

## **Всеволод Михайлович Резников и его научное наследие**

Всеволод Михайлович Резников – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, декан факультета, заслуженный работник высшей школы БССР, ветеран Великой Отечественной войны, ветеран труда, основатель и бессменный руководитель научной школы по химии лигнина.

60-е годы прошлого столетия – начало широкомасштабного развития химической и нефтехимической промышленности в Советском Союзе. В этот период в БССР построен ряд крупных химических предприятий. Необходимость интенсивного развития химического комплекса народного хозяйства БССР потребовала организовать подготовку соответствующих инженерных кадров. В качестве базового вуза для подготовки инженеров-химиков-технологов по ряду актуальных для республики специальностей был выбран Белорусский лесотехнический институт. В связи с открытием химических специальностей он был переименован в Белорусский технологический институт им С.М.Кирова (БТИ им. С.М. Кирова), а спустя еще 30 лет в 1993 году преобразован в Белорусский государственный технологический университет. Организация учебного процесса по новым специальностям потребовала значительного пополнения профессорско-преподавательского коллектива новыми высококвалифицированными кадрами, создания новых и существенной реорганизации существующих химических кафедр. В это время из ведущих вузов и научных организаций Советского Союза была приглашена в институт большая группа ученых и преподавателей. В их числе был Резников Всеволод Михайлович.

Он проработал в БТИ им. С.М.Кирова более 30 лет (1963–1994), занимая ответственные посты зав. кафедрой ХТД, органической химии, декана факультета технологии органических веществ (ТОВ).

Несколько слов о биографии ученого. Родился 10.09.1918 г. в г. Харькове на Украине, где окончил среднюю школу и поступил в 1936г. в Харьковский химико-технологический институт по специальности технология органических красителей. Момент защиты диплома совпал с началом Великой Отечественной войны. Именно 21 июня 1941 г. он защитил

дипломный проект на тему «Завод по производству  $\beta$ -нафтола». Вскоре был призван в армию и направлен на курсы артиллерийских техников Артиллерийской академии им. Ф.Э.Дзержинского. Места последующей службы – артиллерийская база на Уральской железной дороге, затем военный завод (г. Ковров). Будучи начальником маршрутных поездов, доставлял военные грузы в различные районы, в т. ч. в августе 1942 г. Сталинградского направления. В конце 1942г. после его неоднократных настоятельных просьб Министерством обороны направлен в действующую армию. Прошел до Берлина, был демобилизован 5 мая 1946 г. За участие в боевых действиях награжден двумя орденами «Красной звезды», и 6-ю медалями, в т. ч. «За взятие Берлина» и «За победу над Германией».

После демобилизации вернулся в альма-матер и начал работать на кафедре органической химии научным сотрудником, затем ассистентом. Проводя исследования коксохимического производства, подготовил кандидатскую диссертацию, которую успешно защитил в 1954г.

В 1955 г. Резников В.М. был избран на должность доцента Сибирского технологического института (СибТИ) и переезжает в г. Красноярск. В 1956 г. становится заведующим кафедрой химической технологии древесины, которой руководил до 1962 г. В этот период он начинает работать в области химии древесины и процессов ее химической переработки, открывает аспирантуру, начинает подготовку научных кадров. Следует отметить, что этой научной тематике он останется верен до конца жизни.

В 1962 г. В.М. Резников переезжает в г. Минск и в течение года работает заведующим аналитической лаборатории института торфа АН БССР.

Последующие 30 лет были отданы БТИ им. С.М.Кирова, где он работал в должностях:

03.63 – 09.64 гг. – зав. кафедрой химической технологии древесины и временно исполняющий обязанности зав. кафедрой общей и органической химии (22.09.64 г. кафедра общей и органической химии была разделена на две самостоятельные кафедры – общей и неорганической химии и органической);

10.64 – 09.89 гг – зав кафедрой органической химии;

09.89 – 04.94 гг. – профессор кафедры органической химии.

В 1975 г. Резников В.М. избирается на должность декана факультета технологии органических веществ (ТОВ), в которой проработал в течение 6 лет, совмещая ее с заведыванием кафедрой. Под его руководством существенно повысилась престижность факультета, выросла успеваемость студентов, окрепла студенческая наука.

Организовав кафедру органической химии, Всеволод Михайлович развернул широкие исследования в области химии древесины и растительных материалов, привлекая к ней аспирантов, сотрудников кафедры, соискателей, студентов. Являясь членом научно-технического Совета Минвуза СССР и координационного Совета по химии древесины АН СССР, он прекрасно знал проблемы, стоящие перед наукой в области химической переработки древесины.

В качестве основной первоочередной задачи Резников В.М. выбрал **исследование реакционной способности лигнина**. Лигнин является одним из наиболее распространенных природных полимеров, входящий в состав растительного сырья. Недостаточность сведений об особенностях химического поведения этого биополимера в различных условиях не позволяла решать множество технических задач, стоящих перед быстро развивающейся отраслью промышленности химической переработки растительных материалов. Вместе с тем лигнин – это природная модель для изучения химических органических реакций, протекающих в живой природе.

Из большого круга реакций разного типа для исследования были взяты превращения лигнина древесины в нуклеофильных реакциях, лежащие в основе различных процессов получения целлюлозы. Решение поставленной задачи было достаточно сложным, что обусловлено необычным строением лигнина как полимера. Он представляет собой гетерофункциональный полимер нерегулярного строения, структурными элементами которого являются кислородсодержащие производные фенилпропана с различной степенью метоксилирования ароматических ядер. К началу 60-х годов в научной литературе для описания строения лигнина широко использовалась схематическая структурная формула фрагмента его макромолекулы, предложенная К.Фрейденбергом. Эта формула наиболее полно учитывала данные химического анализа природного лигнина, важнейшие реакции и радикальный механизм его образования в растительной ткани. Из этой схемы фрагмента макромолекулы видно, что число функциональных групп и

связей, потенциально способных реагировать с нуклеофилом с различной скоростью, приближается к 20. При этом они могут вступать в реакцию параллельно и последовательно. Конечный результат превращения будет определяться соотношением скоростей реагирования соответствующих групп и связей. Кроме того, этим реакциям могут сопутствовать и другие превращения. Во-первых, сложность пространственной конфигурации макромолекулы не только затрудняет взаимодействие с реагентом, но и способствует протеканию внутримолекулярных превращений: реакций элиминирования, перегруппировок, самоконденсации. Во-вторых, в реакциях, протекающих в твердой фазе (для лигнина такие реакции составляют большинство), процесс осложняется межмолекулярным взаимодействием полимерных молекул и возможностью образования поперечных мостичных связей. В-третьих, важную роль в химических превращениях лигнина должны играть и реакции деструкции основной полимерной цепи, так как они могут существенно изменять реакционную способность как отдельных функциональных групп, так и макромолекулы в целом.

Таким образом, при обобщенном рассмотрении реакционной способности лигнина необходимо было учитывать многоплановость потенциальных реакционных возможностей макромолекулы при атаке нуклеофилом, а также протекание конкурентных реакций, изменяющих в течение процесса реакционную способность макромолекулы.

