

В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

**ПОЛИМОЛЕКУЛА ПРОТОЛИГНИНА И ЕЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ***

На основании обширного литературного материала и разносторонних химических и физико-химических исследований изменений лигнина под воздействием разбавленных минеральных кислот предпринята попытка рассмотреть упаковку протолигнина в растительной ткани, оценить его молекулярный вес и наметить общую схему превращений в нуклеофильных реакциях. Приведены доказательства того, что растительная ткань представляет собой твердый раствор трех природных полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Однако, если основу клеточной стенки образует плотноупакованная структура целлюлозы, то каркас срединной пластинки образован переплетением небольших (молекулярный вес 10 000—30 000) сильно разветвленных полимолекул лигнина, пустоты между которыми заполнены также разветвленными молекулами пентозанов и гексозанов. Анализ изменений функционального состава и кинетические исследования показывают, что параллельно нуклеофильным реакциям протекают реакции деструкции и инактивации лигнина. В результате деструктивных процессов появляются новые фенольные гидроксильные группы, активирующие α -положение. Это в свою очередь приводит к расщеплению новых связей и образованию свободных фенольных гидроксильных групп. Происходит самоактивация лигнина, и процесс приобретает характер разветвленного. Однако реакции деструкции, вскрывая новые реакционные центры, активируют одновременно как нуклеофильные реакции, так и превращения лигнина, снижающие его реакционную способность. Реакции инактивации включают три типа превращений: реакции элиминирования, реакции сшивки и образование жесткой трехмерной сетки. Первые две реакции в интервале pH 1,0—1,3 протекают с достаточно большой скоростью при температурах до 100—110°С, образование трехмерной сетки наступает в более жестких условиях — при температуре выше 110°С. Предложен механизм реакции, согласно которому редкая сшивка реализуется за счет периферийных конифероловых спиртовых и альдегидных групп. Образованию трехмерной сетки предшествует реакция элиминирования, вызывающая накопление аналогичных группировок (типа конифероловых спиртовых) в глубинных звеньях полимолекулы лигнина. Поэтому образование трехмерной сетки пространственно затруднено и протекает с достаточной скоростью только в жестких условиях. Показано, что все рассмотренные типы превращений лигнина (нуклеофильные реакции, деструктивные процессы и реакции инактивации) осуществляются в условиях кислотно-основного катализа.

Табл. 9, илл. 15, библиограф. 113 назв.

При изучении реакционной способности полимолекулы лигнина необходимо учитывать не только ее химическое строение, но и то обстоятельство, что лигнин — природный полимер, входящий в систему растительной ткани.

Собственно, на это еще в 1934 г. указывал Н. И. Никитин, когда говорил, что, «подобно другим растительным коллоидам, лигнин при действии высокой температуры и при энергичной обработке реагентами должен претерпевать частичное расщепление, диспергирование и изменение поверхности коллоидных частиц» [1].

* Сообщение 5 из серии работ, посвященных реакционной способности лигнина.

Впоследствии ряд исследователей выдвинули коллоидно-химическую гипотезу [2—8], по которой, в противоположность чисто химическим представлениям [9, 10], реакционная способность лигнина связывалась с его коллоидными свойствами.

Однако эта гипотеза страдает определенной односторонностью, так как не отражает взаимосвязи коллоидных свойств и химических превращений полимера.

Собственно коллоидно-химические представления предполагают эту взаимосвязь, но суть ее до настоящего времени остается неясной.

Полимолекула лигнина содержит ряд активных функциональных групп и группировок, способных вступать в нуклеофильные реакции одновременно и последовательно, одна за другой. Можно было ожидать, что соотношение скоростей этих реакций будет целиком определять течение того или иного химического процесса. Однако особенности химического строения фенолпропановых структурных единиц и сложность пространственной конфигурации полимолекулы способствуют протеканию внутримолекулярных реакций, которые коренным образом изменяют как реакционную способность, так и физические свойства лигнина.

Реакции лигнина, как правило, осуществляются в гетерогенной среде, причем, так как протолигнин входит в систему растительной ткани, реакционная способность в значительной степени зависит от характера его упаковки и взаимодействия с другими компонентами клеточной стенки и срединной пластинки.

В то же время нуклеофильные реакции протекают в условиях гомогенного кислотного катализа [11]*, а кислоты и основания вызывают набухание клеточной стенки и межклеточного вещества и катализируют не только основную реакцию, но и внутримолекулярные превращения лигнина, а также реакции гидролитической деструкции.

В настоящем сообщении мы попытались хотя бы отчасти раскрыть химическое содержание превращений полимолекулы и связать их с изменением надмолекулярной структуры и реакционной способности протолигнина.

СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ И УПАКОВКА ПРОТОЛИГНИНА

Химические и биохимические исследования последнего десятилетия позволили Фрейденбергу наметить схему структурного фрагмента лигнина, содержащего 18—25 фенолпропановых единиц [12]. Эта схема выгодно отличается от предложенной ранее Адлером [13] тем, что она более полно учитывает данные химического анализа, полнее описывает важнейшие превращения лигнина, а главным образом, естественно вытекает из предложенного автором механизма образования лигнина в растительной ткани. Кроме того, важным аргументом в пользу этой схемы служит выделение соответствующих олигомеров как из продуктов биосинтеза лигнина, так и из гидролизатов, полученных мягким ацидолизом древесины [14].

Из схемы, приведенной на рис. 1, вытекает, что полимолекула лигнина разветвлена и трехмерна. Такой же вывод позволяют сделать и физико-химические исследования растворов изолированных препаратов лигнина [15].

Фракционированием растворимых лигнинов, полученных путем гид-

* Своеобразие катализа в нуклеофильных реакциях лигнина состоит в том, что хотя реакции сами по себе гетерогенны, механизм катализа отвечает гомогенному.

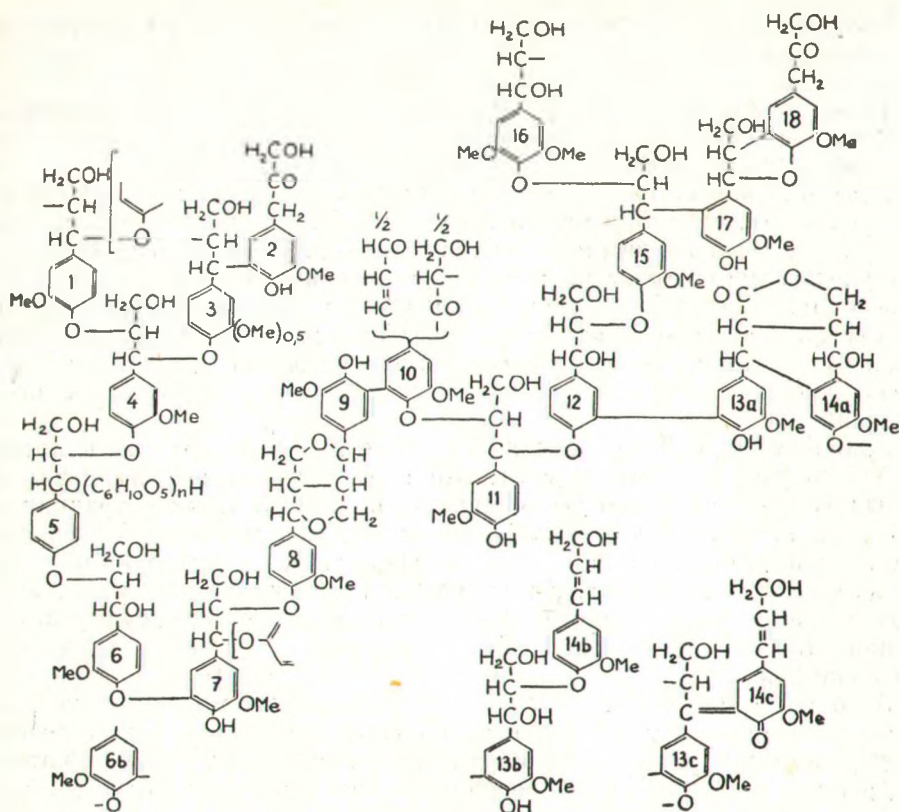


Рис. 1. Схема фрагмента макромолекулы лигнина по Фрейденбергу [12].

ролитической деструкции протолигнина, была обнаружена чрезвычайно широкая полидисперсность препаратов, что характерно для природных полимеров, обладающих сильно разветвленными макромолекулами (гликоген, амилопектин и др.).

Кроме того, изучение гидродинамических характеристик лигниновых растворов показало, что макромолекуле в растворе в наибольшей степени соответствует модель в виде поперечно-сшитой сферической частицы, так называемого микрогеля.

Схема микрогеля лигносульфоната, растворенного в воде, представлена на рис. 2.

Молекулярный вес. Важной характеристикой высокополимеров является молекулярный вес. Для протолигнина непосредственное его определение в древесине невозможно, так как метод «концевых групп», который может быть использо-

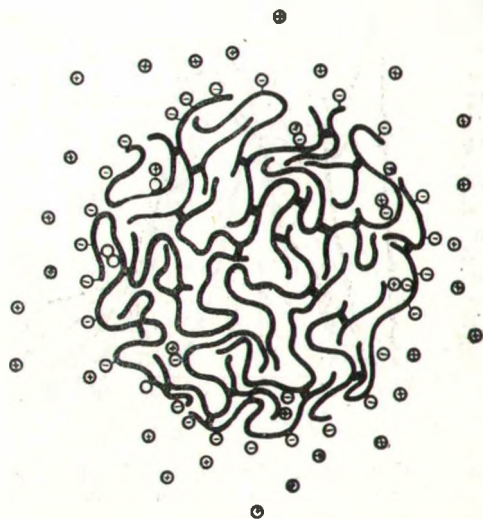


Рис. 2. Схема микрогеля лигносульфоната по Горингу [15].

ван в твердофазных системах, в случае разветвленных полимеров неприменим. Поэтому молекулярный вес лигнина был найден только для растворимых препаратов.

Приведенные в литературе значения молекулярного веса различных лигнинов колеблются в чрезвычайно широком интервале значений: от 260 [16] до $48 \cdot 10^6$ [17].

Наиболее обстоятельные исследования молекулярного веса и характера полидисперсности растворимых препаратов выполнены Маккарти с сотр. [18, 19] и Горингом с сотр. [17, 20—22]. Первые, используя различные методы очистки и фракционирования, показали, что лигносульфовые кислоты обладают широким распределением молекул по молекулярным весам — от 260 до 140 000. При многоступенчатой варке они нашли, что молекулярный вес лигносульфовых кислот в течение варки изменяется: сначала возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается.

Горинг и Ян [23], проведя аналогичное исследование (но в потоке варочного раствора), установили, что молекулярный вес лигносульфовых кислот неуклонно увеличивается от 7500 в первой фракции до 143 000 в последней. Повторной варкой выделенных лигносульфонатов они показали, что в кислом растворе происходит их гидролиз и уменьшение молекулярного веса. На этом основании был сделан вывод, что в процессе варки не происходит укрупнения молекул лигносульфонатов, а, напротив, во всех случаях после перехода в раствор их размеры уменьшаются.

Авторы не учитывают возможности конденсации молекул в твердой фазе, которая может проходить с большей скоростью и увеличивать молекулярный вес лигносульфовых кислот даже при варках в потоке.

Для экспериментальной проверки этого предположения было изучено изменение молекулярновесового распределения при обработке лигнина кислотой.

Лигнин Бьёркмана (MWL), полученный из древесины ели, обрабатывался кислотным буфером в течение 1, 2 и 9 ч при температуре 70°C . В результате такой обработки в препарате, ранее полностью растворимом в водном диоксане и диметилсульфоксиде, образовались две фракции: растворимая и нерастворимая.

Растворимая фракция была подвергнута гель-фильтрации на сефадексе G-75, чтобы получить элюентные кривые, характеризующие молекулярновесовое распределение [24].

На рис. 3 приведены кривые гель-фильтрации исходного MWL и препаратов № 1, 2 и 3. Параллельно увеличению времени обработки препарата буферным раствором наблюдается уменьшение коэффициента распределения вещества ($K_{ав}$) между жидкой и гелевой фазой. При этом одновременно возрастает ско-

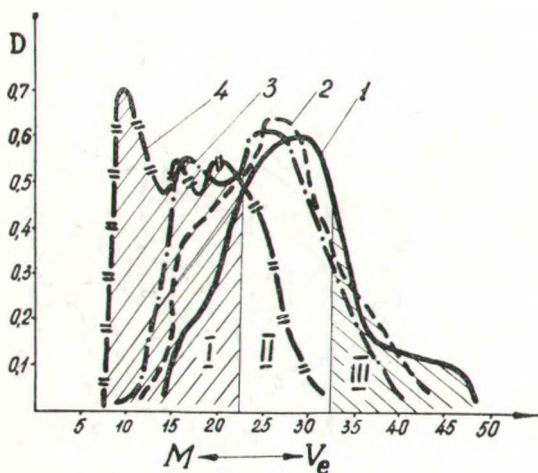


Рис. 3. Кривые гель-фильтрации MWL и конденсированных препаратов лигнина:

1 — элюентная кривая MWL; 2 — элюентная кривая препарата № 1; 3 — элюентная кривая препарата № 2; 4 — элюентная кривая препарата № 3. D — оптическая плотность; V_e — элюентный объем.

