

УДК 662.71

И.П. Дейнеко

Дейнеко Иван Павлович родился в 1944 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 150 печатных работ в области химической переработки древесного сырья.



ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПИРОЛИЗЕ*

Предложены механизмы химических превращений целлюлозы при пиролизе, протекающих как с образованием низкомолекулярных соединений, так и с появлением углерод-углеродных связей.

Ключевые слова: пиролиз, целлюлоза, древесный уголь, химические превращения.

Целлюлоза является самым распространенным органическим веществом в природе и имеет разнообразные сферы применения. Одно из важных направлений химической переработки целлюлозосодержащего сырья – пиролиз, значение продуктов которого возрастает. В частности, в последние годы вновь усилился интерес к производству древесного угля, являющегося уникальным углеродсодержащим материалом [24]. Интенсивно развивается производство углеродных волокон из целлюлозы [19]. Перспективно использование продуктов термической переработки целлюлозы – низкомолекулярных соединений, например левоглюкозана [15].

Выход, состав и свойства продуктов, получаемых термической переработкой целлюлозы, определяются характером химических превращений этого природного полимера. Высокая температура процесса и отсутствие сольватации делают возможным реализацию разнообразных маршрутов ее превращений, выяснение типов которых и вклада отдельных актов в суммарный процесс еще не завершено. Однако, поскольку понимание механизмов протекающих реакций служит основой для совершенствования технологий, нами сделана попытка обобщить и систематизировать материал, накопленный по химическим превращениям целлюлозы.

В промышленности процессы термической переработки целлюлозосодержащего сырья осуществляются, как правило, с постепенным подъемом температуры. Поэтому характер протекающих реакций определяется конкретными условиями, их механизм на разных стадиях процесса существенно различается. При подъеме температуры до 250 ... 280 °С преобладают гетеролитические реакции, движущей силой которых являются кислотно-

* Автор выражает благодарность проф. Д.А. Пономареву и доц. В.Е. Ковалеву за участие в обсуждении материалов статьи.

основные взаимодействия отдельных реакционных центров целлюлозы. Примерно с 250 °С в системе начинаются гомолитические реакции, роль которых с ростом температуры усиливается. В широкой области температур, по мере накопления двойных связей, осуществляются многоцентровые процессы (перициклические реакции). Многообразие протекающих при пиролизе реакций связано с присутствием и образованием в целлюлозе разных по реакционной способности функциональных групп, способных подвергаться различным типам превращений, которые включают реакции отщепления (элиминирования), замещения, присоединения, перегруппировки. Разнообразное сочетание перечисленных реакций, участие в реакциях разного направления образующихся первичных продуктов – вот причины очень сложного состава конечных продуктов пиролиза, который до конца еще не изучен. Все это затрудняет выяснение механизмов реакций, осуществляющихся в ходе процесса. К настоящему времени достигнуто определенное понимание характера протекания начальных стадий термопревращений. Механизмы стадий, приводящие к образованию многих конечных низкомолекулярных продуктов и формированию структуры угольного остатка, пока еще могут быть сформулированы лишь в общих чертах. Предлагаемые механизмы химических превращений целлюлозы при пиролизе в основном базируются на данных о строении образующихся продуктов. Поэтому необходимо развивать исследования по более убедительному обоснованию протекания предполагаемых реакций. Тем не менее, рассмотренная ниже конкретизация возможных направлений трансформации макромолекулы может быть полезна для более направленного поиска путей управления термическими процессами получения углеродсодержащих продуктов.

Особенностью термических превращений целлюлозы при пиролизе является существенная роль внутримолекулярных реакций, что связано с малой концентрацией внешних реагентов, особенно, на начальных стадиях процесса.

Все многообразие протекающих при пиролизе целлюлозы реакций можно свести к двум типам: реакции деструкции, приводящие к образованию низкомолекулярных соединений; реакции конденсации, сопровождающиеся возникновением углерод-углеродных связей, включая образование карбоциклических структур.

Образование низкомолекулярных соединений

Состав продуктов пиролиза целлюлозы сложен; в результате термопревращений полисахарида образуется более ста соединений. В наибольших количествах, помимо нелетучего углеродного остатка, образуются вода и оксиды углерода. Выход некоторых низкомолекулярных органических соединений приведен в табл. 1.

Кроме представленных в табл. 1 соединений, при термообработке целлюлозы образуются [7, 25] моносахариды и дисахариды, ангидросахара (левоглюкозан и др.), а также разнообразные продукты с пятью (левулиновая кислота, 2,3-пентандион, пентадиеналь, пентен), четырьмя (метилэтил-

кетон, бутенон-2, α -метилакролеин, кротоновый альдегид, масляная кислота), тремя (пропионовый альдегид, глицериновый альдегид, мезоксалевоый альдегид, гидроксипировиноградный альдегид дигидроксиацетон, гидроксиметилглиоксаль, метилглиоксаль, пировиноградная и молочная кислоты), двумя (глиоксаль, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота) и одним (метанол, формальдегид, муравьиная кислота, оксид и диоксид углерода) углеродными атомами. Из ароматических соединений в продуктах пиролиза найдены фенол, *m*- и *n*-крезолы, 2,5- и 3,4-диметилфенолы, этилбензол, стирол, нафталин, метилнафталин, бензофуран. Помимо левоглюкозана при пиролизе целлюлозы образуются и другие ангидропроизводные глюкозы, в том числе и в фуранозной форме.