Решение поставленной задачи удалось осуществить благодаря использованию методологии, сложившейся в химии лигнина к началу 60-х годов. Она позволяла создать целостную картину сущности превращений лигнина, продвигаясь от простого к более сложному. Вначале в макромолекуле был выделен ряд структурных фрагментов, химические свойства которых изучены на модельных соединениях. При этом фенилпропановые структурные звенья подразделены на два типа: глицериновые и карбонилсодержащие. В арилглицериновых структурных единицах были отдельно рассмотрены реакции у  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов боковой цепи. Последовательное усложнение моделей и сопоставление с данными, полученными при исследованиях превращений изолированных препаратов лигнина и протолинина, позволяло подойти к рассмотрению реакционной способности макромолекулы в целом.

При проведении основных исследований круг реакций был ограничен реакциями сульфитирования, гидролиза, фенолирования, элиминирования и конденсации. Поскольку это научное направление для кафедры было новым, на первых этапах требовалась огромная подготовительная работа:

1) получение объектов исследования

а) поиск, освоение или разработка новых методов получения из древесины препаратов лигнина, структура которых максимально приближена к природному;

б) синтез модельных соединений;

2) поиск, освоение, совершенствование и разработка новых методов исследования и анализа

а) функциональных групп лигнина и модельных соединений;

б) физико-химические характеристики препаратов лигнина и продуктов их превращений;

в) определение кинетических параметров реакций и их интерпретации.

Эти предварительные исследования были выполнены в основном первой группой аспирантов и сотрудников в начале 60-х годов. Однако Резникова В.М. отличала высокая требовательность к точности эксперимента и воспроизводимости экспериментальных результатов. Именно это создавало Всеволоду Михайловичу имидж серьезного ученого, плодотворно работающего в данной области химической науки. Поэтому определенные методические вопросы, необходимые для выполнения тех или иных задач, решались впоследствии практически каждым из исследователей.

1а). **Получение препаратов лигнина.** Выделение лигнина из растительных материалов осложнено трехмерной структурой его макромолекул и наличием химических связей с углеводами. В принципе из древесины лигнин можно выделить или посредством растворения углеводной части древесины, когда лигнин остается в виде твердого остатка, или путем перевода лигнина в раствор с последующей регенерацией. В научной литературе была широко известна серия методов получения различных препаратов (более 15). Однако почти во всех методах лигнин подвергался нежелательным воздействиям, приводящим к его необратимым изменениям (конденсации, деструкции макромолекул, окислению и др.). В ряде методов, дающих возможность получения малоизмененных препаратов,

их выход был слишком низок. Однако препараты лигнина, предназначенные для исследования его строения и свойств, должны быть близкими по структуре к лигнину, находящемуся в исходной древесине (протолигнину), и получаться с достаточно высокими выходами. По мнению многих исследователей одним из методов, позволяющим выделять такие препараты, являлся метод, предложенный А.Бьеркманом. Он основан на предварительном виброразмоле в абсолютном толуоле хорошо высушенной древесины с последующей экстракцией лигнина диоксаном. В результате последующей регенерации получается препарат – лигнин Бьеркмана, который может служить в качестве модели протолигнина и эталоном для оценки степени измененности других препаратов. Этот метод Резниковым В.М. был усовершенствован еще в СибТИ. В БТИ для размолы древесины была использована эксцентриковая вибрмельница конструкции ВНИИТИСМ'а М35Л. На ней работали очень интенсивно в течение нескольких лет не только сотрудники кафедры, но и ученые других республик и городов (Молдавии, Узбекистана, Азербайджана, Москвы, Риги), которые осваивали методы исследования и нарабатывали образцы лигнина из различных растительных материалов.

Однако процесс получения лигнина Бьеркмана был слишком трудоемким, требовал большой продолжительности (только размол – 15 часов, и последующая экстракция – до 10 суток), что не позволяло наработать большие количества препарата, достаточные для последующих серийных исследований. Поэтому параллельно происходил поиск других более доступных методов. В 50-х годах широкое развитие получил метод выделения диоксанлигнина кратковременной кислотной обработкой в атмосфере азота. Предварительные исследования показали необходимость строгого соблюдения условий, обеспечивающих проведение всех стадий выделения лигнина в атмосфере азота. Поэтому Резниковым В.М. этот способ был усовершенствован: смонтирована установка, позволяющая, не прерывая процесса, проводить в атмосфере азота все стадии (экстракцию лигнина, нейтрализацию и концентрирование экстракта, осаждение и промывку). Продолжительность выделения составляла всего лишь 6-7 часов. Детальный химический анализ этого препарата (ДЛА) показал, что по функциональному составу и физико-химическим характеристикам он близок

к лигнину Бьеркмана и может служить в качестве наиболее приемлемой модели при исследованиях реакционной способности лигнина.

1б). **Синтез модельных соединений.** Эти соединения не относились к доступным химическим реактивам. Их синтез зачастую был трудоемок, многостадийен, требовал мастерства химика-синтетика. Для выполнения синтезов в качестве основы использовались схемы и методики, взятые из литературных источников. Зачастую методики были модифицированы с целью уменьшения трудоемкости операций, сокращения стадий, увеличения выхода. В ряде случаев вносились принципиальные изменения в схему многостадийного синтеза, подбирались новые методы, разрабатывались новые катализаторы.

В результате был осуществлен синтез около 30 соединений, моделирующих строение фенилпропановых структурных единиц лигнина или продуктов его превращений.

2. **Методы исследования и анализа.** В довольно сжатые сроки на кафедре создавалась техническая база: приобретались необходимые приборы и оборудование. В стеклодувной мастерской, которая работала в те годы в институте, изготовлены соответствующие стеклянные приборы и посуда. Для химической характеристики препаратов лигнина были освоены и в значительной степени модифицированы методики анализа функциональных групп: метоксильных, общих гидроксильных, фенольных, п-окибензиловых спиртовых, бензиловых спиртовых и эфирных, карбонильных. Например, было усовершенствовано спектрофотометрическое определение фенольных гидроксидов ( $\Delta\epsilon$ -метод): для препаратов лигнина, структурно близких к природному, предложена более совершенная методика анализа и расчета содержания фенольных гидроксидов. Она позволяла определять в лигнине отдельно содержание четырех структурных фрагментов фенольного типа: неконденсированных и конденсированных, а также двух аналогичных им структур, содержащих фенольный гидроксил, сопряженный с карбонильной группой. Обоснована и предложена новая методика расчета фенольных гидроксидов в феноллигнинах.

Проведена глубокая модификация метода щелочного нитробензольного окисления, используемого в литературе в целях изучения структурных изменений лигнина при его различных превращениях. Были предложены методика окисления с использованием микроколичеств препаратов, а также

доступные и надежные методики анализа содержания в продуктах окисления ароматических альдегидов и кислот. Показано, что для получения достоверной информации о химизме превращений лигнина нельзя ограничиваться оценкой выхода ванилина. Критериями измененности лигнина должны служить суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты и их соотношение.