рость перемещения макромолекул через массу геля, что свидетельствует об увеличении их размеров [25]. Расчет показывает*, что для MWL $K_{av}=0,67$, для препарата, обрабатывавшегося буфером в течение 2 ч, $K_{av}=0,46$, а для обработанного в течение 9 ч $K_{av}=0,1$.

В целях выяснения влияния кислотной обработки на изменение размеров макромолекул протолигнина древесные опилки нагревались в течение 8 ч с буфером pH 1,3 при 80 и 100°С, а затем в стандартных условиях осуществлялась кислая бисульфитная варка. Из щелоков выделялись лигносульфонаты бария, тщательно очищались и подвергались гель-фильтрации на сефадексе G-75 [26].

Из рис. 4 хорошо видно, что лигносульфонаты, полученные из образцов, подвергнутых предварительной кислотной обработке, перемещаются по колонке с большей скоростью, чем контрольный образец (кривые 2, 3 и 1

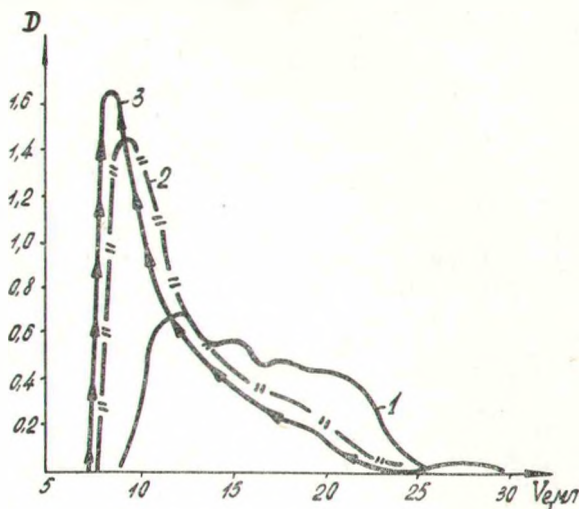


Рис. 4. Кривые гель-фильтрации лигносульфонатов бария:

1 — из контрольного щелока; 2 — из щелока, полученного при варке древесины, инактивированной при 80°С; 3 — из щелока, полученного при варке древесины, инактивированной при 100°С. D — оптическая плотность; V_e — элюентный объем.

соответственно), т. е. налицо возрастание их молекулярного веса. Кроме того, необходимо отметить, что препарат № 3 обладает коэффициентом распределения, приближающимся к нулю и, следовательно, проходит через гель, почти не разделяясь на фракции. Более того, при его гель-фильтрации на сефадексе G-100 характер элюентной кривой также свидетельствовал об отсутствии эффективного фракционирования, а это значит, что молекулярный вес препарата превышает 100 000.

Таким образом, очевидно, что даже мягкое химическое воздействие как на изолированные лигнины, так и на протолигнин приводит к сшивке макромолекул в твердой фазе. Поэтому на основании данных о молекулярном весе препаратов, изолированных в кислых средах, получить даже ориентировочное представление о молекулярном весе протолигнина не представляется возможным.

Известны только три препарата, полученные с использованием нейтральных сред: лигнин Бьёркмана, «нативный лигнин» и лигнин, выделенный при размоле древесины в шаровой мельнице (BMWL) [27].

«Нативный лигнин» был подробно исследован Гессом [28]. По его сведениям, нефракционированный исходный препарат имел среднечисленный молекулярный вес $M_n=4200$, а молекулярный вес отдельных фракций колебался от 2800 до 6700. Этот препарат химически неизме-

$$* K_{av} = \frac{v_e - v_0}{v_l - v_0} (1),$$

где v_e — элюентный объем, мл;
 v_0 — свободный объем геля, мл;
 v_l — полный объем геля в колонке, мл.

нен и характеризует низкомолекулярную фракцию протолигнина. Как видно из данных Гесса, полидисперсность препарата невелика.

Используя для фракционирования «нативного лигнина» гель-фильтрацию, Экман и Линдберг [29] нашли подтверждение этому, установив, что элюентная кривая, полученная на сефадексе G-50, имеет почти симметричную форму.

Для лигнина Бьёркмана методом седиментационного равновесия был определен среднечисленный молекулярный вес 11 000 [31]. Ранее нами сообщалось, что диализом через целлофановую мембрану была выделена высокомолекулярная фракция MWL со среднечисленным молекулярным весом, равным 200 000 [31]. Однако в дальнейшем этот результат не подтвердился, так как в последующих тщательно поставленных экспериментах было найдено, что после 5 сут диализа препарат, оставшийся в диализере (60% исходного вещества), обладал молекулярным весом, не превышающим 20 000 [32].

Расположение кривой гель-фильтрации MWL (см. рис. 3, кривая 1) на элюентной диаграмме (сефадекс G-75) также говорит о том, что молекулярный вес наиболее высокомолекулярной фракции не больше 25 000. При этом кривая весьма симметрична, что указывает на сравнительную гомогенность лигнина Бьёркмана*. Низкомолекулярный «хвост» диаграммы, вероятно, образован «нативным лигнином», не полностью извлеченным при спирто-бензольной экстракции исходного сырья.

Гомогенность MWL, в отличие от препаратов, полученных гидролитической деструкцией, где молекулярный вес фракций колеблется в чрезвычайно широком диапазоне [16—22], свидетельствует о том; что при виброразмоле древесины, вероятно, не происходит беспорядочной деструкции, так же как и сшивки макромолекул. Поэтому можно полагать, что лигнин Бьёркмана по размерам молекул близок протолигнину.

Для оценки молекулярновесового распределения полимолекул протолигнина представляет особый интерес препарат BMWL, который получается в условиях, исключающих как деструкцию, так и сшивку полимолекул лигнина. Химическая характеристика и инфракрасные спектры препарата говорят о его близости к MWL, однако сведения о молекулярновесовом распределении, к сожалению, отсутствуют.

Итак, можно сказать, что лигнин древесины хвойных пород содержит две фракции: низкомолекулярную со среднечисленным молекулярным весом от 3000 до 7000 и высокомолекулярную, среднечисленный молекулярный вес которой лежит в интервале 10 000—25 000.

Небольшой молекулярный вес протолигнина находится в полном соответствии с механизмом его отложения в растительной ткани.

Согласно взглядам Фрейденберга [12], лигнин образуется непосредственно в клеточной стенке в результате хаотической радикальной полимеризации трех *n*-оксикоричных спиртов. Развитие процесса полимеризации в присутствии молекул полисахаридов неизбежно должно ограничиваться частым обрывом растущих полимерных цепей при их столкновениях с инородными молекулами.

Подобный механизм обрыва цепи наблюдали Фрейденберг с сотр. при получении дегидрополимеризатов из растворов, в которые были добавлены моносахариды [33, 34]. Кроме того, факт химической связи лигниновых полимолекул с гемцеллюлозами был установлен Бьёркманом при тщательном исследовании химического состава MWL и лигноуглеродного комплекса [35].

Из сказанного не следует делать вывода, что при полимеризации

* Это предположение было подтверждено экспериментально (см. сообщение в этом сборнике на стр. 47—48).

лигнина обрыв цепи происходит только в результате столкновения полимерных цепей с молекулами углеводов. Несомненно, существуют и другие механизмы. Здесь важно только подчеркнуть, что полимеризация в присутствии углеводных компонентов клеточной стенки должна неизбежно привести к полимеру с невысоким молекулярным весом.

Упаковка протолигнина. Распределение лигнина в растительной ткани изучал Ланге [36, 37], который разработал методику получения ультрафиолетовых спектров тонких срезов древесины. Воспользовавшись тем, что лигнин поглощает в области 200—400 мк, а углеводы при этих длинах волн прозрачны, он использовал ультрафиолетовую спектрометрию для определения содержания лигнина в клеточной стенке и срединной пластинке. По его данным, в межклеточном веществе содержится 70—80% лигнина, причем от первичной стенки к полости клетки его содержание падает (рис. 5). Состав срединной пластинки исследовал Бейли [38], установивший, что она содержит 71% лигнина, 14% пентозанов и 4% гексозанов.

Вопрос об упаковке лигнина возник из потребности найти объяснение нерастворимости протолигнина в воде и органических растворителях. В связи с этим рассматривались три гипотезы, по которым либо лигнин химически связан с углеводами [39], либо образует трехмерную структуру [18, 20, 39, 40], либо с другими компонентами растительной ткани образует твердый раствор [41].

Химическая связь протолигнина с углеводами в настоящее время уже не вызывает сомнений, однако при соответствующих условиях, как свидетельствуют общеизвестные факты, она не препятствует его растворению в ряде растворителей. Лигнин Бьёркмана при выделении переходит в раствор в виде блокполимера, содержащего от 3 до 10% углеводов.

В препарате, полученном кратковременным нагреванием древесной муки под азотом с подкисленным водным диоксидом (препарат ДЛА), также содержатся полисахариды, иногда в количестве, превышающем 10% [42].

Кроме того, если остаток после извлечения MWL обработать диметилформамидом, можно выделить лигнуглеводный комплекс [35], в который входит свыше 30% углеводов.

Идея о трехмерной сетке разрабатывалась Маккарти [18] и Горингом [15] с сотр., однако четкого представления о ее характере сформулировано не было.

Маккарти только отмечает, что лигнин — разветвленный полимер, существующий в древесной ткани в основном в виде больших молекул, образующих друг с другом или с углеводами пространственную сетку.

Горинг также пишет, что цепи лигнина сшиты друг с другом различными способами, образуя разветвленную сетку. В другом месте он утверждает, что если протолигнин в древесине находится в виде трехмерной сетки, то по крайней мере часть его должна «расти» вокруг молекул углеводов, вследствие чего их невозможно отделить друг от друга.

Концепция трехмерной сетки исходит из того, что лигниновая макро-

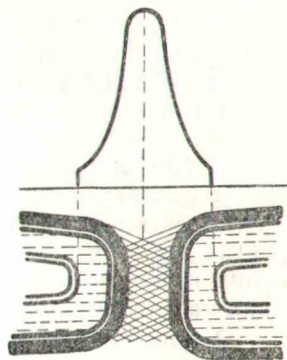


Рис. 5. Распределение лигнина в срединной пластинке по Ланге [37].

молекула сильно разветвлена и обладает очень большим молекулярным весом.

Первое можно считать бесспорным. Что же касается молекулярного веса, то выше были приведены аргументы, говорящие о невысоком молекулярном весе протолигнина, и было показано, что высокомолекулярные фракции лигносульфоновых кислот и других изолированных лигнинов образуются в результате поликонденсации протолигнина в твердой фазе.

Неудачен сам термин «трехмерная сетка», так как в химии высокополимеров обычно принято называть трехмерной жесткую сетку, исключаящую подвижность отдельных звеньев и возможность образования различных конформаций. Такого рода сетку образуют фенол-формальдегидные смолы в стадии резита, каучуки с высоким содержанием серы и т. д.

Несомненно, что всякая полимерная молекула трехмерна, так как ее элементарные звенья не лежат в одной плоскости. Однако макромолекулы лигнина не утратили конформационной подвижности и жесткой сетки не образуют. В действительности жесткая сетка, как будет показано ниже, возникает только при химическом и термическом воздействии на лигнин.

Альтернативой первым двум гипотезам служит идея Бьёркмана о твердом растворе. Исходя из нее он разработал метод выделения препарата, названного его именем, однако детально представления о твердом растворе Бьёркманом развиты не были.

Полезная информация, служащая подтверждением гипотезы Бьёркмана, была получена в нашей лаборатории Л. Г. Матусевич при исследовании в идентичных условиях кинетики фенолирования препарата ДЛА и протолигнина [43, 44].

На стр. 16—19 подробно рассмотрены результаты этих экспериментов, а в табл. 1 представлены некоторые кинетические характеристики реакции.

Из табл. 1 следует, что скорость фенолирования протолигнина в 3700 раз ниже скорости фенолирования ДЛА. Между тем в реакции участвуют одни и те же группировки, так как в обоих случаях при одинаковой температуре в лигнин вводится равное количество фенола. Влияние на реакцию диффузии реагента в толщу вещества также должно быть исключено, поскольку обе реакции описываются с помощью кинетического уравнения второго порядка (рис. 6); кроме того, математическая обработка экспериментальных данных с помощью топохимического уравнения Колмогорова—Ерофеева (см. стр. 18) для реак-

Таблица 1

Кинетические параметры реакции фенолирования протолигнина и ДЛА

Объект исследования	Температура реакции, °С	Константа скорости $k \cdot 10^3, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{л}$	Температурный коэффициент реакции γ	Энтропия активации $\Delta S, \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$
ДЛА	32	61	3,5	—10,7
„	42	215		
Протолигнин	82	2,05	1,7	—57,3
„	92	3,52		
ДЛА*	62	2650		
Протолигнин*	62	0,72		

* Константы скорости получены расчетом.

