспечивают максимальное пассивирование окислительных процессов.

Сопоставление данных ряда исследователей показало⁴⁷, что увеличение остаточного давления до 2—5 мм рт. ст. при проведении термораспада целлюлозы в реакторах с наружным обогревом приводит к резкому уменьшению выхода левоглюкозана. Это обстоятельство, а также трудность обеспечения равномерного нагрева больших количеств целлюлозы в вакуумированном приборе, делало этот метод малодоступным. Поэтому впервые была исследована⁴⁷ возможность осуществления направленного термораспада целлюлозы в токе перегретого водяного пара или инертных газов при пониженном давлении первоначально нагретых до температуры более низкой, чем требуется для осуществления термораспада, что позволяет: 1) независимо от величины остаточного давления вытеснить воздух из реактора и тем самым предотвратить окислительные процессы; 2) осуществить непосредственно контакт теплоносителя с любым количеством материала, вследствие чего нагрев его будет равномерным; 3) использовать теплоноситель для ускорения эвакуации продуктов термораспада из зоны высоких температур реактора. Затем этот метод был успешно использован в камеральном и полузаводском масштабе.

Исследования, проведенные коллективом авторов^{48—50}, позволили создать основы новой технологии комплексной переработки растительных материалов, по которой гидролитические процессы используются только для превращения легко гидролизуемых полисахаридов в монозы или фурфурол, а трудногидролизуемые полисахариды и лигнин превращаются в ряд ценных продуктов путем термораспада целлюлозы и лигнина в одном технологическом цикле. При комплексном методе переработки растительного сырья суммарный выход продуктов достигает 78% вместо 30—40% в гидролизной современной промышленности. Результаты работы экспонированы на выставке ВДНХ «Наука, 1967» и на международной выставке «Химия, 70».

Таким образом, сочетание гидролитического и термического процессов позволяет создать комплексный метод переработки растительного сырья с более эффективным использованием его компонентов, а также получать продукты, которые успешно могут быть использованы в различных областях народного хозяйства. По этому методу в одном технологическом цикле происходит распад целлюлозы до мономера (левоглюкозана) и термолиз лигнина. Остается углеродистый остаток в количестве 10—15%.

Образующиеся при комплексном методе переработки растительного сырья фурфурол и моноза используются по существующим направлениям. Смола вакуумтермолиза (водонерастворимая часть) может быть использована для изготовления дубильных веществ, для литейного кре-пителя и т. д. Углеродистый остаток (карбост) испытан в качестве заменителя дефицитных материалов — мегрозина, древесной муки, ламповой сажи.

Поскольку левоглюкозан мог впервые стать товарным продуктом, а опыт по его применению как за рубежом, так и в СССР отсутствовал, было проведено исследование по выбору перспективных направлений использования левоглюкозана и его производных, по разработке методов синтеза некоторых из них.

Исследование по применению левоглюкозана является предметом отдельного сообщения. Ниже указаны лишь некоторые возможности. Левоглюкозан может найти применение в качестве мономера для синтеза полимера декстрана^{51—52}. Сополимеры метакрилового эфира лево-

глюкозана предполагается использовать в медицине для создания искусственных мембран с углеводными остатками⁵³.