Резников В.М. считал, что для изучения структуры и химических изменений такого сложного полимера как лигнин требуется использование не только чисто химических критериев, но и более совершенных методов физико-химического анализа. Поэтому на кафедре органической химии были созданы схемы анализа, включающие спектральные характеристики функциональных групп и методы изучения синтетических и природных полимеров (определение молекулярной массы, полидисперсности и др.). Во многих работах применена ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия. Для оценки полидисперсности использован новый высокоэффективный хроматографический метод фракционирования – гель-фильтрация на сефадексах. Этот метод позволял не только разделять препарат на фракции, но и получать кривую, характеризующую его молекулярномассовое распределение.

В исследованиях реакционной способности соединений важное место занимают кинетические методы. Учитывая специфику протекания нуклеофильных реакций лигнина, на первом этапе на примере реакции фенолирования были разработаны общие принципы кинетических исследований, а затем при изучении конкретных реакций в рамках этих подходов решались отдельные вопросы, возникающие в ходе исследования. Предложено в основу для кинетических исследований положить так называемую «клеточную модель», используемую для описания гетерофазных реакций высокомолекулярных соединений. Согласно этой модели в качестве кинетической частицы рассматриваются функциональные группы, закрепленные на матрице полимолекулы лигнина. Однако построение зависимости концентрации функциональных групп от времени в ходе химического превращения было нереальным вследствие полифункциональности лигнина и трудоемкости анализа содержания функциональных групп. Поэтому для определения начальных и текущих концентраций реагирующих групп в каждой из исследуемых реакций



подбирались доступные для анализа параметры, пропорциональные количеству функциональных групп. Например, при фенолировании анализировалось количество фенола, вступающее в реакцию. При исследовании процесса С–С-кондсации для расчета скорости процесса был выбран суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты, образующихся при нитробензольном окислении получаемых препаратов лигнина. Анализ построенных кинетических кривых и расчет кинетических параметров (порядка реакции, константы скорости, энергии и энтропии активации) производился с использованием известных в химической кинетике методов и уравнений. В ряде случаев оказалось плодотворным использование топокинетического уравнения, применяемого для описания кинетики ряда гетерофазных процессов с участием твердых веществ. Применение этого уравнения позволило получить дополнительную информацию о механизме превращений, в т.ч. о роли диффузионных явлений.

При проведении кинетических исследований реакций модельных соединений был использован большой арсенал методов, известных в химической кинетике и теоретической органической химии и используемых для выяснения механизма превращений.

В работах научного коллектива, выполненных под руководством Резникова В.М., можно выделить несколько направлений.

### **1. Превращения лигнина в нуклеофильных реакциях**

Первая волна аспирантов и сотрудников (60-70-е годы) обстоятельно изучала превращения лигнина хвойных и лиственных пород в кислой среде, которые имеют место в различных технологических процессах химической переработки древесины, а также превращения лигнина в условиях различных способов сульфитной делигнификации древесины. Необходимость изучения закономерностей этих процессов диктовалась наличием ряда существенных вопросов делигнификации, значительным расхождением во взглядах исследователей на существо превращений.

Эти исследования начаты Резниковым В.М. еще в СибТИ (1955–1962г). Лигнин Бьеркмана был подвергнут кислотной обработке разбавленной серной кислотой при 100, 150 и 200<sup>0</sup>С и проанализировано изменение

содержания основных функциональных групп химическими методами и с помощью ИК-спектроскопии.

На новом этапе на кафедре органической химии (1963–1973 г) исследования проведены:

а) на двух препаратах лигнина (лигнине Бьеркмана и ДЛА) и протолигнине (древесине); изменены и расширены температурные режимы кислотной обработки (20, 50 – 140<sup>0</sup>С с десятиградусным интервалом); использован весь арсенал освоенных и разработанных методов исследования и методик анализа;

б) с использованием более 15 бензиловых спиртов и эфиров, моделирующих фрагменты лигнина ряда п-оксибензилового спирта; в широком интервале рН, отвечающим процессам сульфитной делигнификации древесины. Проведены систематические кинетические исследования нуклеофильных реакций сульфитирования и гидролиза, реакции элиминирования и конденсации, реакции элиминирования в тяжелой воде, конкуренции нуклеофильного замещения и элиминирования; найдены кинетические параметры реакций, получены зависимости константы скорости от рН, выявлены лимитирующие стадии механизмов этих реакций, разработаны схемы, обобщающие зависимость механизмов от рН.

Таким образом, был получен обширный объем экспериментальных данных, который позволил сформулировать основы теории нуклеофильных реакций лигнина. Очень кратко основные положения этой теории можно изложить следующим образом.

1. При рассмотрении реакций лигнина необходимо учитывать его двойственную природу. С одной стороны, макромолекула должна рассматриваться как химическая индивидуальность, а с другой – она является совокупностью фрагментов, содержащих различные функциональные группы, каждая из которых в реакциях ведет себя подобно независимой кинетической частице.

2. В нуклеофильных реакциях атака реагента может быть направлена на любой из трех атомов углерода боковой цепи. Характер реакций и скорости превращений у  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов структурных фрагментов полимолекулы различны. Дана подробная характеристика реакционной способности функциональных групп боковой цепи.

3. В превращениях лигнина у бензильных атомов углерода под действием нуклеофильных реагентов существенную роль играют реакции элиминирования. Образование  $\alpha,\beta$ -двойной связи, с одной стороны, активирует нуклеофильное замещение у  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов, но с другой – стимулирует протекание реакций конденсации, снижающих реакционную способность лигнина.

4. Необходимо учитывать, что большинство нуклеофильных реакций лигнина осуществляется в условиях кислотно-основного катализа. Катализ осуществляется различными путями, что существенным образом сказывается на механизме реакций. Подробно рассмотрены механизмы превращений у всех трех углеродных атомов фенилпропановых фрагментов лигнина.

5. В ходе реакций реакционная способность макромолекулы лигнина все время изменяется. С одной стороны, протекают реакции деструкции основной полимерной цепи, возникают новые функциональные группы и макромолекула активируется по отношению к нуклеофильному реагенту. В то же время идут полимеризационно-конденсационные процессы, вызывающие дезактивацию молекулы. В самых мягких условиях наблюдается редкая сшивка, по мере ужесточения процесса формируется трехмерная жесткая сетка, перестройка которой приводит к накоплению в массе вещества бензоидных структур. Соотношение скоростей конкурирующих реакций в конечном счете определяет поведение полимолекулы в каждом конкретном случае и зависит от природы нуклеофила, рН среды и температуры. Дезактивированный лигнин, инертный в одних условиях, вследствие вскрытия новых активных группировок может стать вновь реакционноспособным в других.

Разработанная теория может быть применена к рассмотрению химизма технологических процессов, в основе которых лежат нуклеофильные реакции лигнина. В частности, это положение проиллюстрировано в работах Резникова В.М. на примере процесса сульфитной делигнификации древесины. Экспериментальные исследования позволили получить отчетливую картину превращений лигнина при сульфитной варке в зависимости от рН среды. Предложена концепция сульфитного варочного процесса, которая хорошо согласуется с положениями теории нуклеофильных реакций. Была обоснована принципиальная возможность создания новых более интенсивных режимов сульфитной варки. Разработан

режим кислой сульфитной варки с дополнительной низкотемпературной стоянкой, найдены параметры его оптимального варианта, позволяющие осуществлять более быструю и полную делигнификацию древесины и получать более высококачественную целлюлозу. Эффективность предложенного режима подтверждена результатами заводских испытаний на Кондопожском и Калининградском ЦБК-1 (1968–1969 г.).