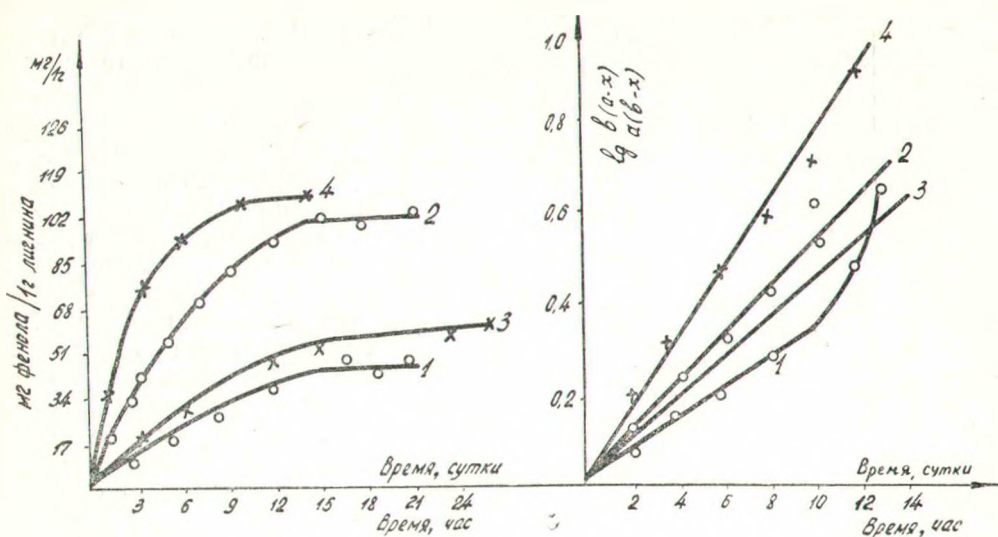


Рис. 6. Кинетические кривые фенолирования древесины (1 — при 82°С; 2 — при 92°С) и препарата ДЛА (3 — при 32°С; 4 — при 42°С).

ции фенолирования древесины при температурах ниже 100°С дает значение коэффициента n , близкое единице (табл. 4), что указывает на течение процесса в кинетической области.

Таким образом, как чисто химическая, так и чисто физическая трактовка наблюдаемых различий скорости рассматриваемых реакций должна быть исключена.

В то же время сопоставление энтропии активации (см. табл. 1) говорит о том, что на течение реакции в древесине оказывают большое влияние стерические факторы, отсутствующие при реагировании изолированного лигнина.

Так как в реакции участвуют в обоих случаях одни и те же группы и в обоих случаях превращения протекают по S_N2 механизму, то изменение энтропии переходного состояния может быть обусловлено только упаковкой протолигнина.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в древесной ткани лигнин аморфен [45], но кинетические данные говорят о компактности упаковки. Нам представляется, что, рассматривая упаковку лигнина в растительной ткани, необходимо дифференцировать подход к двум таким морфологическим элементам, как клеточная стенка и срединная пластинка, причем, так как в межклеточном веществе содержится основная масса лигнина, для понимания его реакционной способности особенно важно отчетливо представить упаковку лигнина в срединной пластинке.

В отличие от клеточной стенки, основой которой служит плотноупакованная целлюлозная структура, каркас срединной пластинки образован переплетением небольших (мол. вес 10 000—25 000) сильно разветвленных полимолекул лигнина. Пустоты между ними заполнены короткими, тоже разветвленными молекулами пентозанов и гексозанов.

В отдельных точках лигнина и полисахариды связаны ковалентными связями, однако в основном межмолекулярное взаимодействие как между однородными молекулами, так и между лигнином и полисахаридами осуществляется водородной связью.

Сильная водородная связь в лигнине была установлена с помощью инфракрасных спектров [46—48]. На рис. 7 приведен спектр диоксан

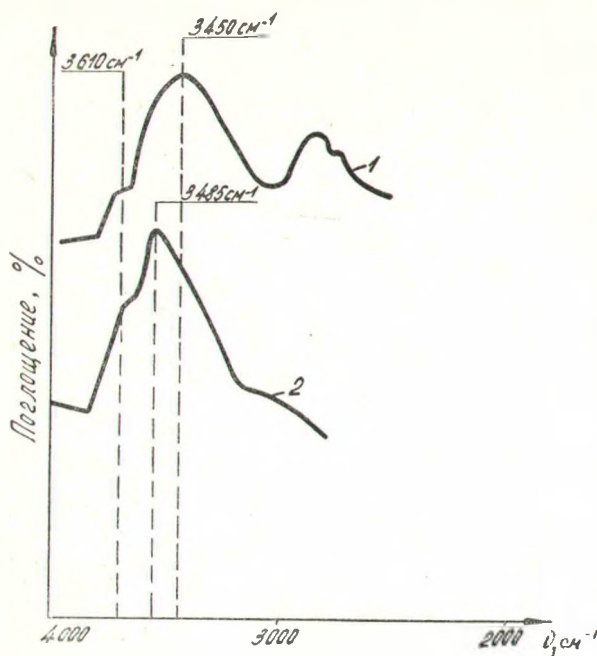


Рис. 7. ИК-спектр диоксанлигнина, полученный на призме LiF.
Запрессовка: 1 — в КВг; 2 — в диоксане.

лигнина, полученный в запрессовке (кривая 1) и в диоксановом растворе (кривая 2).

Коротковолновую полосу при 3619 cm^{-1} , проявляющуюся в виде изгиба, следует отнести к валентным колебаниям свободных гидроксильных групп. Ее малая интенсивность говорит о незначительном их содержании в лигнине, и, таким образом, очевидно, что основная масса гидроксильных включена в водородную связь.

Для этих групп характерна сильная широкая полоса при 3450 cm^{-1} . Справедливость отнесения подтверждается батохромным смещением относительно полосы 3619 cm^{-1} , диффузным характером и, наконец, тем, что в диоксане она

сдвигается в сторону больших частот, сужаясь и превращаясь в пик (кривая 2).

Поскольку при образовании водородной связи, согласно исследованиям Беджера и Бауера (см. [49]), смещение полосы гидроксильной группы на 35 cm^{-1} соответствует энергии связи в 1 ккал, то нетрудно подсчитать, что энергия водородной связи в лигнине составляет 4,0—5,0 ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется со значением, полученным для энергии водородной связи в спиртах [50].

Хотя для единичной связи эта величина в 15—20 раз меньше энергии ковалентной связи, при связывании полимолекул лигнина друг с другом и полисахаридами благодаря большому числу реагирующих группировок возникают огромные энергии взаимодействия между полимерными молекулами. В результате создается компактная структура межклеточного вещества, которая в самом прямом смысле представляет собой твердый раствор.

В клеточной стенке картина противоположна: упакованная в микрофибриллы целлюлоза образует построенный по строгой системе каркас клеточной стенки, а лигнин заполняет пустоты. По теории Фрейденберга [12], лигнин заполняет межцеллюлозное пространство, пронизывает всю ткань, обволакивая поверхность микрофибрилл и проникая в аморфную область целлюлозы и гемицеллюлоз. Он полагает, что большая часть лигнина связана с полисахаридами и его роль заключается в пропитывании и связывании целлюлозных волокон в клеточной стенке, что придает ей особую прочность. В этом смысле, по Фрейденбергу, растительную ткань можно уподобить железобетону [51].

РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Гидролитическая деструкция лигнина обнаруживается уже в очень мягких условиях кислотной обработки. Это иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2.

Увеличение содержания фенольных гидроксидов параллельно усилению жесткости условий реакции говорит о расщеплении α - и β -арил-алкильных эфирных связей [54, 55], что сопровождается деструкцией полимерной цепи и образованием низкомолекулярных фрагментов макромолекулы.

На рис. 8 приведены УФ-спектры поглощения гидролизатов лигнина, полученных при его обработке кислотным буфером [53]. Характер спектров подтверждает, что в результате деструкции действительно в раствор перешли фрагменты макромолекулы лигнина. Очевидно, в условиях мягкого гидролиза происходит разрыв только лабильных бензильных эфирных связей, которые были открыты Фрейденбергом с сотр. [54] при мягком алкоголизе лигнина Бьёркмана.

В табл. 2 иллюстрируется изменение содержания карбонильных групп. С увеличением температуры кислотной обработки их количество в лигнине сначала уменьшается, а затем начинает возрастать. Одновременно происходит изменение соотношения α -, γ - и β -карбониллов, что видно из сопоставления инфракрасных спектров исходного MWL и кон-

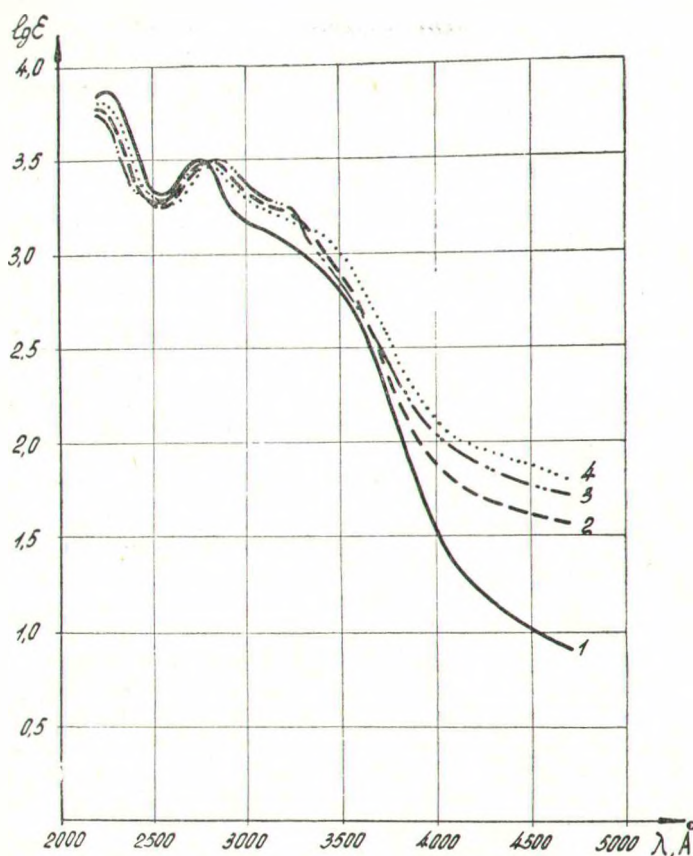


Рис. 8. УФ-спектры гидролизатов лигнина:

1 — исходный MWL в водном диоксиде; 2 — гидролизат, полученный при 80° С; 3 — гидролизат, полученный при 90° С; 4 — гидролизат, полученный при 100° С.

Изменение содержания функциональных групп в препаратах лигнина, подвергнутых кислотной обработке при температурах 60—200°C [52, 53]

№ препарата	Условия реакции			Функциональные группы, атомн. ед./C ₆ C ₃				
	температура, °C	среда	время, ч	гидроксильные			бензильные спиртовые и атерифицированные	карбонильные
				спиртовые	фенольные	общие		
Необработанный препарат								
1	60	pH 1,3	8,0	0,874	0,310	1,184	0,480	0,227
2	70	pH 1,3	8,0	1,089	0,334	1,423	0,480	0,203
3	80	pH 1,3	8,0	1,060	0,360	1,420	0,337	0,152
4	100	0,5% H ₂ SO ₄	2,0	0,830	0,360	1,190	0,244	0,170
5	150	0,5% H ₂ SO ₄	2,0	0,660	0,340	1,000	0,175	0,173
6	200	0,5% H ₂ SO ₄	2,0	0,496	0,504	1,000	0,065	0,185

денсированных препаратов № 2 и 3 (рис. 9). Полосы 1660 $см^{-1}$ и 1720 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями соответственно карбониллов, сопряженных с фенольным гидроксидом (α -карбонилы и кониферилловые альдегидные группы), и β -карбонильных групп. Отчетливо видно уменьшение интенсивности первых в препаратах № 2 и 3 и возрастание вторых в препарате № 3 [55].

Механизм образования карбониллов при гидролитических реакциях убедительно показан в экспериментах с модельными соединениями [56, 57].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при кислотном катализе гидролитическая деструкция происходит в широком диапазоне реакционных условий, причем она сопровождается существенным изменением функционального состава лигнина и, следовательно, не может не сказываться на его реакционной способности.

Подробно роль деструктивных реакций была изучена при исследовании кинетики фено-

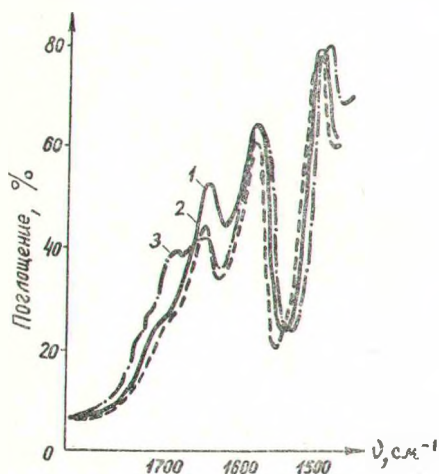


Рис. 9. ИК-спектры MWL и продуктов его конденсации в области поглощения карбонильных полос:

1 — исходный препарат MWL; 2 — MWL, конденсированный при 100°C; 3 — MWL, конденсированный при 200°C.

Таблица 3

Фенолирование лигнина Бьёркмана

Время реакции, ч	Количество введенного в лигнин фенола, мг/г
2	108
96	108
144	112
182	123
240	134

лирования изолированных препаратов и протолигнина. Реакция проводилась в разбавленном водном растворе фенола при pH 1,0 [43].