Распад целлюлозы с заметной скоростью начинается при 270 °С и заканчивается примерно при 370 °С (скорость нагрева 5 °С/мин). Максимум скорости потери массы отмечен при 330 ... 335 °С. В период интенсивного распада теряется около 60 ... 65 % массы исходного вещества; углеродный остаток при 500 °С составляет 15 ... 20 %. Однако начальные стадии превращений целлюлозы наблюдаются при относительно невысокой температуре. Снижение степени полимеризации (СП) происходит уже при 120 °С и к 190 °С достигаются предельные значения (СП = 200 ... 300) при потере образцом до 15 % массы.

Образование низкомолекулярных соединений можно объяснить протеканием следующих реакций.

Реакции деполимеризации. Начальной стадией превращений целлюлозы является разрыв межзвенной связи, она протекает уже при невысоких температурах.

Влияние температуры на состав (%) продуктов пиролиза целлюлозы [7]

Соединение	320 °С	420 °С	450 °С	500 °С	600 °С
	Пиролиз в вакууме		Пиролиз при обычных условиях		
Карбонильные соединения					
Ацетальдегид	0,27	0,47	2,53
Ацетон	0,01	0,10	0,51
Акролеин	0,09	0,81	2,10
2-Метилпропаналь	0,01	0,12	0,33
2-Бутанон	Следы	0,03	0,24
3-Бутен-2-он	0,04	0,40	1,64
Диацетил	0,04	0,19	0,53
Гидроксиацетон	0,13	0,18	0,71
Янтарный альдегид	0,04	0,10	0,46
2-Циклопентенон	0,02	0,05	0,28
Циклопентен-1,2-дион	0,09	0,28	0,55
2-Гидрокси-3-метилциклопентенон	0,03	0,04	0,13

Фураны

Фуран	0,03	0,03	0,05	0,20	0,81
2-Метилфуран	0,02	0,03	0,03	0,05	0,17
Фурфурол	0,06	0,10	0,11	0,29	0,49
3-Фуральдегид	0,03	0,07	0,29
5-Метилфурфурол	0,01	0,02	0,01	0,06	0,20
Фуриловый спирт	0,04	0,05	0,08
Фуран-2,5-диальдегид	0,08	0,18	0,21
5-Гидроксиметилфурфурол	0,01	0,09	0,37	1,00	0,47
Лактоны					
Валеролактон	0,02	0,04	0,10
2-Бутен-4-олид	0,12	0,32	0,25
Кислоты					
Уксусная	0,12	0,31	0,85
Пропионовая	0,02	0,06	0,31
Фенолы					
Фенол	0,01	0,03	0,07
<i>o</i> -Крезол	-	0,01	0,02
Углеводороды					
Циклопентадиен	-	0,04	0,03	0,12	0,42
Бензол	-	-	-	-	0,17
Толуол	-	-	-	-	0,12
Углеродный остаток	67,80	17,50	31,40	7,70	4,40

температурах. Снижение степени полимеризации целлюлозы начинается при температуре около 150 °С [26]. Образование моносахаридов и дисахаридов при термическом распаде полисахарида позволяет заключить, что расщепление гликозидных связей осуществляется с участием молекул воды (рис.1):

7*

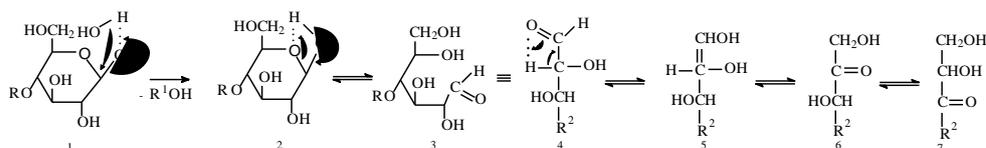


Рис.1. Расщепление гликозидных связей в целлюлозе

На начальных стадиях процесса разрыв гликозидных связей происходит с участием сорбированных полисахаридом молекул воды, которые, вследствие межмолекулярного взаимодействия, полностью трудно удаляются при сушке [13]. По мере образования молекул воды в результате дегидратации целлюлозы они также могут атаковать близко расположенные межзвенные связи. Важную роль воды при распаде полимера подтверждают

данные о повышении выхода низкомолекулярных продуктов при пиролизе увлажненной целлюлозы.

При замене гидроксильных групп в целлюлозе на ацетильные температура начала ее разложения (начало потери массы – 220 °С) повышается на 30 ... 70 °С [16] вследствие экранирования реакционного центра.

Состав низкомолекулярных продуктов свидетельствует о том, что дальнейшим превращениям подвергаются не только альдозы (3), но и образующиеся при эпимеризации карбонилсодержащих звеньев кетозы (6, 7).

При более высоких температурах разрыв гликозидной связи в целлюлозе осуществляется по другому механизму. Основным продуктом высокотемпературного пиролиза целлюлозы является левоглюкозан. При проведении процесса в вакууме выход левоглюкозана достигает 75 %, что свидетельствует о преобладании этого направления термодеструкции при повышенных температурах.