На основе этих исследований Резниковым В.М. была подготовлена и успешно защищена докторская диссертация (1971 г.) и позже изданы две монографии «Реакционная способность лигнина» (Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В., 1976 г.) и «Химия сульфитных методов делигнификации древесины» (Боголицын К.Г., Резников В.М., 1994 г.). Резниковым В.М. с сотрудниками написана одна из шести глав в монографии «Достижения и проблемы в химии лигнина» (Грушников О.П., Елкин В.В., 1973 г.).

## **2. Исследование новых способов получения целлюлозы**

В 70-ые годы 20-го столетия во всем мире существенно изменились оценки способов получения целлюлозы. Ужесточение требований к качеству стоков и газовых выбросов промышленных предприятий поставили вопрос о необходимости отказа уже в недалеком будущем от технологий, использующих соединения серы и хлора. Это стимулировало поиски альтернативных путей делигнификации, более экологически чистых для окружающей среды. Среди альтернативных традиционным методам получения целлюлозы Резниковым В.М. было выделено два направления как наиболее перспективные. Одно из них основано на применении органических растворителей, а второе – на использовании окислительных методов. Исследования в этих областях проведены новой большой группой сотрудников (70–80-ые годы).

### **2.1. Исследование влияния органических растворителей на реакции, лежащие в основе органосольвентной делигнификации**

Было известно, что органосольвентные технологии позволяют создавать предельно замкнутые производства с получением малоизмененных сопутствующих целлюлозе веществ древесинного комплекса, что является предпосылкой для их утилизации. Однако сведения о влиянии органических растворителей на сложный характер протекающих химических процессов в

условиях делигнификации совершенно отсутствовали. В то же время в органической химии была детально изучена роль органических растворителей в химических реакциях и показано, что органические растворители оказывают сильное влияние на скорость реакций, способствуют протеканию реакции по тому или иному механизму. Например, в среде апротонных растворителей скорость реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения может увеличиваться в миллионы раз. Эти факты были еще одним из мотивов, побудивших начать изучение химических аспектов органосольвентных варок.

Исследования влияния органических растворителей на превращения основных компонентов древесинного комплекса в процессах делигнификации были проведены на модельных соединениях. Изучена кинетика следующих кислотно-каталитических реакций:

- гидролиз  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкиларильных связей лигнина,
- нуклеофильное замещение  $C_{\alpha}$ -сульфитирование и сульфидирование,
- элиминирование бензиловой спиртовой группы,
- конденсация,
- конкуренция нуклеофильного замещения и элиминирования
- гидролиз гликозидных связей лигноуглеводного комплекса и целлюлозы.

Реакции проведены в смешанных водно-органических средах. В качестве органических растворителей использованы разные по свойствам типы растворителей: апротонные – диоксан, ДМСО, ацетон и протонодонорный – уксусная кислота. Получены корреляционные зависимости константы скорости реакций от полярности среды, состава растворителя и кислотности среды.; экспериментально доказан механизм превращений; выяснена природа ускоряющего или замедляющего влияния растворителей; оценена селективность гидролитической деструкции; установлена корреляция полученных результатов с литературными данными по органосольвентным варочным процессам. В результате проведенных исследований:

- раскрыта роль органических растворителей в процессах органосольвентной делигнификации;

– с использованием химических критериев предложен методологический подход к выбору органического растворителя для кислотной делигнификации с учетом целей ее осуществления;

– предложен способ получения целлюлозного полуфабриката кислотной делигнификацией древесины в среде водного диоксана;

– открыта новая перегруппировка альдегидов в кетоны на примере превращения 2-(3,4-диметоксифенил)-этанала в метил-(3,4-диметоксифенил)-кетон.

## **2.2. Разработка окислительных способов делигнификации**

К перспективным окислительным способам получения целлюлозных полуфабрикатов можно отнести кислородно–щелочную и кислородно–содовую варки, азотнокислую варку, окислительный аммонолиз, варку с использованием в качестве окислителя хлората натрия и перекиси водорода.

Использование кислорода в качестве окислителя представляется наиболее перспективным, однако имеет ряд технологических трудностей и сложностей в аппаратурном оформлении процесса. Кислородно–щелочная варка протекает в трехфазной системе, причем кислород очень мало растворим в жидкой фазе и плохо диффундирует внутрь щепы. Поэтому щепу необходимо предварительно превращать в древесную массу, а саму делигнификацию осуществлять при высоком давлении. Это делает процесс весьма энергоемким и не селективным, т. к. кислород окисляет не только лигнин, но и полисахариды.

В. М. Резников с сотрудниками предположили, что более технологичной будет делигнификация древесины пероксидом водорода, который растворяется в жидкой фазе и легко проникает внутрь щепы. Поэтому необходимость в тонком измельчении щепы не возникает, и процесс может быть осуществлен при атмосферном или умеренном избыточном давлении. Так же как и при использовании кислорода, применение  $H_2O_2$  в качестве окислителя не вызывает образование токсичных выбросов в окружающую среду, однако пероксид водорода более технологичен, чем газообразные окислители.

### ***Варки целлюлозы с $H_2O_2$ в присутствии катализаторов***

Прежде всего было изучено воздействие пероксида водорода на компоненты древесины и найдены условия селективной окислительной

деструкции лигнина при максимальном сохранении полисахаридного комплекса.

Попытки осуществить глубокую делигнификацию древесины  $H_2O_2$  в щелочной среде за одну ступень оказались неудачными: в оптимальных условиях –  $90^\circ C$ , 5%  $H_2O_2$ , pH 11,5-12,0, 60 минут – удаляется от 70 до 90% лигнина. При этом процесс сопровождается бурным распадом пероксида водорода и оказывается неуправляемым.

Однако системные исследования показали, что можно получить целлюлозу с высокими физико-механическими характеристиками одноступенчатой варкой с водными растворами пероксида водорода, но только в присутствии катализаторов – молибдатов или вольфраматов натрия. На модельных соединениях было показано, что в присутствии катализаторов окисление лигнина пероксидом водорода идет по электрофильному механизму через промежуточную надвольфрамовую кислоту, образующую с лигнином комплекс в виде электропроводящего мостика. Таким образом, неорганическая надкислота оказалась эффективным реагентом, селективно разрушающим лигнин.

Был разработан процесс, протекающий без избыточного давления при температурах  $80^\circ C$ , концентрации  $H_2O_2$  – 6%, катализатора – 2%. Получена целлюлоза с выходом 40%, обладающая высокими физико-механическими показателями: разрывная длина 10000 м, число двойных перегибов 1400, сопротивление продавливанию 560 кПа, белизна 75%. После окончания реакции молибдаты или вольфраматы можно выделить из варочной жидкости и использовать повторно.