При температуре 92°С в препараты MWL и ДЛА вводилось довольно быстро примерно 108 мг фенола на 1 г лигнина. В течение 100 ч количество вводимого фенола оставалось неизменным, а затем ступенчато, через значительные промежутки времени, стало возрастать, что видно из табл. 3.

Аналогично протекало фенолирование и лигнина в древесине. За 336 ч было введено 107 мг фенола на 1 г протолигнина, затем еще через 380 ч количество введенного фенола начало опять повышаться [44].

Строгое подчинение реакции фенолирования в мягких условиях уравнению второго порядка (см. рис. 5) говорит об относительно простом течении процесса: вероятно, о реагировании одного типа функциональных групп либо нескольких, но с очень близкими скоростями реакции взаимодействия с фенолом. С другой стороны, один и тот же предел насыщения для ДЛА и протолигнина указывает на идентичный характер превращения.

Пересчет прореагировавшего фенола в молях на фенилпропановую структурную единицу показывает, что за 2 ч примерно каждая пятая структурная единица вступила в реакцию с фенолом. Это означает, что прореагировать должны, по крайней мере, все кониферилловые альдегидные группы, β-кетонные и *n*-оксибензиловые спиртовые и эфирные.

Реакция у α-углеродного атома строго доказана Кратцлем с сотр. [58] и подтверждается щелочным нитробензольным окислением фенолированной древесины. Выход ванилина из нес составил 2,4% против 7,5% выхода из древесины, не обработанной фенолом. Реакция β-карбонильных групп с фенолом описана Мартоном [64]. Что касается кониферилловых альдегидных групп, то их высокая реакционная способность в нуклеофильных реакциях [66, 67] дает основание полагать, что они достаточно активны и в рассматриваемой реакции.

Поскольку все наиболее активные группировки за 2 ч уже прореагировали, то дальнейшее фенолирование возможно только при возникновении новых реакционных центров, образование которых происходит

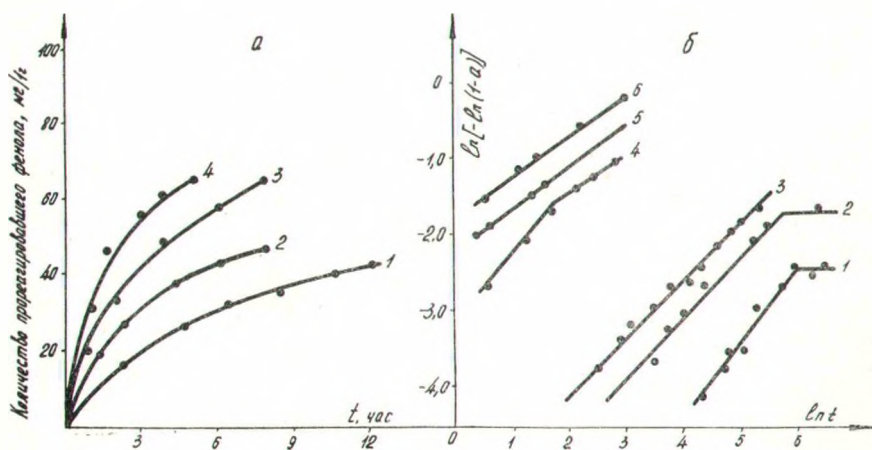


Рис. 10. Кинетические кривые фенолирования древесины.

а — фенолирование при температурах: 1 — 150°С; 2 — 160°С; 3 — 170°С; 4 — 180°С.
 б — зависимость $\ln[-\ln(1-a)]$ от $\ln t$ при температурах: 1 — 82°С; 2 — 92°С; 3 — 102°С; 4 — 150°С; 5 — 160°С; 6 — 170°С.

в результате расщепления β -арилэфирных связей. Гидролиз же этих связей в мягких условиях реакции протекает с очень малой скоростью. Поэтому аналитическое определение прореагировавшего фенола становится возможным через значительные промежутки времени и создается впечатление скачкообразного течения процесса.

Если проводить реакцию при более высокой температуре, общий характер ее остается неизменным, но вследствие большой скорости превращения картина усложняется.

На рис. 10,а приведены кинетические кривые реакции фенолирования при температурах 100—170°С.

При температурах выше 100°С интегральный метод обработки экспериментальных данных применить нельзя было, так как в этом случае не был достигнут предел насыщения древесины. В то же время в этих условиях значительную роль играют деструктивные процессы, в результате которых вскрываются новые функциональные группы, способные конденсироваться с фенолом. Следовательно, предел насыщения, если он и будет достигнут, не может характеризовать количества исходных группировок лигнина, вступающих в реакцию.

Дифференциальный метод обработки экспериментальных данных не дал положительных результатов, и в связи с этим для анализа кинетики процесса было использовано уравнение Колмогорова—Ерофеева [61]

$$\ln K = \ln [-\ln(1-\alpha)] - n \ln t, \quad (2)$$

где α — доля прореагировавшего вещества;
 n и K — коэффициенты реакции;
 t — время.

На рис. 10,б приведены графики зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$. В случае применимости уравнения (2) следует ожидать линейного характера этой зависимости. Как видно из рис. 10, уравнение Колмогорова—Ерофеева удовлетворительно описывает реакцию взаимодействия протолигнина с фенолом.

В табл. 4 приведены значения констант скорости k , коэффициентов n , K и $K_{\text{эф}}$ — эффективных констант скорости реакции.

Из данных табл. 4 следует, что коэффициент n , равный при температуре 82°С единице, затем неуклонно уменьшается, достигая при 150°С постоянного значения 0,5. По Б. В. Ерофееву [61], отклонение n от целочисленного значения свидетельствует о сложном течении процесса: участии в реакции реакционных центров различной природы, неравномерности их распределения на реакционной поверхности, диффузионных явлениях и т. д. Т. В. Сакович [62] отмечает, что $1-n$ служит мерой

Таблица 4

Константы скорости, коэффициенты n и k , эффективные константы скорости для реакции лигнина с фенолом

Параметры	Температура, °С					
	82	92	102	150	160	170
$k \cdot 10^3$	2,05	3,47				
$K \cdot 10^3$	0,245	1,60	4,00	40/84	101	168
$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$	2,45	3,60	4,36		64,1	141,3
n	1,00	0,83	0,74	0,97	0,5	0,5

Примечание. $K_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости реакции, рассчитанная по Т. В. Саковичу [62].

погружения реакции в диффузионную область, а С. А. Казеев [63] нашел, что при $n=0,5$ уравнение описывает строго диффузионное течение процесса, причем в этом случае значение n не изменяется с температурой.

Таким образом, анализ величин n при сопоставлении с другими экспериментальными данными позволяет получить определенную информацию о механизме химического превращения.

Невозможность математического описания кинетики взаимодействия протолигнина с фенолом при температурах выше 100°C обычно принятыми дифференциальными и интегральными методами говорит о сложном, многоплановом течении процесса, а подчинение его уравнению Колмогорова—Ерофеева позволяет сделать важные заключения о характере превращений лигнина.

Дело в том, что при выводе уравнения (2) не делалось никаких предположений относительно свойств реагирующей системы. Было только принято, что ход процесса определяется двумя частными превращениями: образованием начальных центров и процессом роста реагирующих ядер вокруг этих центров. Однако, как замечает Б. В. Ерофеев, «любой механизм образования начальных центров, состоящий из последовательных стадий, например из последовательных химических реакций, будет вести к такому же топокинетическому уравнению» [61].

Приложимость топокинетического уравнения к реакции лигнина с фенолом нужно трактовать следующим образом: молекула лигнина обладает рядом различающихся по реакционной способности функциональных групп и группировок, вступающих параллельно (с различной скоростью) и последовательно в реакцию. Более того, относительное содержание активных группировок в течение процесса не только не уменьшается, но может возрастать вследствие деструктивных превращений лигнина, приводящих к увеличению содержания β -карбонильных групп и свободных фенольных гидроксильных групп.

Высокая реакционная способность β -карбонильных групп была показана рядом авторов [64—66] и интерпретирована нами [67].

Вследствие деструктивных процессов непрерывно вскрываются новые фенольные гидроксильные группы, активирующие α -положение. Это в свою очередь приводит к расщеплению новых связей и образованию свободных фенольных гидроксильных групп и т. д. Таким образом, имеет место как бы самоактивация лигнина, и процесс приобретает характер разветвленного цепного, однако отличается от последнего тем, что по мере истощения реакционноспособных групп он постепенно затухает.

Такая динамическая концепция позволяет понять многие особенности реакционной способности лигнина, в частности, например, естественно объясняет, почему инактивированный предгидролизом лигнин растворяется в условиях длительной сульфитной варки.

ИНАКТИВАЦИЯ ЛИГНИНА

Под инактивацией принято понимать явление снижения реакционной способности лигнина по отношению к сернистой кислоте и ее солям в условиях сульфитной варки целлюлозы [68].

Такое искусственное сужение понятия инактивации обусловлено тем, что систематические исследования реакционной способности лигнина тесно связаны с выяснением механизма делигнификации древесины, а наиболее отчетливо инактивация лигнина проявляется именно в сульфитном варочном процессе.

Под инактивацией мы будем понимать любые химические и физико-химические изменения лигнина, снижающие его реакционную способность.

Поскольку существуют две принципиально отличные точки зрения на реакционную способность лигнина, соответственно и инактивацию различные авторы рассматривают либо как коллоидный, либо как чисто химический процесс.

В коллоидной гипотезе предполагается, что торможение процесса делигнификации древесины связано с агломерацией частичек лигнина [5, 6] или с так называемым явлением коалесценции [69—71], снижающими в процессе варки реакционную поверхность и тем самым тормозящими реагирование лигнина с сульфитным варочным раствором.

Химическая гипотеза отождествляет инактивацию с конденсацией [68, 72—77], рассматривая последний процесс в качестве конкурирующего с реакциями сульфитирования и растворения лигнина.

Исследование кинетики инактивации в условиях, соответствующих стадии пропитки при сульфитной варке [78], показало, что процесс описывается топохимическим уравнением (2), в котором коэффициент n в интервале температур 60—100°С монотонно изменяется от 0,5 до 1,0. Следовательно, скорость превращения в низкотемпературной области лимитируется скоростью подачи катализатора (H^+) к реакционным центрам, а при температурах, близких к 100°С, подчиняется общим законам химической кинетики.

В то же время при фенолировании древесины наблюдается картина, обратная той, о которой говорилось выше: при температурах от 30 до 90°С процесс описывается обычным кинетическим уравнением реакции второго порядка, а при температурах, близких к 100°С и выше, — топохимическим уравнением (2).

Если бы в результате воздействия температуры и разбавленной кислоты происходило чисто физическое изменение реакционной поверхности (агломерация, коалесценция), то оно бы в равной мере сказывалось на механизме любого химического процесса, чего на самом деле нет.

Кроме того, согласно гипотезе коалесценции, лигнин в растительной ткани при нагревании переходит в пластическое состояние и при этом слипается. Между тем кинетика инактивации показывает, что процесс торможения варки протекает при низких температурах в диффузионной области и смещается в кинетическую при таких температурах, когда становится возможным переход лигнина в пластическое состояние.

Таким образом, приходится признать, что гипотезы об агломерации или коалесценции лигнина в условиях кислотной обработки несостоятельны, а истолкование явления инактивации следует искать в изменениях химического состава и структуры.

Изменения функционального состава. В табл. 2 приведены результаты систематических исследований изменений функционального состава лигнина Бьёркмана при действии на него разбавленных минеральных кислот в интервале температур 60—200°С [52, 53]. Данные табл. 3 позволяют проследить динамику этих изменений и обнаружить определенные закономерности.

Во всем изученном температурном интервале происходят изменения всех функциональных групп за исключением метоксильных, содержание которых практически остается постоянным.

Первыми, в самых мягких условиях, начинают исчезать карбонильные группы. Их общее количество сначала уменьшается примерно на 1/3, а затем, при температурах инактивации выше 150°С, несколько возрастает. При этом, как уже отмечалось, происходит их перераспре-

деление в пользу β -карбониллов; α - и γ -карбонильные группы резко различаются по реакционной способности: первые инертны, вторые чрезвычайно реакционноспособны. Поэтому естественно предположить, что уменьшение содержания карбонильных групп происходит за счет γ -карбониллов. Однако их в лигнине не более 0,04 на 1 OCH_3 -группу [65], в то время как всего карбонильных групп теряется 0,06—0,07/ OCH_3 . Разность в 0,02—0,03/ OCH_3 карбонильные группы, очевидно, приходится на α - и β -карбонилы. Предположительно, первые из них удаляются вместе с фрагментами лигнина, которые переходят в раствор при гидролизе. Затем происходит элиминирование бензиловых спиртовых и этерифицированных групп, которые при достаточно длительном времени обработки могут быть удалены полностью. По данным М. И. Чудакова, чрезвычайно лабильны и γ -гидроксилы [83].

Таким образом, при кислотной обработке лигнина Бьёркмана происходит потеря всех наиболее активных функциональных групп боковой цепи. Одновременно в лигнине накапливаются непредельные группировки, которые образуются в результате реакции элиминирования воды с образованием двойной связи в α, β -положении.

