

J ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА

IV.1. Молекулярный вес
и полидисперсность препаратов лигнина

При исследовании структуры и реакционной способности лигнинов знание их молекулярного веса и молекулярно-весаого распределения является обязательным, так как позволяет глубже проникнуть в сущность химических превращений и строение этих природных полимеров.

IV.1.1. Характеристика методов определения
молекулярных весов лигнинов

Методы определения молекулярных весов лигнинов совершенствовались вместе с развитием техники измерения молекулярных весов высокомолекулярных соединений и достаточно полно рассмотрены в ряде работ [1—4]. Однако уместно привести краткую характеристику этих методов применительно к лигнину, так как необдуманный выбор метода может повлечь ошибки в определении средних молекулярных весов.

Химические способы измерения молекулярного веса на основании числа введенных или отщепленных групп, которые применялись в ранних исследованиях [5], позволяют определить только эквивалентный вес, т. е. вес некоторой условной единицы.

Истинный молекулярный вес лигнина должен быть кратен эквивалентному весу, если полимер обладает химически регулярной структурой. Однако лигнин, очевидно, не является статистическим полимером, построенным из идентичных, повторяющихся звеньев [6, 7], поэтому химические методы не могут быть использованы ни для нахождения средних молекулярных весов, ни для определения степени полимеризации (поликонденсации) (СП) препаратов лигнина. Кстати, само понятие СП из-за нерегулярного строения макромолекул лигнина и неоднородности составляющих их фенилпропановых структурных единиц вряд ли может быть использовано в качестве характеристики размеров макромолекулы лигнина.

Классические методы определения молекулярных весов органических соединений по повышению температуры кипения (эбулиоскопия) и понижению температуры замерзания растворов (криоскопия) часто дают для лигнина заниженные результаты, так как эти методы очень чувствительны к присутствию в образцах низкомолекулярных примесей. Кроме того, криоскопический и эбулиоскопический методы в обычном аппаратном оформлении имеют достаточную точность лишь при измерении мол. веса < 2000. В последнее время, благодаря созданию высокочувствительного эбулиографа ЭП-2 [8], верхний предел определяемых молекулярных весов доведен до 10 000 ÷ 50 000.

Изопиестический и термоэлектрический методы определения молекулярного веса полимеров не нашли широкого применения в химии лигнина в основном из-за трудности подбора подходящего растворителя и веществ для калибровки прибора. В некоторых наиболее удобных для этих методов растворителях имеет место ассоциация молекул лигнина [4, 9], которая искажает истинные величины молекулярных весов. Макси-

мальный молекулярный вес, определяемый этими методами, составляет в среднем 30 000.

Наиболее распространенным и достаточно надежным методом определения среднечислового молекулярного веса полимеров является осмометрический метод. Однако для многих препаратов лигнина он в полной мере не применим, так как самые «плотные» мембраны позволяют измерить молекулярный вес не ниже 3000 [10, 11]. Поэтому этим методом можно определить молекулярный вес только высокомолекулярных фракций лигнина [12], хорошо очищенных диализом от низкомолекулярных составляющих и примесей.

Метод рассеяния света, позволяющий измерить средневесовые молекулярные веса (M_w) полимера, также не может охватить всего диапазона молекулярных весов препаратов лигнина, так как пригоден лишь для определения M_w больших, чем 10 000—20 000 [13]. Однако некоторым исследователям [14] удалось уменьшить нижний предел определяемых молекулярных весов до 5000. Следует учитывать, что метод светорассеяния может привести к сильно завышенным значениям молекулярного веса при наличии в растворе даже ничтожных количеств загрязнений типа коллоидных частиц или тонкой взвеси механических примесей.

Широко используемый для определения молекулярного веса многих природных и синтетических высокомолекулярных соединений вискозиметрический метод, как считает Горинг [1], не применим в случае лигнинов. Это обусловлено тем, что благодаря компактной форме макромолекул лигнина в растворе наблюдается слабая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса [3, 14, 15].

Значения показателя степени a в уравнении Марка—Куна—Хаувинка

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (1)$$

для большинства препаратов лигнина находятся в пределах 0,1—0,33, что не позволяет с достаточной точностью вычислить молекулярный вес по данным одной вязкости. Тем не менее надежные приемлемые молекулярные веса можно получить, если их определять по двум гидродинамическим характеристикам: вязкости и седиментации (S); диффузии (D) и вязкости; седиментации и диффузии [3, 16]. Молекулярные веса, рассчитанные путем комбинации двух гидродинамических параметров, предполагаются по абсолютным величинам в следующем порядке:

$$M_w > M_{S\eta} > M_{SD} > M_{D\eta} > M_{\eta} > M_n.$$

Методы ультрацентрифугирования, диффузии, вязкости и их комбинации широко использовались для определения молекулярных весов многих производных лигнина [3, 17, 18].