#### ***Варки целлюлозы с уксусной и надуксусной кислотами***

На следующем этапе исследования процесса делигнификации древесины пероксидом водорода в кислой среде продолжены с органическими надкислотами. Впервые сформулированы требования, предъявляемые к органическим растворителям, перспективным для процессов делигнификации. На основании сопоставительного анализа свойств и характеристик ряда варочных реагентов (полярная составляющая параметра Гильдебранта, обобщенный момент растворителя) в качестве перспективного была выбрана уксусная кислота.

Для удешевления процесса предложено использовать образование надуксусной кислоты из  $H_2O_2$  и уксусной кислоты «*in situ*». В момент

реакции быстро образующаяся надуксусная кислота реагирует с лигнином, а освобождающаяся уксусная кислота может снова взаимодействовать с пероксидом водорода.

Для уменьшения материальных затрат выполнен значительный комплекс работ, в результате которого создан способ получения целлюлозы в среде водных растворов уксусной кислоты. Процесс доведен до опытно-промышленной проверки на опытной базе УКРНИИБа на целлюлозно-бумажном комбинате в г. Цурюпинске. Позже в Финляндии работы в той же области по аналогичной схеме привели к созданию двух- и трехстадийных процессов, строительству и запуску в 1991 г. пилотной установки в г. Оулу на предприятии компании «Kemira» (проект «Milox»).

Изучен характер перехода полимолекул лигнина в варочный раствор при варках с надуксусной кислотой. Переход в раствор сопровождается увеличением молекулярной массы лигнина и степени его конденсации (нитробензольное окисление, степень сшивки по Флори, увеличение доли неспаренных электронов, аномальное увеличение коэффициента экстинкции и т.п.). Подробно изучено изменение функциональных групп в ходе варки. Серией экспериментов показано, что процесс инактивации лигнина протекает по механизму электрофильного замещения в ароматических ядрах лигнина.

Изучена деструкция моносахаридов в ходе уксуснокислой варки. Как оказалось порядок этой реакции имеет обратную зависимость по сравнению с порядком реакции распада полисахаридов в воде. Наиболее устойчивыми моносахаридами являются арабиноза и ксилоза; легче распадаются галактоза и глюконовая кислота.

Подробно изучены потребительские свойства целлюлозы и лигнинов, полученных в условиях уксуснокислых варок древесины.

Результаты исследований реакционной способности лигнина, выполненные Резниковым В.М. с сотрудниками, широко освещены в научной и технической литературе и использованы в теории и практике новых способов получения целлюлозы из древесины различных пород.

Результаты и методологические подходы представляют несомненный интерес и для химиков-органиков, занимающихся проблемами реакционной



способности органических соединений, выяснением механизмов реакций, природы влияния органических растворителей.

Высокая результативность проведенных исследований – это большая заслуга именно Всеволода Михайловича. Он был организатором широкого круга исследований, руководителем большого количества кандидатских и докторских диссертаций, автором многих публикаций. Он был генератором различных идей, неутомимым инициатором их воплощения в реальные эксперименты. На первых этапах вел исследователя буквально «за руку», обсуждая даже незначительные проблемы, а когда убеждался, что исполнитель уже сам в состоянии все сделать, осмыслить, отпускал его «в свободное плавание». Это все очень сильно проявлялось на начальных этапах работы. Почти ежедневно поздно вечером он заходил в лабораторию и интересовался результатами. В случае неудавшегося эксперимента успокаивал тем, что «отрицательный результат – это тоже результат, завтра найдешь то, что нужно». И тут же предлагал новые идеи. Позже, когда на кафедре был создан опытный научный коллектив, сотрудники уже могли помогать друг другу самостоятельно.

Исследования Резникова В.М. получили всеобщее признание в Советском Союзе. Их называли исследованиями «школы Резникова». Тематика кафедры входила в координационные планы АН СССР.

В эти годы в Советском Союзе и за рубежом достаточно интенсивно выполнялись химические исследования древесинного комплекса и практически ежегодно проводились конференции, семинары, совещания по этим вопросам (в городах Рига, Архангельск, Ленинград, Красноярск, Иркутск, Братск и др.). Всеволод Михайлович с особой тщательностью отбирал соответствующие материалы и готовил докладчиков. Он просил готовиться так, чтобы владеть информацией свободно, излагать, не читая по бумажке. Поэтому доклады сотрудников встречали с интересом на всех конференциях, отмечали высокий уровень исследований и мастерство докладчиков.

Благодаря личному авторитету Резникова В.М. установилось тесное сотрудничество кафедры с крупнейшими научными организациями, ведущими вузами СССР, промышленными предприятиями, такими как институт химии древесины АН Латвийской ССР, институт органической химии им. Н.Д.Зелинского АН СССР, ВНИИ гидолизной промышленности

(г. Ленинград), ЦНИИБ (г. Правдинск, Московская область), УкрНИИБ (г. Киев), Центральный научно-исследовательский институт лубяных волокон (г. Москва), Ленинградская ордена Ленина лесотехническая Академия им. С.М. Кирова, Архангельский лесотехнический институт, СибНИИЦК (г. Братск), ВНПО бумпром (г. Ленинград), Братский ЛПК, Устилимский ЛПК, Светлогорский ЦКК, ПО Борисовдрев, Витебскдрев и др.

При общении с Всеволодом Михайловичем всегда поражала широта его научного мышления, умение находить проблемы, пути их решения и огромное желание практической реализации намеченных планов. Об этом свидетельствует еще одно направление проведенных исследований в области филогении лигнина (60–70-ые годы).

### **3. Филогения лигнина**

Возникновение и изменение лигнина в процессе эволюции растительного мира на земле (филогенез) представляет интерес не только для понимания его функций в растении, но и в связи с проблемами генезиса нефти и твердых каустоболитов. Попытки решить ряд вопросов, используя простейшие качественные реакции на лигнин, привели, как оказалось при более глубоких исследованиях, к ошибочному результату, а именно: лигнин появляется только в сосудистых растениях, начиная с папоротникообразных, и отсутствует в растениях, не содержащих механических и проводящих тканей (Фукс). Для подтверждения или отрицания этой гипотезы требовалось, прежде всего, достоверно установить наличие или отсутствие лигнина в водорослях и др. низкоорганизованных растениях (мох, хвощ, папоротник, плаун), а также выявить изменения в строении лигнинов в эволюционном ряду растений.

Согласно концепции Фукса, лигнин в процессе эволюции появился только в связи с переходом растений к наземному образу жизни для придания прочности стеблю и для построения проводящих тканей. Среди низкоорганизованных растений наибольший интерес представляют сфагновые мхи, т.к. в филогенетическом ряду они занимают промежуточное положение между водорослями и наземными растениями. Именно сфагновый мох, по мнению геохимиков, является основой торфа, который

далее превращается в бурый и каменный уголь. Поэтому понятен интерес исследователей к сфагновым мхам, которые и выбирались, прежде всего, в качестве объекта изучения.