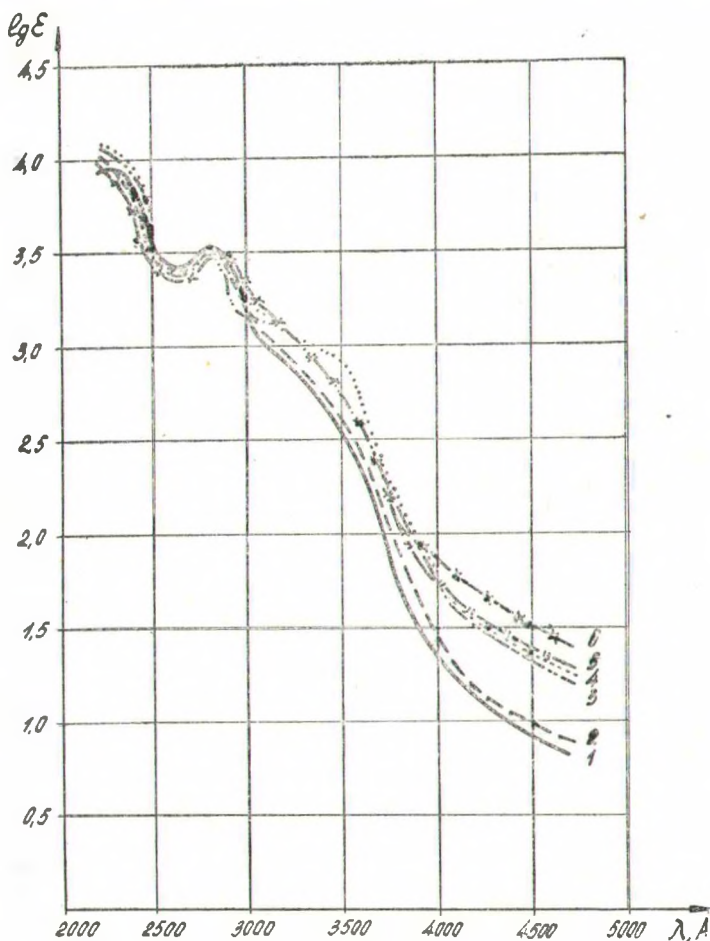


Рис. 11. УФ-спектры препаратов лигнина в растворе диоксиана:

- 1 — исходный MWL; 2 — температура инaktivации 60° С; 3 — температура инaktivации 70° С; 4 — температура инaktivации 80° С; 5 — температура инaktivации 90° С; 6 — температура инaktivации 100° С.

Химия лигнина не располагает методами количественной оценки содержания в лигнине этиленовых двойных связей, однако накопление последних в инактивированных препаратах подтверждается их ультрафиолетовыми и инфракрасными спектрами.

На рис. 11 показаны УФ-спектры препаратов MWL, обработанных кислотным буфером. Хорошо видно, что по мере увеличения жесткости обработки интенсивность в длинноволновой области неуклонно растет, что свидетельствует о накоплении в веществе протяженных хромофорных систем, которые образуются при элиминировании воды и образовании двойной связи в α, β -положении [84—86].

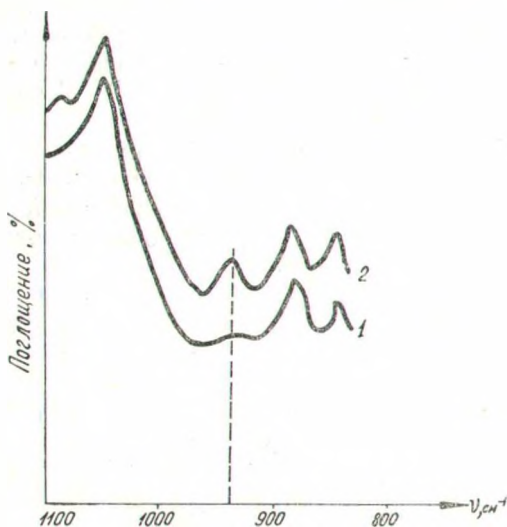


Рис. 12. Участок ИК-спектра препаратов лигнина:

1 — исходный препарат ДЛА; 2 — ДЛА, инактивированный при 100° С.

На рис. 12 изображен участок ИК-спектра препаратов MWL (кривая 1) и MWL, обработанного буфером pH 1,3 при 100° С (кривая 2). На кривой 2 обнаруживается полоса 956 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний *транс*-водорода в этиленовой группе [79]. В спектре исходного препарата она отсутствует (кривая 1).

Положение двойной связи дополнительно подтверждено с помощью реакции щелочного нитробензольного окисления.

При нитробензольном окислении модельных соединений было установлено, что количественный выход ванилина

получается только из веществ, содержащих либо бензиловую спиртовую группу, либо α, β -двойную связь. Во всех прочих случаях выход ванилина снижался [87].

Из табл. 2 и 5 видно, что в препарате, обработанном кислотным

Таблица 5

Выход продуктов щелочного нитробензольного окисления изолированных лигнинов [87, 88]

Наименование препарата	Температура обработки, °С	Ванилин (В), %	Ванилиновая кислота (ВК), %	Сумма (В + ВК), %	Отношение ВК + В/В
Лигнин Класона	—	1,8	4,9	6,7	2,70
Диоксанлигнин	—	11,6	8,8	20,4	0,76
Препарат ДЛА	—	19,5	9,4	28,9	0,54
Препарат MWL	—	22,2	9,0	31,2	0,40
Препарат MWL, обработанный буфером pH 1,3	60	20,0	10,1	30,5	0,50
То же	80	21,8	9,6	31,4	0,44
„ „	100	20,0	8,4	28,4	0,47
„ „	110	15,3	9,7	25,0	0,63
„ „	120	14,2	9,4	23,6	0,66
„ „	140	10,3	7,5	17,8	0,74

буфером при температуре 100°С, содержание бензиловых спиртовых и этерифицированных гидроксидов снизилось в 2 раза. В то же время выход вапильна остался неизменным, что служит убедительным свидетельством того, что при элиминировании бензиловых гидроксидов происходит образование двойной связи.

Зависимость процесса инактивации от рН. На зависимость инактивации лигнина от концентрации водородных ионов впервые обратил внимание Маас [6, 89], который обнаружил, что скорость процесса имеет минимум при рН 4,6. М. Г. Элиашберг [7, 8] также установил, что при сульфитной варке древесины, предварительно обработанной кислотным буфером, торможение варки зависит от рН буфера. При этом он нашел, что наименее опасной (с точки зрения инактивации) областью рН является интервал значений 4,0—6,0, который с повышением температуры сужается.

Характер зависимости скорости инактивации от рН Маас интерпретировал как возможное свидетельство в пользу коллоидно-химической природы явления.

М. Г. Элиашберг, не отвергая этого предположения, отмечает, что нельзя игнорировать вероятность конденсационных процессов, роль которых, по его мнению, возрастает с повышением температуры.

Несостоятельность представлений об агломерации и коалесценции лигнина была показана выше, и можно с достаточной степенью достоверности утверждать, что инактивация лигнина связана с изменением его химической структуры. Характер же зависимости скорости процесса от рН типичен для любых реакций, протекающих в условиях кислотно-основного гомогенного катализа, и описывается уравнением (3) [90]

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-], \quad (3)$$

где k_0 — константа скорости некатализируемой реакции;

k_{H^+} — каталитическая константа водородных ионов;

k_{OH^-} — каталитическая константа гидроксильных ионов.

Зависимости, иллюстрируемые рис. 13, убедительно подтверждают каталитический характер влияния концентрации водородных ионов на инактивацию лигнина.

Реакции конденсации. Под конденсацией обычно понимают такие превращения лигнина, которые приводят к образованию так называемых конденсированных структурных единиц, т. е. единиц, содержащих С—С-связь в пятом положении ароматического ядра [91—93].

Такое понимание конденсации неполно, так как факты говорят, что при конденсации новые углерод-углеродные

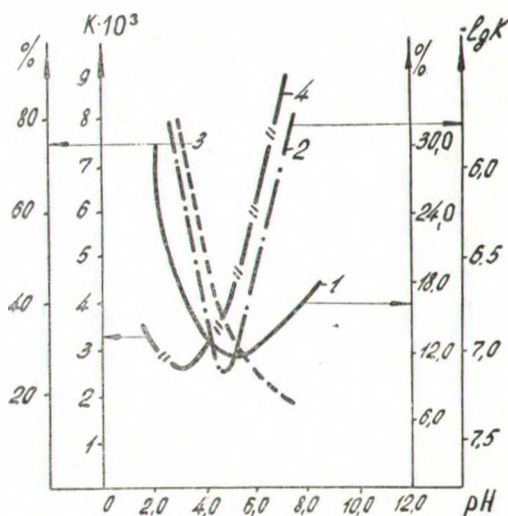


Рис. 13. Зависимость торможения сульфитной варки и некоторых нуклеофильных реакций от рН:

1 — торможение сульфитной варки по М. Г. Элиашбергу [7]; 2 — формилирование фенола по де-Джонг и де-Джонг [112]; 3 — растворение лигнина в сульфитном варочном растворе (по данным Линдгрена [113]); 4 — сульфитирование вапильного спирта (по данным автора).

связи образуются не только в пятом, но и в шестом положении бензольного кольца. Это подтверждается прежде всего тем, что в продуктах перманганатного окисления изолированных лигнинов была найдена метатегимипиновая кислота, отсутствующая в продуктах окисления древесной муки [94, 95]. О том же говорят реакции модельных соединений [97—100]. Помимо этого, известно, что в изолированных лигнинах накапливаются структуры, которые, окисляясь, превращаются в бензолполикарбоновые кислоты [73, 96].

Эти структуры М. И. Чудаков назвал бензоидными, поскольку они содержат ароматические ядра, в которых отсутствует кислородная функция [101].

М. И. Чудаковым было показано, что в лигнине накопление бензоидных структур происходит параллельно увеличению жесткости его обработки кислотами и щелочами, причем подобная перестройка углеродного скелета происходит даже в гидролизном лигнине, который сам по себе конденсирован [102].

Процессы конденсации протекают многообразными путями, приводящими к появлению в лигнине структурных фрагментов различного типа, однако общим, объединяющим все конденсационные превращения признаком является накопление в веществе С—С-связей.

Положив в основу определения этот единственный признак, *конденсацией мы назовем все превращения лигнина, которым сопутствует образование новых углерод-углеродных связей.*

Исходя из механизма и конечного результата превращения, реакции конденсации можно подразделить на три типа: реакции редкой сшивки, образование жесткой трехмерной сетки и образование бензоидных структур.

Несмотря на условность такой классификации, она целесообразна, так как преимущественное течение того или иного процесса отчетливо проявляется в зависимости от условий реакции.

В относительно мягких условиях, отвечающих протеканию нуклеофильных реакций, важную роль играют первые два превращения, и поэтому они будут ниже подробно рассмотрены.

Реакции сшивки. Реакциями сшивки называются такие реакции, которые обуславливают возникновение в полимере редких мостичных межмолекулярных связей. Последние приводят к увеличению размеров макромолекул, но не препятствуют их конформационной подвижности. При этом, хотя и ухудшается растворимость полимера, сохраняется способность его к набуханию и образованию геля. Процесс сшивки макромолекул лигнина под действием кислотного буфера иллюстрируют кривые гель-фильтрации исходного MWL и сшитых препаратов, представленные на рис. 3. Используя кривые рис. 3, можно проследить, как изменяется в препарате содержание высоко- и низкомолекулярной фракций. Для этого элюентная диаграмма делится прямыми, параллельными оси ординат, на три участка — I, II и III, характеризующие содержание высоко-, средне- и низкомолекулярной фракций. Относя площадь под кривой соответствующей фракции к площади, очерченной всей кривой, получают долю фракции в препарате. В табл. 6 приведены результаты расчетов.

Данные рис. 3 и табл. 6 с очевидностью говорят о том, что кислотная обработка лигнина при низких температурах действительно приводит к возрастанию молекулярного веса и, следовательно, к сшивке полимолекул.

Кинетика процесса сшивки изучалась по изменению растворимости

Таблица 6

Относительное содержание низко-, средне- и высокомолекулярной фракций в препаратах лигнина [24], %

Препарат	Фракции		
	высокомолекулярная	средняя	низкомолекулярная
№ 1	23,5	52,5	24,0
№ 2	30,0	48,5	21,5
№ 3	41,5	47,0	11,5
№ 3	75,0	25,0	—

препаратов в зависимости от времени и температуры кислотной обработки.

На рис. 14,а приведены кинетические кривые изменения растворимости препаратов в диметилсульфоксиде, а на рис. 14,б — анаморфоза этих кривых, полученная при математической обработке экспериментальных данных с помощью топохимического уравнения Колмогорова—Ерофеева. Применимость последнего для описания превращений лигнина была показана ранее [78].

Как кинетические кривые, так и их анаморфоза свидетельствуют о том, что по мере исчерпывания наиболее реакционноспособных группировок скорость процесса скачкообразно изменяется. Это отчетливо обнаруживается по излому на кривых рис. 14,б.