Появление левоглюкозана в продуктах распада целлюлозы зафиксировано уже при 245 °С, однако скорость его образования при этой температуре мала и лишь при 275 °С значительно увеличивается, достигая максимума при 310 °С. А.Н. Кислициным предложен радикально-цепной процесс деполимеризации [7] (рис. 2):

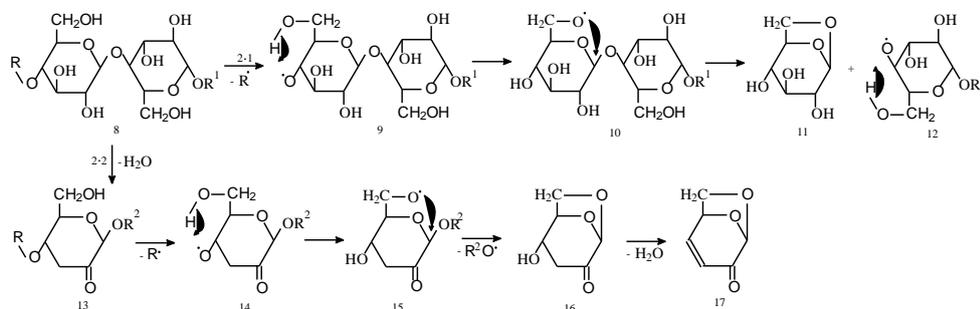


Рис.2. Предполагаемый механизм деполимеризации целлюлозы

Предполагается, что первой стадией процесса (направление 2.1) является гомолитический разрыв гликозидной связи, на возможность которой указывает увеличение концентрации свободных радикалов при 250 °С. Первично образовавшийся алкоксильный радикал (9) изомеризуется в радикал (10), внутримолекулярная атака которым первого углеродного атома приводит к образованию левоглюкозана (11) и появлению у примыкающего элементарного звена алкоксильного радикала (12), подобного радикалу (9). Результат этого акта – регенерация активного центра, продолжающего цепной процесс. Параллельный маршрут – деполимеризация элементарных звеньев, подвергшихся предварительно дегидратации (направление 2.2). Конечным

продуктом этого направления является левоглюкозенон (17), образующийся при пиролизе целлюлозы в относительно небольших количествах.

Хотя предложенный механизм обосновывается довольно низкой энергией диссоциации ацетальной связи (310 кДж/моль в 1,3-диоксане [12]) и объясняет основные экспериментальные данные, не совсем понятна высокая селективность радикального процесса, т. е. практически полное отсутствие взаимодействия алкоксильных радикалов с другими реакционными центрами. Поэтому нельзя полностью исключить и гетеролитический механизм процесса [21].

Реакции дегидратации. Разрыв гликозидной связи может осуществляться и как следствие протекания внутримолекулярных реакций элиминирования.

Поскольку один из основных низкомолекулярных продуктов термопревращений целлюлозы – вода (до 34 % от массы целлюлозы), реакции дегидратации являются важным направлением термодеструкции полисахарида. Отщепление воды при пиролизе целлюлозы протекает уже при 120 °С [18], но с достаточно высокой скоростью дегидратация начинает осуществляться при температуре около 200 °С, о чем свидетельствует снижение содержания глюкозных звеньев в полимерной цепи, превышающее 6 % [4]. При 220 ... 280 °С выделяется 15 ... 25 % воды, считая от суммарного образующегося ее количества; выделение воды практически прекращается по достижении 380 °С.

Наиболее легко происходит отщепление гидроксильной группы от третьего углеродного атома конечных ациклических звеньев, облегчающееся внутримолекулярной водородной связью кислородного атома гидроксильной группы с находящимся у второго углеродного атома водородом и образованием двойной связи, сопряженной с карбонильной группой (рис. 3). Подвижность протона у второго углеродного атома сравнительно высока вследствие активирующего влияния соседней карбонильной группы [3]. Поскольку разность свободных энергий ациклической и циклической форм у углеводов невелика (для глюкозы порядка 7 ккал/моль [17]), с повышением температуры равновесие сдвигается в сторону ациклической формы [1], и поэтому данное направление дегидратации будет лимитироваться разрывом межзвенной связи. Первичным продуктом дегидратации является дикарбонильное соединение (20), которое выделено при термообработке целлюлозы (3-дезоксиглюкозон: – R = CH₂OH) [7]:

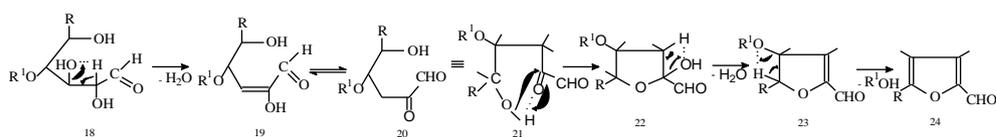


Рис. 3. Дегидратация карбонилсодержащих фрагментов целлюлозы

Такого же типа реакция может протекать и в случае элементарного звена с углеродным атомом, включенным в ацетальную связь, кислородные

атомы которой также будут повышать СН-кислотность гидроксиметиновой группы. Однако электроноакцепторное действие первого углеродного атома в данном случае будет меньше, чем при наличии карбонильной группы, и поэтому дегидратация будет происходить при более высокой температуре.