Однако, в 60-е годы 20-го столетия даже присутствие лигнина в сфагновых мхах было спорным – лишь единичные исследователи находили лигнин в этом растении, относя это вещество скорее к низкомолекулярным предшественникам – лигнанам, чем к биополимеру. Такой взгляд был результатом отсутствия работ, посвященных изучению структуры лигнина мхов, из-за применения жестких методов его изоляции из растительной ткани, неизбежно приводящих к разрушению или трансформации лигнина.

Используя прогрессивную на то время нанотехнологию изоляции лигнина из растительных материалов, Резников В.М. и Сорокина Н.Ф. получили различные препараты лигнинов мха, в том числе, лигнин механического размола (ЛМР), являющийся и на сегодняшний день наиболее близким к протолигнину препаратом, а также лигнин Пеппера, выделенный обработкой измельченного растительного сырья солянокислым диоксаном в атмосфере азота (ДЛА). Модификация методик выделения заключалась в том, что весь процесс изоляции лигнина из предварительно экстрагированной растительной муки осуществляли в бескислородной атмосфере.

Несмотря на небольшие выходы лигнинов – 0,43% препарата ЛМР и 1,3% препарата ДЛА от массы органических веществ мха, они сумели изучить химический состав и некоторые структурные особенности лигнина мха. Определив функциональный состав, молекулярную массу и расшифровав УФ– и ИК–спектры ЛМР и ДЛА, исследователи убедительно доказали, что эти препараты по определению Фрейденберга являются лигнинами. Содержание лигнина в сфагновом мхе было оценено сначала в 6,5%, а при более глубоком исследовании (Новицкий В.Ф.) – в 9-11% от абсолютно сухой органической массы. Методом нитробензольного окисления показано, что предшественниками лигнина мха являются п-кумаровый и кониферилловый спирты в соотношении 87:13. Причем обнаружилось, что степень конденсированности структурных фрагментов лигнина мха значительно больше, чем у лигнина хвойных древесных пород.

Таким образом, в отличие от лигнина хвойных, построенного преимущественно из гваяцилпропановых структурных фрагментов, лигнин

мха состоит главным образом из п-гидроксифенильных ароматических структур, которых по данным нитробензольного окисления, УФ-спектров и метоксильных групп содержится 87-88 на 100 ФПСЕ лигнина. Другой особенностью строения лигнина мха оказалась его высокая по сравнению с древесными лигнинами конденсированность. Оказалось, что наряду с алкилариловыми эфирными связями, расщепляемыми натрием в жидком аммиаке, в лигнине мха присутствуют и С-С связи, образованные в 5-положении ароматического ядра. Третьей особенностью строения лигнина мха является почти полное отсутствие  $\alpha$ -карбонильных групп, сопряженных с фенольным гидроксилем (2-3 на 100 ФПСЕ). Высокое содержание  $\beta$ -карбонильных групп авторы связывают с вторичными процессами, протекающими при выделении лигнина из мха.

Еще более убедительные данные фенолпропановой природы лигнина мхов были получены Резниковым В.М. и Новицким В.Ф., при изучении строения низкомолекулярных продуктов восстановительного расщепления простых эфирных связей лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке. Впервые для этого, кроме бумажной и тонкослойной, была использована газо-жидкостная хроматография. Для расшифровки продуктов расщепления лигниновых препаратов из сфагнового мха натрием в жидком аммиаке исследователи использовали синтезированные мономерные и димерные соединения, моделирующие структуру лигнина. ГЖХ анализ моделей и смесей продуктов расщепления позволил не только идентифицировать состав, но и оценить количество каждого компонента фенольной и кислотной фракций продуктов деструкции лигнина мха.

Тем не менее, не было ясности в вопросе возникновения лигнина и его изменений в процессе эволюции растений, поэтому Резников В.М. и Михасева М.Ф. продолжили исследования филогении лигнина, проследив как меняется его структура от низших растительных форм к высшим.

Впервые были выделены препараты ЛМР из растений одного филогенетического ряда: водоросли, хвощ, плаун, папоротник, крапива; определена молекулярная масса, элементный и функциональный состав, ИК- и УФ-спектры, изучено строение выделенных препаратов. Впервые доказано, что не только наземные растения (плаун, папоротник, крапива), но и гидрофиты (водоросли, хвощ топяной), содержат лигнин примерно в таком

же количестве, как и сфагновый мох – около 9% от абс. сухой массы растения.

По данным нитробензольного окисления и разложения металлическим натрием в жидком аммиаке установлено, что имея общие черты строения, тем не менее, лигнины изученного филогенетического ряда структурно отличаются друг от друга: это выражается в степени конденсированности их макромолекул и различном соотношении гваяцильных, сирингильных и п-оксибензильных структурных единиц. По этим данным изученные лигнины могут быть расположены в ряд по уменьшению полярности, гидрофильности, степени окисления, что коррелируется с понижением степени обводненности условий их существования при эволюционном развитии растений:

Лигнины водорослей → хвоща → плауна → папоротника → крапивы

←-----

Увеличение полярности, гидрофильности, степени окисления

←-----

Увеличение степени обводненности условий существования растений

Таким образом, доказано, что концепция Фукса о роли лигнина в растениях не отвечает современному уровню исследований. Вероятно, сильно гидрофильный лигнин водных споровых растений выполняет несколько отличные функции в их организме: например, способствует проникновению воды и минеральных веществ через ткани растения, обеспечивает питание поверхностных слоев тела при отсутствии корневой и проводящей системы; выполняет функции ионообменника, способствуя извлечению минеральных веществ из водной среды; благодаря высокому содержанию карбоксильных групп играет защитную роль, предохраняя от микроорганизмов и грибов в водных и влажных условиях существования.

Работы по филогении лигнина вызвали широкий интерес среди ботаников и биологов многих стран мира, о чем свидетельствуют высокий индекс цитирования опубликованных работ и многочисленные письма от ученых.

#### **4. Исследование процессов получения льняной целлюлозы**

Результаты и методология исследований Резникова В.М. оказалась интересной и полезной не только для ученых, работающих в области химии древесины. В конце 70-х годов по инициативе ведущих ученых Центрального научно-исследовательского института лубяных волокон (г. Москва) с кафедрой органической химии установилось тесное научное сотрудничество по льняной тематике. В течение ~10 лет проводились совместные химические исследования, относящиеся к технологии первичной обработки льняной соломы и облагораживания льняных волокон.

Разработаны методология исследования, химические и физико-химические методы анализа химического состава льняного сырья.

Изучены химические аспекты производства льняной целлюлозы, найдена взаимосвязь между химическим составом и технологическими характеристиками льняных волокон, полученных различными промышленными методами. Предложена концепция химических превращений компонентов льняной соломы в процессе первичной обработки, приводящих к получению высококачественного льняного волокна. Разработаны физико-химические способы получения льняной целлюлозы.

Выполнены исследования химического состава и возможных направлений использования отходов производства льняных волокон – льняной костры. Предложен способ получения белкового корма из костры.

Совместно с кафедрой электрохимических производств проведены исследования химических превращений компонентов льняной соломы и льняных волокон при электрохимической обработке. Предложены способ получения прядильного волокна и способ подготовки льняной ровницы к прядению.