Левоглюкозан можно использовать для получения пигментов в производстве дневных флуоресцентных красок и эмалей⁵⁴. Химически чистый левоглюкозан может быть применен как заменитель фармакопейной глюкозы при таблетировании лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Picter, J. Sarasin, *Helv. chim. Acta*, **1**, 87 (1918).
2. F. Schafizaden, *Adv. carbohyd. chem.*, **23**, 419 (1968).
3. M. Gernym, J. Stanek, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **13**, 14/41, 526 (1970).
4. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., **1**, 1295 (1959).
5. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, ДАН, **135**, 1391 (1960).
6. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, ДАН, **116**, 419 (1957).
7. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская, Р. Г. Крылова, ДАН, **115**, 1122 (1957).
8. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева, Высокомол. соед., **1**, 1307 (1959).
9. W. Sandermann, A. H. Augustin, *Holz. Rohwer Taf*, **22**, 277 (1964).
10. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 179.
11. J. C. Arthur Jr., O. Hitojosa, *Textile Res.*, **36**, 385 (1966).
12. F. Schafizaden, J. L. Fu, *Carbohyd. Res.*, **29**, 122 (1973).
13. А. Н. Кислицын, Докт. диссерт., Лесотехническая академия, Ленинград, 1974.
14. F. Schafizaden, *Carbohyd. Res.*, **16**, 273 (1971).
15. F. Schafizaden, G. D. McGinnes, R. A. Sucott, H. W. Tatton, *J. Org. Chem.*, **36**, 2813 (1971).
16. F. Schafizaden, G. D. Giunis, C. W. Philpot, *Carbohyd. Res.*, **22**, 63 (1972).
17. F. Schafizaden, M. H. McShreki, R. A. Sucott, *J. Org. Chem.*, **38**, 1190 (1973).
18. F. Schafizaden, J. Z. Lai, *J. Org. Chem.*, **37**, 278 (1972).
19. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 135.
20. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959.
21. Р. Симха, Международный Симпозиум по ВМС (1957), Прага.
22. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская, ДАН, **112**, 340 (1957).
23. В. И. Иванов, О. П. Голова, А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1266.
24. О. П. Голова, А. М. Пахомов, И. И. Николаева, Там же, **1957**, 519.
25. О. П. Голова, Е. А. Андриевская, А. М. Пахомов, Н. М. Мерлис, Там же, **1957**, 389.
26. О. П. Голова, Е. А. Андриевская, А. М. Пахомов, Н. М. Мерлис, Там же, **1957**, 390.
27. J. C. Irvine, W. H. Oldham, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1744 (1921).
28. О. П. Голова, Н. М. Мерлис, З. В. Володина, *ЖОХ*, **29**, 997, 1959.
29. Н. М. Мерлис, Е. А. Андриевская, З. В. Володина, О. П. Голова, *ЖОХ*, **34**, 334 (1964).
30. О. П. Голова, Я. В. Эпштейн, Л. И. Дурынина, Высокомол. соед., **3**, 536 (1961).
31. Р. Г. Крылова, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, 1962.
32. Т. В. Готовская, О. П. Голова, Р. Г. Крылова, В. А. Каргин, *ЖФХ*, **33**, 16 (1959).
33. А. Н. Кислицын, З. М. Родионова, Труды ЦНИЛХП, вып. 20, 1969, стр. 4.
34. А. Н. Кислицын, З. М. Родионова, А. В. Гусева, Труды ЦНИЛХП, вып. 21, 1971, стр. 4.
35. А. Н. Кислицын, З. И. Родионова, В. И. Савин, А. В. Гусева, *ЖПХ*, **14**, 2518 (1971).
36. А. Н. Кислицын, Докт. диссерт., Лесохимическая ак. им. Кирова, Л. (1974).
37. D. Gardiner, *J. Chem. Soc. (C)*, **17**, 1473 (1966).
38. R. Schwenker, L. Beck, *J. Polym. Sci., C1*, 331 (1963).
39. P. C. Wollwage, P. A. Scib, *Carbohyd. Res.*, **10**, 589 (1969).
40. А. М. Пахомов, О. П. Голова, И. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 521.
41. S. Z. Madorcky, V. E. Hart, S. J. Straus, *Res. Nath. Bur. Stand.*, **56**, 343 (1956).
42. F. J. Kilzer, N. I. Broido, *Rugodynamics*, **2**, 151 (1965).
43. W. G. Parks, R. M. Esteve, M. H. Geuis, R. Guercia, A. Petraca, Сборник трудов ЦНИЛХП, вып. 20, 1969, стр. 4.
44. R. F. Schwenker, R. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 91 (1958).
45. N. C. N. Veun, *J. Textile Inst.*, **15**, 8, 414 (1924).
46. F. H. Holmes, C. J. G. Shaw, *J. Appl. Chem. (London)*, **11**, 210 (1961).
47. В. Эпштейн, О. П. Голова, Л. И. Дурынина, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1126.
48. О. П. Голова, В. Н. Сергеева, А. И. Калпиньши, Н. С. Максименко, В. Г. Папасюк, П. Н. Одинцов, Я. В. Эпштейн, автор. свид. № 115665 (1958). Бюлл. изобр., № 10, 24 (1958).

49. *О. П. Голова, Я. В. Эпштейн, Н. С. Максименко, В. И. Минакова, А. И. Калпиньш, В. Н. Сергеева, А. В. Прохоров, И. А. Алсун*, авт. свид. № 167856, Бюлл. изобр., № 2, 22 (1965).
50. *О. П. Голова, Я. В. Эпштейн, В. Н. Сергеева, А. И. Калпиньш, П. Н. Одинцов, Н. М. Максименко*, Гидролизная и лесохимическая промышленность, 7, 4 (1961).
51. *В. В. Коршак, О. П. Голова, В. А. Сергеев, Н. М. Мерлис, Р. Я. Шнеер*, Высокомол. соед., 3, 477 (1961).
52. *E. R. Ruckel, C. Schuerch*, J. Org. Chem., 31, 2233 (1966).
53. *В. А. Каргин, З. Я. Береснева, Е. П. Чернева, С. П. Валуева, О. П. Голова, К. И. Жданова*, Авт. свид., 303324. Бюлл. изобр., № 16, 93 (1971).
54. *В. К. Матвеев, Л. С. Корманов, К. В. Пазельская, Я. В. Эпштейн, Н. С. Максименко, В. И. Минакова*, Авт. свид., № 192328. Бюлл. изобр., № 5, 74 (1967).

Ин-т органической химии АН СССР,
Москва