В табл. 7 приводятся значения эффективных констант скорости и параметра n реакций редкой сшивки и элиминирования, отвечающих участкам кривых I и II. Эти данные показывают, что при температуре 70°С $K'_{эф}$ в четыре раза превосходит $K''_{эф}$, при более высоких темпера-

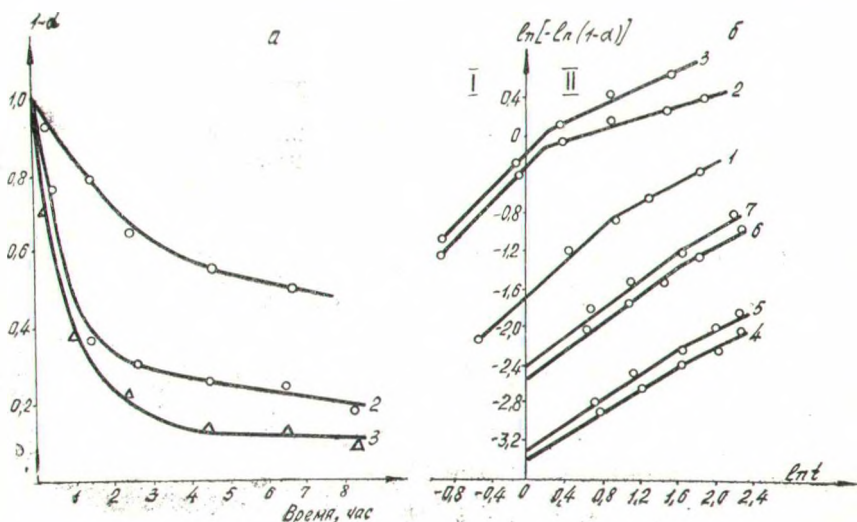


Рис. 14. Анаморфоза кинетических кривых реакций сшивки (б) [24] и элиминирования (а) [78].

Температура кислотной обработки лигнина: 1 — 70°С; 2 — 80°С; 3 — 90°С. Температура кислотной обработки древесины: 4 — 60°С; 5 — 70°С; 6 — 80°С; 7 — 90°С.
(1- α) — доля непрореагировавшего вещества; t — время реакции, ч.

Таблица 7

Эффективная константа скорости $K_{эф}$ и параметр n реакций редкой сшивки и элиминирования

Тип реакции	Параметры	Температура, °С					
		70		80		90	
		I	II	I	II	I	II
Редкая сшивки	n $K_{эф} \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$	0,97 164	0,5 40	1,0 720	0,34 240	1,0 845	0,5 467
Элиминирование	n $K_{эф} \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$	0,694 7,0	0,510 2,0	0,770 32,0	0,547 11,0	0,762 26,0	0,655 24,0

турах их значения сближаются, причем одновременно происходит смещение точки перегиба кривых к оси ординат. Это, по-видимому, происходит вследствие большой скорости реагирования в области более высоких температур, что вызывает перекрывание процессов, отвечающих ветвям кривых I и II.

Изменение параметра n от 1,0 на участке кривой I до 0,5 на участке кривой II говорит о протекании процесса в начале реакции в кинетической области и постепенном его смещении во времени в диффузионную область [61, 62].

Образование трехмерной сетки. Известно, что параллельно увеличению жесткости выделения препаратов лигнина ухудшаются их пластические свойства [80], растворимость и способность к набуханию. По этим признакам для изолированных препаратов можно построить ряд: MWL > ДЛА > диоксанлигнин > лигнин Класона > гидролизный лигнин.

Основываясь на общих представлениях физико-химии полимеров, можно утверждать, что этот ряд отражает процесс накопления в препарате поперечных мостичных связей между макромолекулами и образованием трехмерной жесткой сетки. Природа поперечных связей трехмерной сетки может быть различной, но у лигнина, по-видимому, они в основном относятся к углерод-углеродным, что подтверждается увеличением выхода ароматических поликарбоновых кислот при окислении конденсированных лигнинов [102].

Кратцль [93, 104] и Леопольд [105] показали, что наряду с образованием поликарбоновых кислот критерием конденсационных изменений может служить выход ванилина при щелочном нитробензольном окислении лигнина. Используя этот метод, В. М. Резников и И. В. Сенько [24] исследовали динамику накопления в лигнине углерод-углеродных связей при конденсации в мягких условиях, соответствующих режимам сульфитной делигнификации древесины. С этой целью они усовершенствовали метод щелочного нитробензольного окисления, разработав методику, в которой мерой конденсированности препарата служат сумма и отношение выходов ванилиновой кислоты и ванилина (ВК+В и ВК/В) [87, 77, 106].

Результаты этого исследования приведены в табл. 5, из которой вытекает, во-первых, что лигнин Класона — глубоко конденсированный препарат, в то время как диоксанлигнин конденсирован лишь в незначительной степени; во-вторых, по изменению отношения ВК/В видно, что в рассматриваемых условиях (рН 1,3) интенсивное накопление С—С-связей наступает только при температурах, превышающих 100°С и, следовательно, только в этих условиях наступает образование трехмерной сетки.

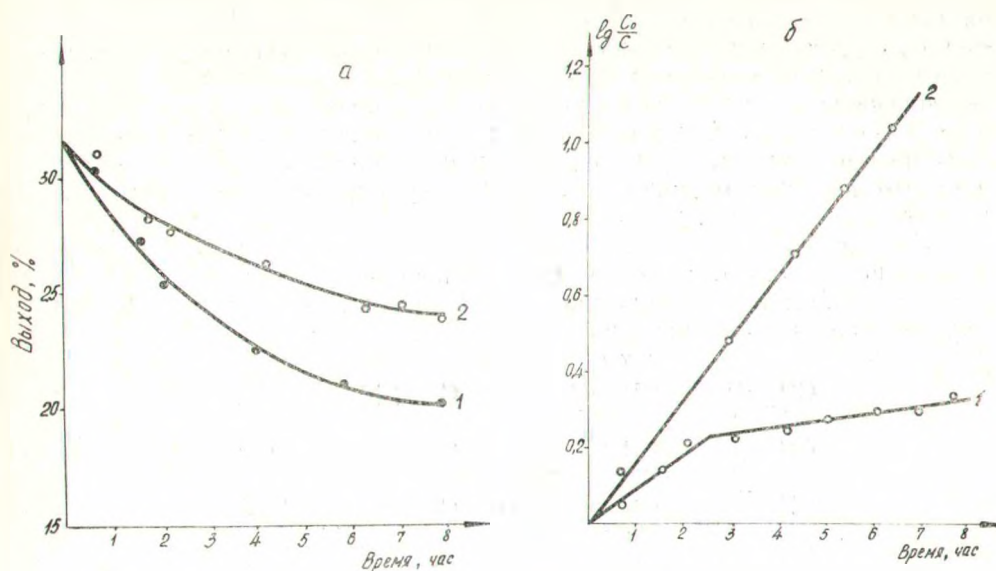


Рис. 15. Кинетические кривые реакции конденсации (а) и их анаморфоза (б):

1 — температура конденсации 120° С; 2 — температура конденсации 140° С.
 C_0 — исходное содержание группировок лигнина, участвующих в реакции конденсации; C — количество группировок лигнина, прореагировавших за время t .

На рис. 15 представлены кинетические кривые суммарного выхода ванилиновой кислоты и ванилина (ВК+В) и их анаморфоза при температурах конденсации 120 и 140° С. По этим кривым рассчитана константа скорости реакции С—С-конденсации, энергия и энтропия активации процесса. Полученные значения приведены в табл. 8.

Изменение выхода ванилина при щелочном нитробензольном окислении препаратов натриевого лигнина, выделенного при различных температурах в интервале 30—170° С, изучали Г. Ф. Закс и П. Н. Одинцов [107]. Они установили, что конденсационные изменения лигнина в условиях натриевой варки отчетливо обнаруживаются начиная с температуры варки 120° С.

Таким образом, можно утверждать, что в условиях, соответствующих режимам промышленной делигнификации древесины, образования жесткой трехмерной сетки можно ожидать при температурах, превышающих 100° С.

Механизм процесса инактивации. Изучение динамики изменений функционального состава, молекулярного веса и содержания углерод-углеродных связей позволяет весь процесс инактивации лигнина разбить на две качественно отличные стадии: низкотемпературную, названную редкой сшивкой, и высокотемпературную, для которой характерно образование жесткой трехмерной сетки.

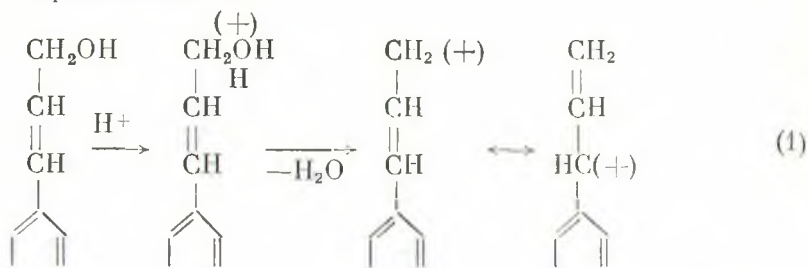
В первой стадии, с одной стороны, благодаря сшивке полимолекул увеличивается молекулярный вес, а с другой — протекают реакции элиминирования, приводящие к накоплению в лигнине этиленовых двойных связей. Во второй стадии идет интенсивный процесс поликонденсации.

При рассмотрении механизма инактивации должны учитываться по крайней мере три химических превращения: сшивка полимолекул, реакции элиминирования и образования трехмерной сетки.

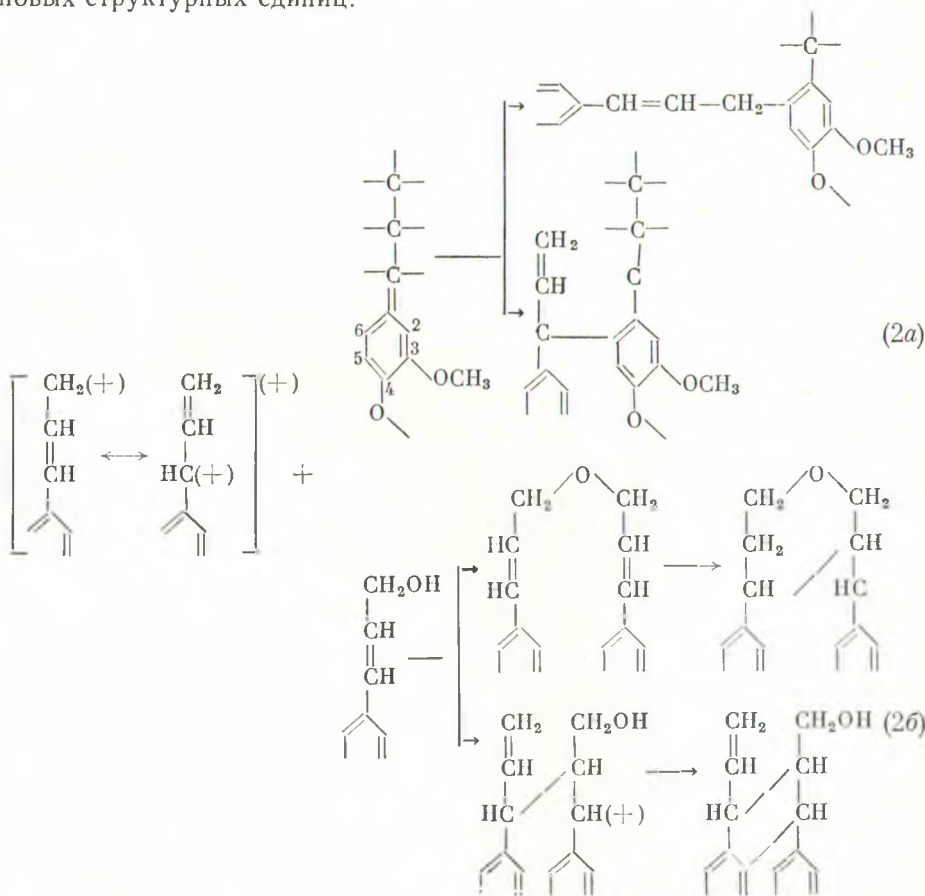
Механизм редкой сшивки. В соответствии с данными кинетических исследований (табл. 8) в реакциях редкой сшивки должны участвовать

наиболее реакционноспособные группировки, расположенные на периферии макромолекул лигнина. К подобного рода группировкам мы относим кониферилловые спиртовые и альдегидные, причем первые — сопряженные со свободным, а вторые — с алкилированным фенольным гидроксилем [11, 67]. О периферийном расположении группировок, включающих кониферилловые альдегидные и спиртовые группы, говорит и то, что при мягком ацидолизе они в первую очередь переходят в раствор [14].