Резников В.М. не представлял себя вне науки и даже, совмещая работу в деканате и заведывание кафедрой, он много внимания уделял аспирантам и соискателям. Им подготовлено и издано три монографии, около 300 научных статей и методических пособий, подготовлено более 20 кандидатов наук.

В работе Всеволода Михайловича всегда отличала высокая личная ответственность, требовательность к сотрудникам и надежность

публикуемых научных результатов. Своим опытом исследователя он щедро делился с другими, увлекая и заряжая их наукой, часто круто изменяя их жизнь. Так, некоторые ученики вслед за ним прибыли из Красноярска, других он пригласил в очную аспирантуру или в качестве соискателей как лучших выпускников БТИ им. С.М. Кирова, третьи пришли к нему сами, услышав об этом ученом.

Научная, педагогическая и организаторская работа Резникова В.М. была отмечена правительством тремя медалями («За трудовую доблесть», «За трудовое отличие», «Ветеран труда»), Почетной Грамотой Верховного Совета БССР, дважды Почетными Грамотами Минвуза БССР и БТИ, 6-ю знаками «Победитель соцсоревнования», знаком «Ударник 10-ой пятилетки».

Сотрудники кафедры органической химии с глубоким удовлетворением восприняли решение Совета и Ректората университета об открытии в БГТУ мемориальной доски Резникову В.М. как организатору, педагогу и ученому, отдавшему более 30 лет жизни на подготовку химических кадров в нашем вузе.

Матусевич Л.Г. кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Алексеев А.Д. кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии – первые ученики в БТИ им. С.М. Кирова проф. Резникова В.М.

P.S.

Для того, чтобы наглядно показать широту научных интересов Резникова В.М., ниже в собранном виде отражены области его научных исследований. Хочется также отдать дань уважения трудолюбию и мастерству сотрудников, которые не только активно участвовали в выполнении эксперимента, но и обогащали идеи своим видением способов решения поставленных задач, формированием теоретических представлений об изучаемых процессах. Поэтому в таблице указаны фамилии исследователей, работавших в той или иной области. После таблицы приведен список диссертаций, защищенных Резниковым В.М. и его учениками.

**РЕЗНИКОВ ВСЕВОЛОД МИХАЙЛОВИЧ  
И ЕГО НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ**

Научные направления и области научных исследований,  
соавторы и исполнители

<i>А. Разработка теории реакционной способности лигнина и его превращений в процессах делигнификации древесины</i>		
№	Область научных исследований	
1.	Начало экспериментальных и теоретических работ в области химии древесины	1955–1962гг СибТИ, Понуров Г.Д. Пен Р.З. и др.
2.	Исходные препараты лигнина и модельные соединения – синтез модельных соединений  – выделение препаратов лигнина, изучение их строения: анализ функционального состава, спектральных характеристик, гидродинамических свойств, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения – – лигнин ели сибирской ( <i>Picea abovata</i> ) – – лигнин ели обыкновенной ( <i>Picea excelsa</i> )	60–70-е годы  Якубовский С.Ф. Селиверстова Т.С. (Аникеенко) Милешкевич Я.Г. Сенько И.В. Матусевич Л.Г. Пасечник Н.И.  Понуров Г.Д. Сенько И.В.



	<ul style="list-style-type: none"> <li>– – лигнин тополя (<i>Populus Robusta</i>)</li> <li>– – лигнин льняной соломы</li> </ul>	<p>Сухая Т.В. (Соловьева) Матусевич Л.Г. Алексеев.А.Д. Милешкевич Я.Г. Званский Б.В. (80-е годы)</p>
3.	<p>Методы исследования и анализа, их совершенствование и разработка новых</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– анализ функциональных групп</li> <li>– – волюметрический метод определения карбонильных групп <ul style="list-style-type: none"> <li>– – спектрофотометрическое определение фенольных гидроксиллов (Δε-метод)</li> </ul> </li> <li>– – определение кислотных групп методом высокочастотной кондуктометрии</li> <li>– – определение γ -гидроксильных групп</li> <li>– окислительная деструкция, методика щелочного нитробензольного окисления и количественного определения ванилина, ванилиновой, сиреневой и п-гидроксibenзойной кислот</li> <li>– определение фенольных соединений реакцией с хинонмонохлоримидом</li> <li>– определение сахаров фенол-сернокислотным и толуидиновым способом</li> </ul>	<p>60–70-е годы</p> <p>Понуров Г.Д. Пен Р.З.</p> <p>Сенько И.В. Матусевич Л.Г. Сухая Т.В.</p> <p>Чудновская О.Н.</p> <p>Сенько И.В. Матусевич Л.Г.</p> <p>Сенько И.В. Милешкевич Я.Г. Сорокина Н.Ф.</p> <p>Матусевич Л.Г. Селиверстова Т.С. Якубовский С.Ф.</p> <p>Селиверстова Т.С. Грушенко М.М.</p>

	<p>– УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия лигнина, продуктов его превращений и модельных соединений</p> <p>– метод гель-фильтрации на сефадексах, определение молекулярной массы, степени полидисперсности лигнина и продуктов его превращений</p> <p>– общие принципы и методы кинетических исследований реакций лигнина</p> <p>– методы кинетических исследований реакций модельных соединений</p>	<p>Гольман Л.П. Милешкевич Я.Г. Журавлев А.Г. Матусевич Л.Г.</p> <p>Алексеев А.Д. Матусевич Л.Г. Лапицкая С.А. Милешкевич Я.Г.</p> <p>Матусевич Л.Г. Сенько И.В. Сухая Т.В. Лапицкая С.А. Милешкевич Я.Г. Алексеев А.Д.</p> <p>Якубовский С.Ф. Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Кушнер М.А. Пасечник Н.И. Чирич Л.В.</p>
4.	<p>Превращения лигнина в нуклеофильных реакциях</p> <p>– реакции у С-атомов боковой цепи модельных соединений лигнина</p> <p>– – реакции сульфитирования и гидролиза</p> <p>– – реакция элиминирования</p> <p>– – реакции конденсации</p> <p>– превращения полимолекулы, сопутствующие</p>	<p>60—70-е годы</p> <p>Якубовский С.Ф. Пасечник Н.И.</p> <p>Чирич Л.В.</p> <p>Чирич Л.В.</p>

	<p>нуклеофильным реакциям</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– – изменения химического состава и структуры полимолекулы при обработке лигнина минеральной кислотой</li> <li>– – реакции гидролитической деструкции, элиминирования и конденсации</li> <li>– реакция фенолирования и фенольная делигнификация</li> </ul>	<p>Сухая Т.В. Сенько.И.В. Алексеев А.Д. Сухая Т.В. Сенько.И.В. Алексеев А.Д. Матусевич Л.Г.</p> <p>Матусевич Л.Г.</p>
5.	Теория нуклеофильных реакций и химизм сульфитной делигнификации древесины	<p>Сухая Т.В. Сенько.И.В. Алексеев А.Д. Лапицкая С.А.</p>
6.	Влияние органических растворителей на реакции, лежащие в основе органосольвентной делигнификации	<p>70-80-е годы Селиверстова.Т.С. Кушнер М.А. Матусевич Л.Г.</p>
7.	Влияние органических растворителей на реакции деструкции гликозидных связей целлюлозы и лигноуглеводного комплекса	<p>70-80-е годы Селиверстова.Т.С. Кушнер М.А. Матусевич Л.Г.</p>
8.	<p>Разработка уксуснокислых и окислительных способов делигнификации древесины и отбели целлюлозы</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– варки целлюлозы с пероксидом водорода в присутствии катализаторов</li> <li>– варки целлюлозы с уксусной и надуксусной кислотами</li> </ul>	<p>70-80-е годы Зильберглейт М.А. Симхович Б.С. Корнейчик Т.В. Латош М.В. Алексеев А.Д. Кушнер М.А.</p>
<b>Б. Филогения лигнина</b>		