Появление производных фурфуrolа (24) при пиролизе связано с промежуточным образованием циклического полуацетала (22) с последующей его дегидратацией (рис. 3). Если заместителем у четвертого атома углерода является остаток полисахарида, то итогом элиминирования будет разрыв межзвенной связи, приводящий к образованию нового редуцирующего концевое звена.

Поскольку гликольские группировки начинают подвергаться дегидратации при 160 °С [5], при достаточно высокой температуре происходит отщепление гидроксильных групп и от других атомов углерода; последующая циклизация образовавшихся карбонилсодержащих фрагментов ответственна за образование разнообразных производных фурфуrolа. Так, появление 5-метилфурфуrolа связано с отщеплением гидроксильной группы от шестого атома углерода; фуран-2,5-диальдегид образуется из продукта дегидратации элементарного звена, появляющегося при отщеплении гидроксильной группы у пятого углеродного атома.

В свою очередь дегидратация элементарных звеньев в пиранозной форме приводит к появлению производных пирана, обнаруженных в продуктах пиролиза целлюлозы (2-метил-3,5-дигидрокси- γ -пирон и 2-метил-3-гидрокси- γ -пирон – мальтол) [7].

Внутримолекулярная дегидратация, обусловленная взаимодействием гидроксильных групп элементарного звена целлюлозы, обеспечивает образование простой эфирной связи с получением, например, 3,6-ангидроглюкопиранозы и 1,4; 3,6-диангидроглюкопиранозы.

Отщепление воды может происходить в результате не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных реакций, осуществляющихся при благоприятном относительном расположении звеньев соседних цепей. При этом протекание реакции обеспечивается за счет взаимодействия гидроксильных групп, приводящего к образованию простых эфирных связей. Наиболее вероятным является взаимодействие гидроксильной группы с наиболее сильными кислотными свойствами, находящейся у второго углеродного атома [8] и выполняющей роль протонодонорной частицы, и гидроксильной группы шестого углеродного атома с более высокой основностью атома кислорода [27]. Хотя при повышенных температурах простые эфирные связи могут разрушаться, однако их образование фиксирует отдельные элементарные звенья в определенном положении друг относительно друга, что благоприятствует протеканию межмолекулярных реакций, приводящих к образованию углерод-углеродных связей, т. е. формированию угольного остатка.

Образование карбоновых кислот и их декарбонилирование. Образование диоксида углерода начинает происходить уже при относительно не-

высоких температурах (170 °С) [7]; выход его при 295 °С (10 мин) составляет 1,4 % [23]. Источником диоксида углерода, очевидно, являются карбоксилсодержащие группировки, которые отсутствуют в исходном полимере. При пиролизе целлюлозы в интервале температур 257 ... 278 °С содержание карбоксильных групп возрастает в 2,5 раза (до 12,6 ммоль/г) и достигает максимума при 309 °С (50,1 ммоль/г) при потере массы образцом 19,6 %. В низкомолекулярных продуктах термического распада полисахаридов обнаружено большое число карбоновых кислот различного строения. Можно предположить, что образование карбоксильных групп происходит через стадию либо гидратации карбонильных групп, либо образования полуацетала (рис.4):

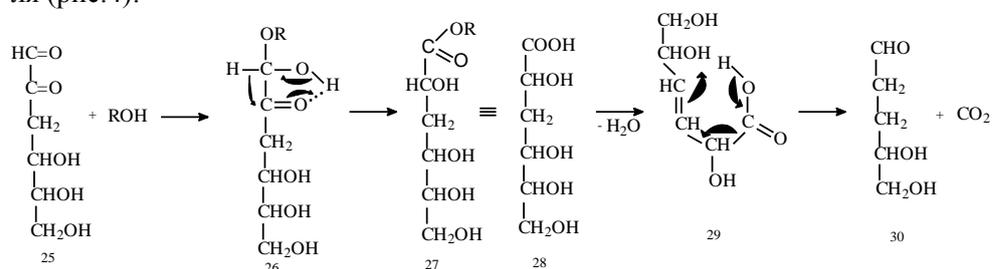
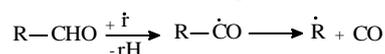


Рис. 4. Образование и превращения карбоксилсодержащих групп

Устойчивость гем-диола ((26) – R = H), имеющего электроноакцепторный заместитель, более высокая, чем у незамещенных альдегидов [20]. Превращения его или полуацетала, приводящие к образованию карбоксильной группы, очевидно, осуществляются как внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, которая протекает в результате переноса заместителя с электронной парой, облегчаемого понижением электронной плотности у карбонильного атома углерода вследствие смещения π -электронов к водороду гидроксильной группы. Продуктом реакции в зависимости от природы R будет либо кислота, либо сложный эфир. По-видимому, при достаточно высоких температурах подобного типа реакция происходит и с циклической полуацетальной формой карбонилсодержащего остатка полимерной цепи, что приводит к образованию лактона.

Образующиеся кислоты могут претерпевать превращения по нескольким направлениям. В частности, если исходное соединение представляет собой моносахарид или концевое редуцирующее звено полисахарида, гидроксикислота (28) после дегидратации может образовывать неустойчивую при высоких температурах β,γ -непредельную кислоту, подвергающуюся термическому декарбоксилированию по шестицентровому механизму [10]. Например, если исходным соединением будет соединение (20) (см. рис. 3), в качестве продукта декарбоксилирования получится альдегид (30). Продукт декарбоксилирования (30) может далее давать производное фурана.