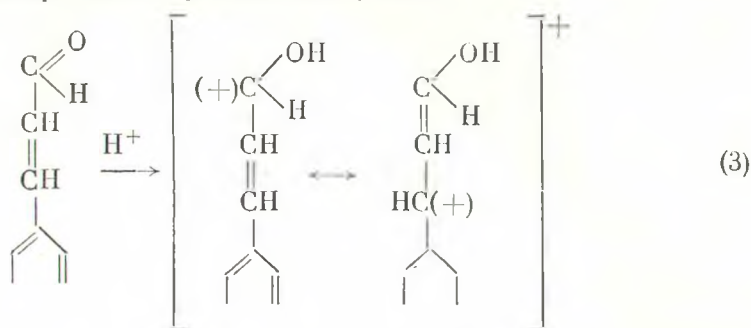
Большая скорость и первый порядок реакции (n близко к единице) указывают на то, что при шивке отсутствуют пространственные препятствия и, вероятно, первая ступень превращения должна предполагать образование карбоний-катиона:



Во второй ступени реакции резонансный катион атакует 5-е и 6-е положения ароматического кольца или боковую цепь смежных фенолпропановых структурных единиц:



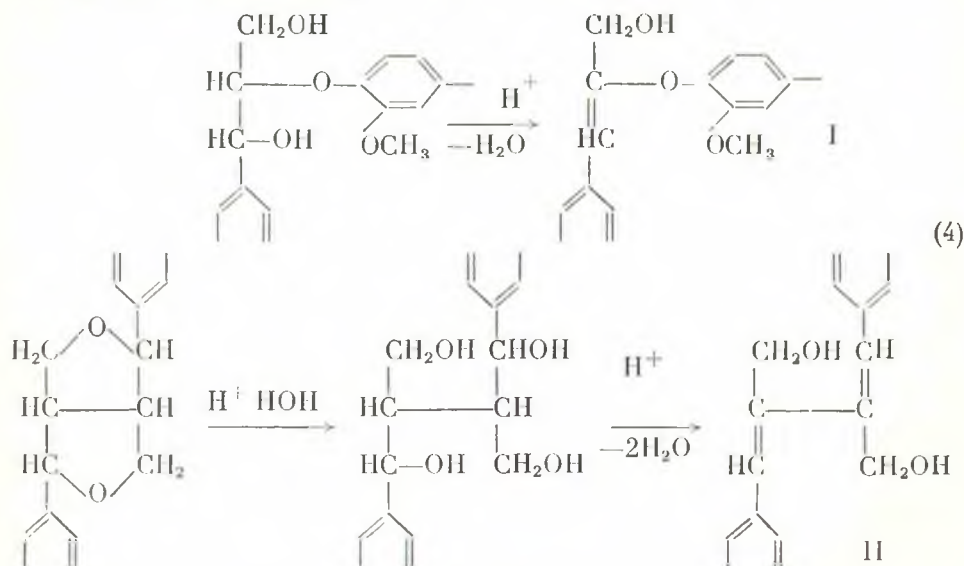
Шивка с участием кониферильных альдегидных группировок начинается с протонирования карбонильной группы:



Образовавшийся резонансный катион в дальнейшем реагирует по схеме (2a). Из схемы (2) хорошо видно, что процесс шивки может дальше развиваться вглубь и вширь и если в низкотемпературной области не приводит к образованию жесткой трехмерной сетки, то только потому, что в лигнине рассматриваемые группировки находятся на периферии полимолекулы, их очень мало, а кроме того, будучи связаны с основным ядром α -арил-эфирной связью, они, легко отщепляясь, переходят в раствор.

Схема (2) находит подтверждение в модельных экспериментах полимеризации кониферильного спирта [108].

Механизм реакций элиминирования. Поскольку элиминирование — внутримолекулярный процесс, он не лимитируется стерическими условиями и протекает с достаточно большой скоростью во всем объеме лигниновых полимолекул. Этот тип превращения характерен для фрагментов пинорезинольного и β -эфирного типа, т. е. затрагивает примерно 50% всех структурных элементов лигнина. Механизм элиминирования рассмотрен подробно в сообщении [11], и в данной работе приводится лишь общая схема:



Образование трехмерной сетки. Образовавшиеся в результате реакции элиминирования группировки I и II схемы (4) аналогичны груп-

Кинетические параметры реакции С—С-конденсации

Температура, °С	Кинетические параметры реакции			
	константа скорости, сек ⁻¹	температурный коэффициент γ	энергия активации E , кал/моль	энтропия активации ΔS , кал/град моль
120	$0,167 \cdot 10^{-4}$	2,8	33 000	-3,37
140	$1,3 \cdot 10^{-4}$			

пировке кониферилового спирта и поэтому могут в дальнейшем реагировать по схеме (2). В то же время в отличие от конифериловых спиртовых группировок структурные фрагменты I и II находятся не на периферии макромолекулы, а в середине полимерной цепи. В силу этого их конформационная подвижность ограничена и они экранированы смежными структурными единицами полимолекулы. В результате создаются пространственные затруднения, тормозящие процесс образования трехмерной сетки.

Действительно, скорость этого процесса на два-три порядка меньше скорости редкой шивки, а о стерических препятствиях, возникающих при образовании поперечной сетки во всем объеме вещества, говорит близкая к нулю величина энтропии активации процесса (см. табл. 8).

Наряду с рассмотренной схемой в формировании трехмерной сетки принимают участие и бензоидные структуры, возможный механизм образования которых был рассмотрен М. И. Чудаковым с сотр. [82, 114].

Инактивация лигнина в щелочной среде изучена в очень малой степени [60, 76, 81], однако исходя из общих представлений о реакционной способности лигнина и имеющихся разрозненных экспериментальных данных можно полагать, что процесс укладывается в ту же самую принципиальную схему, хотя механизм отдельных стадий процесса может быть существенно отличным.

КОНКУРЕНЦИЯ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, ИНАКТИВАЦИИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Наличие противоположно текущих процессов в химических превращениях лигнина отмечалось неоднократно. Еще Маас [5] высказал мысль, что при сульфитной делигнификации древесины накладываются два эффекта: агломерация и уменьшение размеров частиц лигнина. Кратцль [104] развивал взгляд на реакции ацидолиза как на сопряженные процессы деструкции и конденсации.

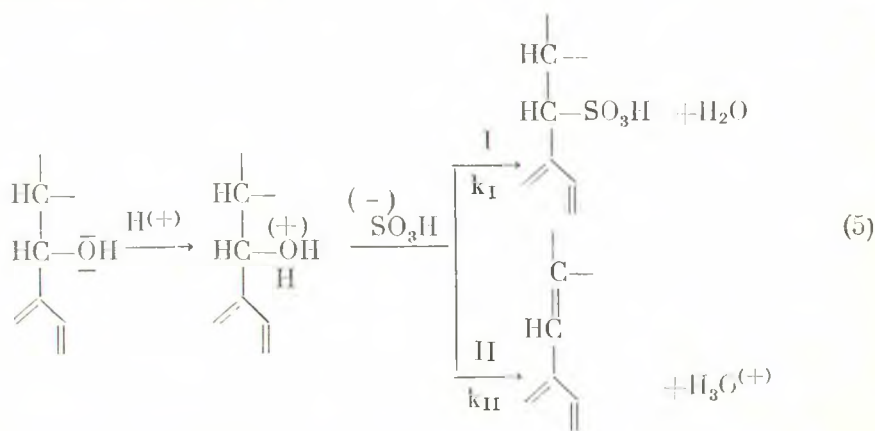
Н. А. Розенбергер в течение многих лет последовательно разрабатывает идею конкуренции реакций сульфитирования и конденсации и рассматривает делигнификацию древесины как результат соотношения скоростей этих реакций [76, 77].

Проделанный нами анализ реакционной способности полимолекулы лигнина позволяет понять общие принципы и химическое содержание этих конкурирующих процессов. Отчетливо обнаруживается, что в нуклеофильных реакциях конкурируют не два, а три типа превращений: нуклеофильное замещение, или присоединение, деструктивные реакции

и инактивация лигнина, — причем два последние превращения сами по себе сложны и охватывают целый ряд группировок лигнина, обладающих различной реакционной способностью. Можно утверждать, что характер превращений в температурных интервалах до 100°С и выше этой экстремальной температуры существенно изменяется, т. е. в зависимости от температуры нуклеофильная реакция конкурирует с различного типа деструктивными и инактивационными превращениями лигнина. До 100°С гидролизуются только α-алкил-алкильные и α-арил-алкильные (в открытой цепи) эфирные связи. Выше этой температуры наступает расщепление β-арил-алкильных эфирных связей и раскрываются фенил-кумарановые циклы. Соответственно, реакции инактивации в низкотемпературном интервале включают элиминирование и редкую сшивку, при высоких температурах наступает процесс образования трехмерной сетки. Реакции деструкции вызывают самоактивацию лигнина, однако в равной мере ускоряют как нуклеофильное замещение, так и реакции инактивации. Поэтому особенно важно понимание деталей механизма превращений лигнина и зависимости их скорости от параметров реакции: температуры, рН среды, концентрации реагента.

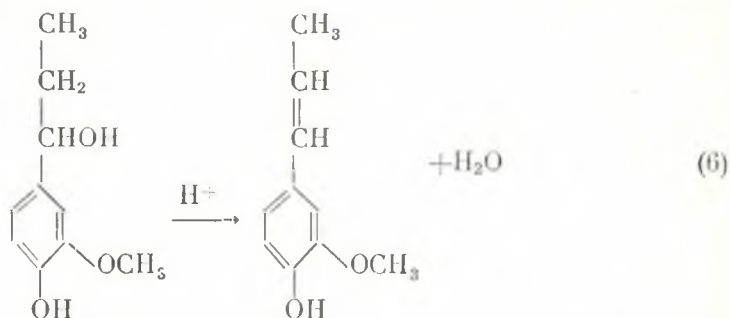
Рассмотрение механизма процессов инактивации показывает, что основной реакцией, конкурирующей с нуклеофильным замещением, является элиминирование. В результате именно этой реакции лигнин теряет основную массу наиболее активных функциональных групп; она протекает с наибольшей скоростью и предопределяет последующую конденсацию лигнина с образованием химически малоактивного вещества, обладающего жесткой трехмерной сеткой. Реакция элиминирования не только оказывает тормозящее действие на нуклеофильное замещение, но и препятствует гидrolитической деструкции и сводит на нет активизирующее действие деструктивных процессов. Поэтому при любых химических превращениях (модификация лигнина посредством той или иной нуклеофильной реакции, делигнификация растительных материалов) предотвращение или ограничение реакций элиминирования играет первостепенное значение.

Ниже приведены некоторые результаты, полученные при моделировании процесса сульфитирования лигнина. Принимается, что основными конкурирующими реакциями в стадии пропитки при температурах ниже 100°С являются реакции сульфитирования и элиминирования, представленные на схеме (5).



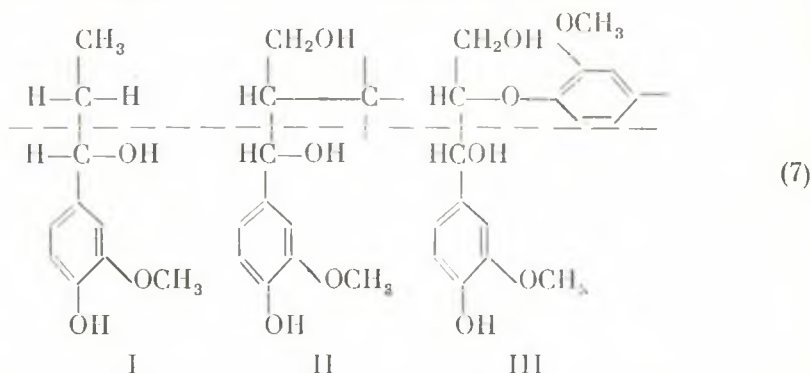
Зависимость скорости элиминирования от рН среды и температуры

была исследована на примере реакции превращения этилгваяцилкарбинола в изоэвгенол.



Эта реакция удачно моделирует процессы, происходящие в лигнине, так как β -гваяцилглицериновые и пинорезинольные структурные фрагменты в аналогичных условиях будут вести себя сходным образом.

Действительно этилгваяцилкарбинол, β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина и пинорезинол после раскрытия тетрагидрофуранового цикла обладают идентичным строением, differing только характером группировки пропановой цепи, смежной с α -углеродным атомом:



Для группировок, отделенных на схеме (7) пунктирной линией, нами, на основании данных Адлера и Мартона [65], по скорости боргидридного восстановления многочисленных моделей лигнина были рассчитаны константы заместителей Тафта [67], которые, соответственно, имеют значения: $\sigma_{\text{I}}^* = -0,1$; $\sigma_{\text{II}}^* = +0,01$; $\sigma_{\text{III}}^* = +0,4$;

$$\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^*, \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции;

k_0 — константа скорости реакции незамещенного соединения;

ρ^* — реакционная константа;

σ^* — константа заместителя.

Поскольку в уравнении Тафта (4) для нуклеофильного замещения, а значит и для реакций элиминирования реакционная константа ρ^* положительна, возрастание констант заместителей в ряду $\sigma_{\text{I}}^* < \sigma_{\text{II}}^* < \sigma_{\text{III}}^*$ говорит о том, что и скорость соответствующих реакций в этом же ряду будет увеличиваться.

Поэтому данные, полученные для реакции элиминирования этилгваяцилкарбинола, могут быть с полным правом перенесены на соответствующие структурные единицы лигнина.

Для того чтобы свести к минимуму течение побочных реакций, в том числе и реакции элиминирования, в качестве модели для исследования кинетики реакции сульфитирования был избран ванилиловый спирт. Эта же модель использовалась неоднократно и другими исследователями [109, 110].