	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Выделение, строение лигнинов мха, травянистых растений, водорослей</li> <li>– связь их с лигнином высших растений</li> <li>– роль лигнина в растениях</li> </ul>	60-70-е годы Сорокина Н.Ф. Новицкий В.Ф. Михасева М.Ф.
<p><b><i>В. Разработка теоретических основ превращений компонентов в процессах первичной обработки льняной соломы и облагораживания льняных волокон (80-е годы)</i></b></p>		
1.	<p>Исследование процессов первичной обработки льняной соломы</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– разработка методологии исследования</li> <li>– разработка методов анализа химического состава льняного сырья</li> <li>– исследования химического состава льняной соломы и льняных волокон, полученных различными промышленными методами</li> <li>– исследование взаимосвязи химического состава и технологических свойств льняных волокон</li> <li>– разработка физико-химических способов получения льняной целлюлозы</li> <li>– исследование химического состава отходов производства льняных волокон и возможных</li> </ul>	Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Кузнецова И.В.  Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Кузнецова И.В. Савина И.И. Алексеев А.Д. Званский Б.В.  Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г.  Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Савина И.И. Алексеев А.Д.  Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г.

	направлений их использования	Костюкевич Л.В.
2.	Исследование процессов облагораживания льняных волокон	Латош М.В. Кушнер М.А.
3.	Исследование процессов облагораживания льняных волокон электрохимическим способом	Селиверстова Т.С. Матусевич Л.Г. Жарский И.М. Воропаев Л.Е. Маркевич Р.М. Асташко В.И.
Другие направления		
1.	Строение пиридина и его $\alpha$ - и $\gamma$ -производных	50-е годы Резников В.М.
2.	Изомеризация $\alpha$ -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа	80-е годы Маркевич Р.М.
3.	Разработка способов термической переработки гидролизного лигнина	60-е годы Морозов Е.Ф.
4.	Электрофильное сульфирование лигнина	70-80-е годы Лисова В.С.

#### Диссертации, защищенные В. М. Резниковым и его учениками

1. **Резников Всеволод Михайлович.** Спектры поглощения и строение пиридина и его альфа- и гамма-производных. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Харьков.–1954.

2. **Понуров Гелий Дмитриевич.** Исследование процесса кислотной конденсации лигнина ели сибирской. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Красноярск.–1963.

3. **Морозов Евгений Филиппович.** Разработка интенсивных методов термической переработки гидролизного лигнина. Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук, Минск.–1966.
4. **Сорокина Надежда Федоровна.** Лигнин сфагнового мха. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Минск.–1967.
5. **Сухая (Соловьева) Тамара Владимировна.** Исследование низкотемпературной кислотной инактивации лигнина в условиях сульфитной варки целлюлозы. Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук, Ленинград.–1969.
6. **Сенько Инга Викторовна.** Исследование структурных изменений лигнина в процессе кислотной инактивации. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1969.
7. **Матусевич Людмила Григорьевна.** Исследование реакции фенолирования лигнина. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Минск.–1971.
8. **Алексеев Анатолий Дмитриевич.** Исследование гидродинамических свойств изолированных лигнинов и изменения их полидисперсности в условиях сульфитного варочного процесса. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига–1971.
9. **Резников Всеволод Михайлович.** Превращения лигнина в нуклеофильных реакциях. Дисс. на соискание уч. ст. д-ра хим. наук, Рига.–1971.
10. **Гольман Леонид Петрович.** Инфракрасные спектры лигнина и его модельных соединений. Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Минск.–1974.
11. **Новицкий Виктор Филиппович.** Исследование лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции металлическим натрием в жидком аммиаке. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Минск.–1975.
12. **Милешкевич Ярослав Генрихович.** Исследование лигнина тополя (*Populus Robusta*) и его превращений в кислой среде. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1976.
13. **Лапицкая Софья Александровна.** Кинетика сульфитной варки изолированного лигнина и изменение молекулярно-массового распределения

(ММР) лигносульфоновых кислот. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Минск.–1977.

14. **Якубовский Сергей Федорович.** Механизм реакций нуклеофильного замещения в бензиловом положении структурных фрагментов лигнина при сульфитной варке древесины. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1978.

15. **Аникеенко (Селиверстова) Тамара Семеновна.** Исследование влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений фрагментов лигнина. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1979.

16. **Михасева Мария Филипповна.** Химическое исследование лигнинов филогенетического ряда травянистых растений. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1980.

17. **Латош Мечеслав Викентьевич.** Электрофильное каталитическое окисление древесины перекисью водорода. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Минск.–1981.

18. **Зильберглейт Марк Аронович.** Исследование процесса окислительной делигнификации древесины водными растворами органических надкислот. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1982.

19. **Званский Борис Викторович.** Превращения высокомолекулярных нецеллюлозных компонентов льна при термохимической обработке. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1984.

20. **Маркевич Раиса Михайловна.** Изомеризационные превращения альфа-пинена в условиях гомогенного кислотного катализа. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Ленинград.–1988.

21. **Симхович Борис Семенович.** Делигнификация древесины водными растворами уксусной кислоты. Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук, Рига.–1989.

22. **Корнейчик Тамара Владимировна.** Лигнин уксуснокислотного способа делигнификации древесины. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1990.

23. **Зильберглейт Марк Аронович.** Химия и основы технологии процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. Дисс. на соискание уч. ст. д-ра хим. наук, Рига.–1990.

24. **Кушнер Марина Александровна.** Кинетика и механизм деструкции простых эфирных связей при органосольвентной делигнификации древесины. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Рига.–1991.

#### ПОСЛЕСЛОВИЕ

К сожалению, эти исследования не получили дальнейшего продолжения. В силу различных причин они приостановлены в Беларуси более 15-20 лет назад. Мы считаем, что лигнин забыт незаслуженно и надеемся, что на улице «лигнин» в скором времени наступит праздник. К исследованиям эффективных путей вовлечения лигнина в промышленную переработку придут новые исполнители с новыми идеями и замыслами. Ведь на долю лигнина приходится  $\frac{1}{4}$  органической массы растений.

Хочется закончить словами Резникова В.М.: «в наше время, когда стала очевидной необходимость бережного расходования природных ресурсов, пренебрегать лигнином как потенциальным источником органического сырья вряд ли возможно и допустимо». Эта фраза, написанная около 40 лет назад, остается актуальной и в настоящее время.