Реакция декарбонилирования. Образование оксида углерода обычно происходит при термическом распаде карбонилсодержащих соединений и описывается как гомолитический процесс [11]:



Поскольку радикальные частицы появляются при температуре порядка 250 °С, это направление распада ответственно за образование основных количеств оксида углерода, максимальная скорость выделения которого наблюдается при 270 ... 280 °С.

При низких температурах не исключен и гетеролитический механизм декарбонилирования. В частности, поскольку образование CO_2 и CO из глюкозы в интервале температур 175 ... 275 °С происходит преимущественно из первого углеродного атома [22], возможно протекание конкурентного декарбонилирования из α -дикарбонильного соединения (20) посредством переноса гидрид-иона [14].

Ретроальдовый распад. Образование многих низкомолекулярных продуктов можно объяснить протеканием реакций ретроальдового распада [6]. В соответствии с представленной на рис. 5 схемой, одним из продуктов этого распада является гликолевый альдегид в енольной форме (32), который при определенных условиях может быть одним из основных низкомолекулярных продуктов пиролиза целлюлозы [28]; вторым является тригидроксибутаналь ((33) – $\text{R} = \text{H}$), который может далее претерпевать также ретроальдовый распад, образуя также гликолевый альдегид:

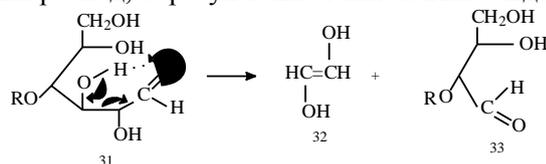


Рис. 5. Ретроальдовый распад карбонилсодержащих группировок полисахаридов

Кроме того, соединение (33) может подвергаться кето-енольной таутомерии и дегидратации. Продуктом ретроальдового распада тетразы (рис. 6) в альдегидной форме (35), как и гексозы, будет гликолевый альдегид (32); кето-производное (36) дает формальдегид и дигидроксиацетон (37), изомеризирующий в глицериновый альдегид (38), дегидратация которого дает метилглиоксаль (39). Метилглиоксаль при взаимодействии с водой может образовывать молочную кислоту (40). Кетоза (36) может также подвергаться дегидратации с образованием α -дикетона (44), превращение которого в дигидрокси кислоту (45) и ее фрагментация с отщеплением диоксида углерода и воды приводит к появлению ацетона (46):

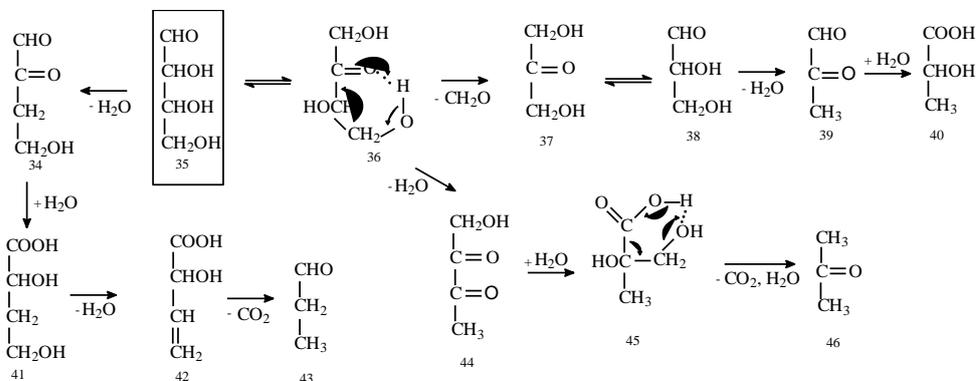


Рис. 6. Термические превращения тригидроксибутаналь

Превращение α -дикарбонильного соединения (34) в гидроксикислоту (41) после последовательных реакций дегидратации и декарбоксилирования дает пропаналь (43).

Ретроальдольному распаду с образованием разнообразных низкомолекулярных продуктов могут подвергаться и первичные продукты дегидратации гексоз и пентоз, а также их эпимеры.

Фрагментация 1,3-диолов. Образование внутримолекулярных водородных связей между гидроксильными группами, расположенными друг относительно друга в β -положении, может приводить к разрыву углерод-углеродной связи, примыкающей к гидроксильной группе (рис. 7) [10], которая является донором протона. Одновременно происходит образование молекулы воды:

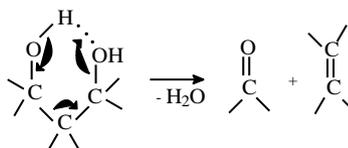


Рис. 7. Фрагментация 1,3-диолов

В соответствии с приведенной на рис. 7 схемой может происходить распад как исходных углеводных звеньев, так и продуктов их превращений – 1,3-диолов. Наиболее вероятным направлением фрагментации будет направление, обеспечиваемое в качестве кислотного компонента гидроксильной группой, имеющей более подвижный протон. Так, в случае глюкозы более сильной протондонорной группой будет гидроксильная группа у второго углеродного атома [8]. В результате протонирования гидроксильной группы у четвертого углеродного атома происходит разрыв C_2-C_3 связи, и продуктами реакции будут глиоксаль и 3,4-дигидроксибутаналь. Последнее соединение после образования циклического ацетала и дегидратации является источником появления фурана. Аналогичное может происходить и с элементарным звеном полисахарида. Донором электронной пары в данном

случае является атом кислорода межзвенной связи. Итогом такой реакции будет расщепление гликозидной связи.