В табл. 9 приведены результаты кинетического исследования реакций элиминирования этилгваяцилкарбинола (ЭГК) и сульфитирования ванилилового спирта (ВС).

Таблица 9

Кинетические параметры реакций элиминирования этилгваяцилкарбинола и сульфитирования ванилилового спирта*

рН	Температура, °С	Константа скорости реакции $k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$		Температурный коэффициент		Энтропия активации, кал/град·моль	
		$k_{\text{ЭГК}}$	$k_{\text{ВС}}$	$\gamma_{\text{ЭГК}}$	$\gamma_{\text{ВС}}$	$\Delta S_{\text{ЭГК}}$	$\Delta S_{\text{ВС}}$
1,0	60	3,3	1,5	4, 2	2,0	+13,88	-33,4
	70	13,8	3,0				
2,8	80	0,75	4,2	1,82	2,0	-27, 2	-27,4
	90	1,31	8,5				

* Исследование кинетики реакции элиминирования выполнено аспиранткой Л. В. Снонской, реакции сульфитирования — аспирантом С. Ф. Якубовским.

Сравнение констант скорости реакции показывает, что при рН 1,0 и температуре 60°С скорость реакции элиминирования примерно в 2 раза выше скорости реакции сульфитирования. При температуре 70°С, вследствие того что температурный коэффициент реакции элиминирования почти в 2 раза больше температурного коэффициента реакции сульфитирования, элиминирование обгоняет реакцию сульфитирования более чем в 4 раза. Знак энтропии активации показывает, что реакция элиминирования протекает по механизму E1, а сульфитирование, вероятно, по механизму S_N2 . Этот результат неожидан, так как можно было предполагать, что при таком низком значении рН сульфитирование будет протекать по механизму S_N1 .

При рН 2,8 уже сульфитирование обгоняет реакцию элиминирования, так как в этом случае константа скорости реакции сульфитирования примерно в 6 раз больше константы скорости реакции элиминирования. Температурные коэффициенты реакции и энтропии активации близки, что говорит об аналогичном механизме течения процесса. Довольно большое отрицательное значение энтропии активации указывает на механизм S_N2 .

Характер зависимости рассматриваемых реакций от рН и температуры таков, что позволяет найти оптимум реакционных условий, обеспечивающих преимущественно течение реакции сульфитирования.

При режимах, предусматривающих рН варочного раствора, близкие к единице, исключить реакцию элиминирования невозможно, но если вести сульфитирование при низких температурах и высоких концентрациях бисульфит- и сульфит-ионов, ее можно свести к минимуму.

В режимах с рН варочного раствора, близких к 3,0, реакция элиминирования не представляет опасности даже при температурах выше 100°С, и поэтому торможение варки вследствие инактивации лигнина должно быть мало ощутимо в широком температурном интервале.

В заключение следует отметить, что эти выводы находятся в согласии с современными тенденциями развития сульфитного варочного процесса [111], и можно надеяться, что углубленные исследования в этом направлении будут весьма полезны при разработке новых, более совершенных режимов сульфитной делигнификации древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Н. И. — Материалы ЦНИИБ, 4, 1934, 19.
2. Одинцов П. Н., Громов В. С., Якушева А. Ф. — Изв. АН Латв. ССР, 1952, 11, 31.
3. Одинцов П. Н. — Изв. АН Латв. ССР, 1960, 1, 193.
4. Громов В. С. — Труды ИЛП АН Латв. ССР, Рига, 19, 1960, стр. 128.
5. Corey A., Maas O. — Canad. J. Res., **13B**, 1935, 149.
6. Corey A., Calhoun J., Maas O. — Canad. J. Res., **15**, 1937, 168.
7. Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н. — Научные труды ЦНИИБ, **41**, 1956, 135.
8. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962.
9. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина. М., 1964.
10. Химия древесины. Под ред. Л. Уайза, Э. Джана. Т. 2. М.—Л., 1960.
11. Резников В. М. — В кн.: Общая и прикладная химия, т. 1, вып. 2. Минск, 1968.
12. Freudenberg K. — Science, **142**, 1965, 595.
13. Adler E. — Papier, **15**, 1961, 604.
14. Freudenberg K. Lignin structure and reactions. Washington, 1966.
15. Goring D. — Pure a. Appl. Chem., **5**, 1962, 233.
16. Felicetta V., Ahola A., McCarthy J. — J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, 1899.
17. Gupta P., Goring D. — Canad. J. Chem., **38**, 1960, 270.
18. Nokihara E., Tuttle M., Felicetta V., McCarthy J. — J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, 4495.
19. Felicetta V., McCarthy J. — J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, 4499.
20. Gupta P., Goring D. — Canad. J. Chem., **38**, 1960, 248.
21. Gupta P., Robertson R., Goring D. — Canad. J. Chem., **38**, 1960, 259.
22. Rezanovich A., Jean W., Goring D. — Svensk papperstidn., **66**, 1963, 141.
23. Jean W., Goring D. — Pulp a. Paper Mag. Can., 1964, Spec. No., T-127.
24. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 91.
25. Sephadex-gel filtration in theory and practice. Uppsala, 1962.
26. Алексеев А. Д., Ашина И. В., Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Общая и прикладная химия, т. 1, вып. 1. Минск, 1968.
27. Brownell H. — In: Proc. Can. Wood Chem. Symp., 1963, 99.
28. Hess C. — Tappi, **35**, 1952, 312.
29. Ekman K., Lindberg J. — Papper och trä, **B39**, 1966, 241.
30. Björkman A., Persson B. — Svensk papperstidn., **60**, 1957, 285.
31. Резников В. М., Понуров Г. Д. — ЖПХ, **60**, 1957, 158.
32. Сорокина Н. Ф. Канд. дисс. Рига, 1968.
33. Freudenberg K., Grion G. — Chem. Ber., **92**, 1959, 1355.
34. Freudenberg K., Harkin J. — Chem. Ber., **93**, 1960, 2814.
35. Björkman A. — Svensk papperstidn., **60**, 1957, 243.
36. Lange P. — Svensk papperstidn., **47**, 1944, 262.
37. Lange P. — Svensk papperstidn., **48**, 1945, 241; **50**, 1947, 130.
38. Baily A. — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **8**, 1936, 389.
39. Brauns F., Seiler H. — Tappi, **36**, 1952, 67.
40. Jahn E., Holomberg C., Schuerch C. — Chemistry in Canada, **5**, 1953, 35.
41. Björkman A. — Industr. Engng Chem., **49**, 1957, 1395.
42. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. — ЖПХ, **40**, 1967, 1397.
43. Резников В. М., Матусевич Л. Г. — ЖПХ (в печати).
44. Резников В. М., Матусевич Л. Г. — В кн.: Общая и прикладная химия, т. 1, вып. 1. Минск, 1968.
45. Brauns F. The chemistry of lignin. N.Y. — L., 1952.
46. Резников В. М., Пилипчук Ю. С., Соловьев Л. С. — Материалы Первой научной конференции комплексной проблемной лаборатории. Красноярск, 1966, стр. 36.
47. Jones E. — Tappi, **32**, 1949, 167.
48. Lindberg J. — Papperi ja puu, **42**, 1960, 193.
49. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., 1963.
50. Неницеску К. Органическая химия, т. 1. М., 1963.
51. Freudenberg K. — Cellulosechemie, **13**, 1931, 263.
52. Резников В. М., Понуров Г. Д. — ЖПХ, **39**, 1966, 381.
53. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, стр. 223.

54. *Freudenberg K., Harkin J., Werner H.* — Chem. Ber., **97**, 1964, 909.
55. *Резников В. М., Понуров Г. Д., Соловьев Л. С.* — ЖПХ, **36**, 1963, 1557.
56. *Adler E., Papper J., Eriksoo E.* — Industr. Engng Chem., **49**, 1957, 1391.
57. *Lundquist R., Hedlund K.* — Acta chem. Scand., **21**, 1967, 1750.
58. *Kratzl K., Launer J., Claus P.* — Holzforschung, **18**, 1964, 1—2, 47.
59. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1966.
60. *Чиркин Г. С., Тищенко Д. В.* — ЖПХ, **35**, 1962, 153.
61. *Ерофеев Б. В.* — Изв. АН БССР, **4**, 1950, 137.
62. *Сакович Т. В.* — Ученые записки Томского гос. ун-та, **26**, 1955, 103.
63. *Казеев С. А.* Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946.
64. *Marton J.* — Papperi ja puu, **43**, 1961, 665.
65. *Adler E., Marton J.* — Acta chem. Scand., **13**, 1959, 75.
66. *Gierer J., Söderberg S.* — Acta chem. Scand., **13**, 1959, 127.
67. *Резников В. М.* — В кн.: Общая и прикладная химия, т. 1, вып. 2. Минск (в печати).
68. *Gustafsson G., Soila R.* — Papperi ja puu, **32**, 1956, 3.
69. *Kleinert T.* — Holzforschung, **18**, 1964, 5, 139.
70. *Kleinert T., Marracini L.* — Tappi, **47**, 1964, 609.
71. *Kleinert T., Sovia M., Marracini L.* — Tappi, **48**, 1965, 110.
72. *Lindgren B.* — Svensk papperstidn., **55**, 1952, 78.
73. *Cabot I., Purves C.* — Pulp a. Paper Mag. Can., **57**, 1956, 151.
74. *Тищенко Д. В.* — Бум. пром-сть, **12**, 1957, 5.
75. *Voktan O.* — Norsk skogindustri, **8**, 1962, 320.
76. *Розенбергер Н. А.* — Материалы ЦНИИБ, **40**, 1953, 3.
77. *Розенбергер Н. А.* — Бум. пром-сть, **2**, 1967, 3; **12**, 1961, 3.
78. *Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В.* — В кн.: Химия древесины, **2**. Рига, 1968, стр. 67.
79. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
80. *Gupta P., Rezanovich A., Goring D.* — Pulp a. Paper Mag. Can., 1962, 1, T-21.
81. *Закис Г. Ф.* Канд. дисс. Рига, 1966.
82. *Чудаков М. И.* — ДАН АН СССР, **137**, 1961, 6, 1388.
83. *Чудаков М. И., Окунь М. Г., Самсонова Л. П., Раскин М. Н., Пилипчук Ю. С.* — В кн.: Труды ВНИИГС, **14**, 1965, 238.
84. *Карповская Р. Л., Левдикова В. Л., Дорзет Н. М., Резников В. М.* — ЖПХ, **37**, 1964, 1318.
85. *Aulin-Erdtman G.* — Tappi, **32**, 1949, 160.
86. *Резников В. М., Свицерик Г. В., Левдикова В. Л., Понуров Г. Д.* — ЖПХ, **36**, 1963, 1314.
87. *Резников В. М., Сенько И. В.* — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, стр. 51.
88. *Резников В. М., Сухая Т. В.* — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 81.
89. *Corey A., Maas O.* — Canad. J. Res., **13B**, 1935, 289.
90. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М., 1966.
91. *Adler E., Lundquist R.* — Acta chem. Scand., **15**, 1961, 223.
92. *Mikawa H., Sato K., Takasaki C., Ebisawa K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 1956, 259.
93. *Kratzl K.* — Tappi, **45**, 1962, 113.
94. *Richtzenhain H.* — Chem. Ber., **83**, 1950, 488.
95. *Richtzenhain H.* — Svensk papperstidn., **53**, 1950, 644.
96. *Read D., Purves C.* — J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, 120.
97. *Зарубин М. Я.* — Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн., **6**, 1966, 130.
98. *Елкин В. В., Шорыгина Н. И.* — Изв. АН СССР, сер. хим., **10**, 1966, 1788.
99. *Zentner T.* — Tappi, **36**, 1953, 577.
100. *Nimz H.* — Holzforschung, **20**, 1966, 4, 104.
101. *Чудаков М. И., Сухановский С. И., Акимова М. П.* — ЖПХ, **32**, 1959, 608.
102. *Чудаков М. И., Краснова Л. П.* — ЖПХ, **34**, 1961, 2754.
103. *Andreus P.* — Biochem. J., **96**, 1965, 1595.
104. *Kratzl K., Gratzl J.* — Holzforschung und Holzverwertung, **12**, 1960, 8.
105. *Leopold B.* — Acta chem. Scand., **4**, 1950, 1523.
106. *Сенько И. В., Резников В. М.* — ЖПХ, **40**, 1967, 1879.
107. *Закис Г. Ф., Одищов П. Н.* — Изв. АН Латв. ССР, 1965, 3, 364.
108. *Freudenberg K., Maereker H., Nimz H.* — Chem. Ber., **97**, 1964, 903.
109. *Ivnäs L., Lindberg B.* — Acta chem. Scand., **15**, 1961, 1081.
110. *Jansson I., Sjöström E.* — Acta chem. Scand., **19**, 1965, 525.
111. *Элиашберг М. Г.* — Бум. пром-сть, 1967, 8, 3.
112. *De-Jong J. J., De-Jong J.* — Rec. trav. chim., **72**, 1953, 6, 497.
113. *Lindgren B.* — Acta chem. Scand., **5**, 1951, 603.
114. *Раскин М. Н.* Автореф. канд. дисс. Рига, 1969.