В условиях пиролиза в роли донора протона очевидно могут быть различные гидроксильные группы глюкозы. Подобного типа реакции также могут происходить в элементарных звеньях полимерной цепи, и в качестве донора электронной пары в этом случае выступает кислородный атом гликозидной связи. Так, при участии в реакции гидроксильной группы шестого углеродного атома целлюлозы в результате реакции фрагментации будет происходить разрыв межзвенной связи (рис. 8), обеспечивающий появление концевой редуцирующей звена в отщепившейся цепи:

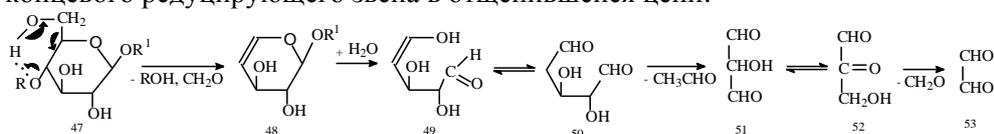


Рис. 8. Фрагментация элементарного звена целлюлозы

Продукт фрагментации (47) после гидролитического разрыва гликозидной связи дает 2,3-дигидроксипентандиаль (50), который далее может подвергаться превращениям по различным направлениям. Например, ретроальдовый распад диальдегида (50) может приводить к появлению уксусного альдегида и гидроксипропандиала (51), изомеризирующегося в гидроксипировиноградный альдегид (52). В свою очередь ретроальдовый распад гидроксипировиноградного альдегида является причиной появления глиоксаля (53).

Образование углерод-углеродных связей

Формирование угольного остатка при пиролизе целлюлозы происходит в результате образования углерод-углеродных связей, включая образование карбоциклических структур. Возникновение углерод-углеродных связей может происходить по нескольким механизмам.

Альдольная конденсация. Реакции альдольной конденсации при пиролизе целлюлозы имеют большое значение для образования угольного остатка, поскольку содержание карбонильных групп в полимере, вследствие протекания рассмотренных выше реакций, в начальной стадии пиролиза существенно возрастает. Образование углерод-углеродных связей за счет реакций альдольной конденсации происходит в соответствии со схемой, приведенной на рис. 9 [6]:

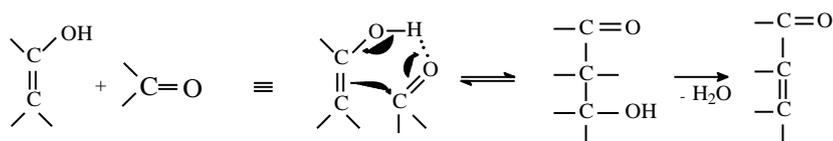


Рис. 9. Альдольная конденсация карбонилсодержащих структур

Протеканию реакций этого типа способствует то, что равновесное содержание енольной формы карбонилсодержащего соединения в отсутствие растворителя, как правило, возрастает [6]. Эти реакции могут протекать с участием как карбонилсодержащих фрагментов, включенных в полимерную цепь, так и разнообразных низкомолекулярных продуктов деструкции. Взаимодействие реакционных центров близко расположенных полимерных цепей приводит к образованию межцепных углерод-углеродных связей, т. е. к их сшиванию. Реакции полимера с низкомолекулярными продуктами распада являются причиной появления боковых ответвлений, и вероятность сшивки возрастает. Хотя реакция альдольной конденсации обратима (ретроальдольный распад), протекание реакций дегидратации, приводящих к возникновению двойных связей, стабилизирует образующиеся структуры.

Внутримолекулярные реакции альдольной конденсации – один из путей образования карбоциклических соединений. При этом в ходе внутримолекулярной альдольной конденсации продукта дегидратации глюкозного звена (54) появляются либо бензохинон (59), имеющий высокую реакционную способность, либо карбонилсодержащие производные циклопентана (60), (63) (рис.10):

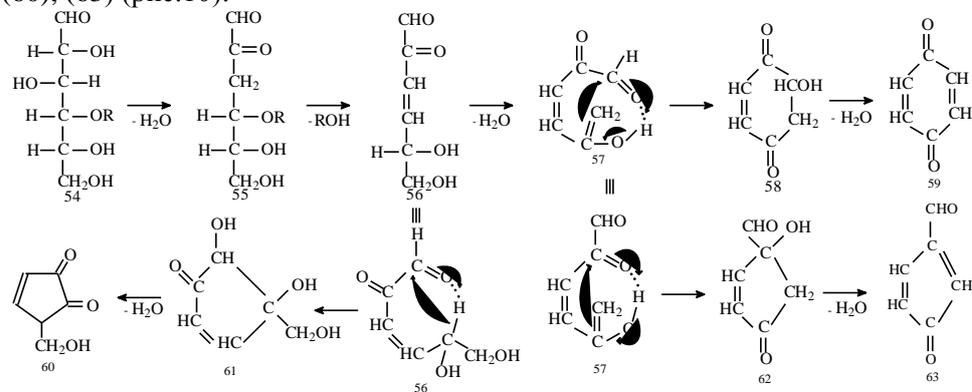


Рис. 10. Внутримолекулярные реакции альдольной конденсации

В данном случае процесс может протекать при сравнительно невысокой температуре, поскольку дегидратация осуществляется ступенчато с участием протонов, отщепляющихся от углеродных атомов, примыкающих к карбонильной группе. Однако, вследствие низкого содержания при невысоких температурах карбонильных групп в полисахаридах, приведенная реакция не может получить существенного развития.

При достаточно высокой температуре процесса реакции дегидратации протекают менее селективно, и при первоначальном образовании карбонильной группы у пятого углеродного атома с последующим замыканием

цикла и образованием хинонной структуры связь с полимерной цепью у четвертого атома углерода может сохраниться. Поэтому хинонная группировка может взаимодействовать далее с соседним звеном целлюлозной цепи. Бензохинон проявляет сильную окислительную способность, т. е. он может выполнять роль акцептора электронов [11]. Кроме того, бензохинон активно реагирует с нуклеофильными реагентами с образованием конденсированных структур.

Реакции внутримолекулярной альдольной конденсации протекают и с продуктами, образующимися по аналогичной межмолекулярной реакции, о чем свидетельствует образование при пиролизе целлюлозы замещенных фенолов. При термообработке целлюлозы (2 °С/мин) появление ароматических структур наблюдается уже при 250 °С. Это свидетельствует о последовательном протекании межмолекулярных и внутримолекулярных реакций альдольной конденсации.

Реакции циклоприсоединения. При пиролизе полисахаридов на различных стадиях процесса происходит образование двойных связей. Взаимодействие непредельных соединений возможно по типу реакции Дильса–Альдера [9], заключающейся в присоединении олефиновой группы к сопряженному диену ([4+2]-циклоприсоединение). Реакция протекает через циклическое переходное состояние (рис.11) [9]:

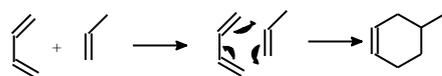
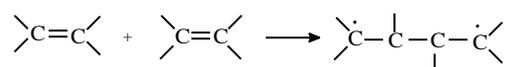


Рис. 11. Реакция циклоприсоединения

В роли диена могут выступать образующиеся при термодеструкции полисахаридов фураны, циклопентадиены и другие продукты термических превращений углеводов. Поскольку при наличии у олефина (диенофила) электроноакцепторных заместителей реакция облегчается, образование продуктов подобной структуры при пиролизе в значительных количествах делает этот путь накопления карбоциклических структур важным направлением формирования угольного остатка. Реакции циклоприсоединения могут протекать при низких температурах. Например, реакция бутадиена с акролеином заканчивается при 100 °С за 1 ч, а бензохинон может реагировать с диеном даже при комнатной температуре [2]. В роли диена могут выступать и кислородсодержащие производные алкенов. Так, при замене метиленовой группы бутадиена кислородным атомом активность соединения заметно возрастает [9]. Образующиеся при этом производные пирана подвергаются дальнейшим превращениям.

Радикальные реакции. Интенсивное образование радикалов при термической обработке целлюлозы начинается при температуре 250 °С. Однако появление радикальных частиц зафиксировано и при более низких температурах. Так, при длительном нагревании целлюлозы в запаянных ампулах при 200 °С накапливаются радикальные центры. Поскольку энергия диссоциации химических связей в полисахариде превышает 300 кДж/моль, ис-

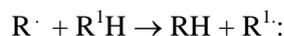
точником образования радикалов при относительно низких температурах являются продукты превращений полимера. Наиболее вероятным путем появления радикалов будет взаимодействие между собой олефиновых группировок с образованием простой углерод-углеродной связи и бирадикала:



В данной реакции энергия, расходуемая на разрыв двух π -связей, частично компенсируется энергией, выделяющейся при образовании σ -связи. Реакция облегчается при наличии в качестве заместителей группировок, содержащих π -электроны. Например, такие соединения, как стирол и метилметакрилат, претерпевают самопроизвольную полимеризацию при температуре, не превышающей 100 °С [9]. Поэтому в этом процессе может участвовать целый ряд промежуточных продуктов, содержащих двойные связи. Вероятность встречи непредельных группировок, находящихся в твердой фазе невелика, однако одним из компонентов, участвующих в реакции, может являться низкомолекулярный продукт распада (акролеин, производные фурана, акриловая кислота и др.), образование которого произошло вблизи от реакционной группы, фиксированной в полимерной матрице.

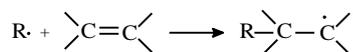
Появление радикалов обеспечивает развитие превращений по нескольким направлениям [10].

1) Во-первых, радикальная частица может участвовать в переносе радикального центра:



Если образование нового радикала произошло при реакции альдегида или кислоты, то далее происходит его декарбонилирование или декарбоксилирование с появлением алкильного радикала.

2) Вторым важным направлением превращений радикала является его присоединение по двойной связи, что обеспечивает удлинение углеродной цепи:



3) При встрече двух радикальных центров может происходить либо рекомбинация, либо диспропорционирование. Наиболее вероятна встреча двух радикалов, находящихся недалеко друг от друга в пределах одной цепи. Рекомбинация радикалов в таком случае приводит к образованию цикла, а при диспропорционировании радикалов образуется новая непредельная группировка.

При температурах, превышающих 300 °С, начинает происходить диссоциация наиболее слабых химических связей (кДж/моль) [12]: С-СНО (288,3), С-СНО (328,0), С-С в ацеталах (313,9). При гомолитическом разрыве связи образуются радикалы, принимающие участие в рассмотренных реакциях. Дальнейшее повышение температуры сопровождается отщеплением

кислород- и водородсодержащих частиц и ароматизацией нелетучего остатка.

Таким образом, при пиролизе целлюлозы низкомолекулярные продукты распада образуются вследствие протекания реакций деполимеризации, дегидратации, декарбоксилирования, декарбонилирования, ретроальдольного распада и фрагментации 1,3-диолов, а образование угольного остатка осуществляется в результате альдольной конденсации, циклоприсоединения и радикальных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вальтер Р.Э.* Кольчато-цепная изомерия в органической химии / Р.Э. Вальтер. – Рига: Зинатне, 1978. – 238 с.
2. *Вассерман А.* Реакция Дильса–Альдера / А. Вассерман. – М.: Мир, 1968. – 133 с.
3. *Днепровский А.С.* Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
4. *Домбург Г.Э.* Влияние поля температур на химические изменения компонентов древесины при низкотемпературном пиролизе / Г.Э. Домбург, Т.Е. Шаропова, Э.Д. Левин и др. // Химия древесины. – 1979. – № 5. – С. 77–81.
5. *Елистратов А.В.* Термическая стабильность гликолей / А.В.Елистратов [и др.]. – М.: ИРЦ Газпром, 1998. – 30 с.
6. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
7. *Кислицын А.Н.* Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А.Н. Кислицын. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 312 с.
8. *Кленкова Н.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы / Н.И. Кленкова. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
9. *Марч Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: в 4 т. Т. 3. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – 459 с.
10. *Матье Ж.* Курс теоретических основ органической химии / Ж. Матье, Р. Панико. – М.: Мир, 1975. – 556 с.
11. *Нонхибел Д.* Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
12. *Орлов Ю.Д.* Термохимия органических свободных радикалов / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин. – М.: Наука, 2001. – 304 с.
13. *Папков С.П.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С.П. Папков, Э.З. Файнберг. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
14. *Парнес З.Н.* Реакции гидридного перемещения в органической химии / З.Н. Парнес, Д.Н. Курсанов. – М.: Наука, 1969. – 165 с.
15. *Перникис Р.Я.* Олигомеры и полимеры на основе ангидридов сахаров / Р.Я. Перникис. – Рига: Зинатне, 1976. – 180 с.
16. *Рожкова О.В.* Термический анализ целлюлозы и ее производных / О.В.Рожкова [и др.] // Химия древесины. – 1988. – № 1. – С. 29–35.
17. *Стоддарт Дж.* Стереохимия углеводов / Дж. Стоддарт. – М.: Мир, 1975. – 304 с.

18. *Федосеев С.Д.* Физико-химические основы термодеструкции углеродистых материалов / С.Д. Федосеев, Т.В. Комарова – М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1984. – 44 с.
19. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
20. *Физер Л.* Органическая химия. Углубленный курс. Т. 1 / Л. Физер, М. Физер. – М.: Химия, 1969. – 688 с.
21. *Elder T.* Pyrolysis of wood // Wood and cellulose chemistry / T. Elder. – N. Y. and Basel: Eds. N.S. Hon David, N. Shiraishi, 1991. – P. 665–700.
22. *Houminer Y.* Pyrolytic reaction of carbohydrate. II. Thermal decomposition of D-glucose / Y. Houminer, S. Patai // Israel Journal of Chemistry. – 1969. – Vol. 4, N 7. – P. 513–524.
23. *Krochta J.M.* Thermal degradation of cellulose in alkali / J.M. Krochta et al. // Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. – London and N. Y.: Elsevier applied science publishers; Eds. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, 1985. – P. 1073–1086.
24. *Kumar M.* Industrial uses of wood char / M. Kumar, R.C. Gupta // Energy Sources. – 1998. – Vol. 20. – P. 575–589.
25. *Roy C.* The pyrolysis under vacuum of aspen poplar / C. Roy, B. de Caumia, D. Brouillard et al. // Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. – London and N. Y.: Elsevier applied science publishers; Eds. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, 1985. – P. 237–256.
26. *Shafizadeh F.* Pyrolytic reactions and products of biomass / F. Shafizadeh // Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. – London and N. Y.: Elsevier applied science publishers; Eds. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, 1985. – P. 183–217.
27. *Stewart R.* The proton: applications to organic chemistry / R. Stewart. – Orlando: Academic Press, Inc., 1985. – 313 p.
28. *Wang D.* Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde / D. Wang, D. Montane, E. Chornet // Applied Catalysis, A: General. – 1996. – Vol. 143, N 2. – P. 245–270.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Поступила 16.03.04

I.P. Dejneko

Chemical Transformations of Cellulose under Pyrolysis

Mechanisms of chemical transformations of cellulose under pyrolysis have been proposed. They run accompanied both by formation of low-molecular compounds and appearance of carbon-carbonic bonds.