Измерение гидродинамических параметров (D , S и $[\eta]$) позволяет, кроме того, вычислить размеры и определить форму молекул, а знание последней помогает правильно оценить средние значения молекулярных весов, полученные различными методами.

Форму молекулы полимера в растворе можно представить, если определить величины показателей степени a , b и c в уравнениях (1) и (2):

$$D = K_D M^{-b} \quad \text{и} \quad S = K_S M^c \quad (2)$$

и сопоставить их с величинами, теоретически вычисленными для различных моделей макромолекул. В табл. IV.1 приведены значения a , b и c для препаратов лигнина и некоторых моделей полимеров.

Экспериментально найденные величины показателей степени a , b и c для всех лигнинов лежат в промежутке между ожидаемой величиной для сферы Эйнштейна и для частично протекаемого беспорядочно свернутого клубка, причем для нативных и щелочных лигнинов в органических растворителях они явно тяготеют к значениям, рассчитанным для сферы Эйнштейна.

Значения a , b и c для лигнинов и теоретических моделей полимеров

Макромолекула	Растворитель	a	b	c	Литература
Сфера Эйнштейна	—	0	0,33	0,67	[1, 19]
Клубок, свободно непроницаемый для растворителя	—	$0,5 \div 0,8$	$0,5 \div 0,6$	$0,4 \div 0,5$	[1, 19]
Клубок, свободно проницаемый для растворителя	—	1	1	0	[1, 19]
ЛМР	Пиридин	0,115	0,39	0,61	[18]
Диоксан-лигнин, выделенный в атмосфере азота	»	0,15	0,36	—	[3]
ЛС	0,1M NaCl	0,44	0,48	—	[1]
	2M NaCl	0,47	—	—	[20]
	0,5M NaCl	—	0,56	—	[20]
	0,02M NaCl	—	0,57	—	[21]
	0,02M BaCl ₂	0,19	0,38	—	[22]
	0,1M NaCl	0,32	0,33	—	[23]
Периодатный лигнин, подвергнутый щелочной варке	pH 9,65	0,32	—	0,52	[15]
Щелочной лигнин	Диоксан	0,12	—	—	[14]
Сульфатный лигнин	DMCO	$0,13 \div 0,14$	—	—	[24]

В ранних работах [1, 20, 21] при оценке формы молекул лигносульфонатов (ЛС) были найдены величины показателей степени, характерные для клубка ($a=0,44$ и $0,47$; $b=0,48$ и $0,56$). Это позволило авторам предположить, что молекулы лигнинов представляют собой беспорядочно скрученную в клубок спираль, частично проницаемую для растворителя [20], или компактный негидратирующийся эллипсоид, у которого осевое соотношение увеличивается с ростом молекулярного веса [17]. Дальнейшие исследования как самих ЛС [23, 25], так и других препаратов лигнина [18, 24] дали значения показателей степени в уравнениях (1) и (2), гораздо более близкие к величинам, типичным для жестких сферических частиц, чем к частично протекаемому клубку. Более глубокое исследование позволило Горингу с сотр. [1, 25] выдвинуть гипотезу о том, что макромолекулы растворимых лигнинов, вероятно, представляют собой глобулярные частицы типа компактного микрогеля с поперечными связями, не протекаемого растворителем, но способного к ограниченному набуханию. Сетчатая структура лигнина усиливается водородными связями, образующимися между соответствующими функциональными группами [26].

Модель микрогеля хорошо объясняет полиэлектролитическое расширение ЛС и щелочных лигнинов при растворении их в воде или при уменьшении концентрации электролитов, в то время как модель компактного эллипсоида, протекаемого растворителем, объяснить это невозможно. Однако для ЛС с мол. весом $< 10\,000$, как считают Горинг с сотр. [23], более вероятной будет конфигурация, близкая к несвободно проницаемому гауссову клубку, для которой характерна зависимость $[\eta]$ и D от молекулярного веса, наблюдавшаяся Гордоном и Мэсоном [20] и Маккарти с сотр. [21].

Если сравнить значения молекулярных весов, которые определены различными способами для одних и тех же препаратов лигнина, то они иногда значительно различаются. Это может быть обусловлено несколькими причинами.

Во-первых, поскольку молекулярный вес полимеров является величиной, во многом зависящей от способа ее измерения, то для препаратов, обладающих высокой полидисперсностью, различные методы в силу своих особенностей дают средние значения, которые могут значительно разли-

чаться в зависимости от того, по какому признаку произведено усреднение.

Во-вторых, определение молекулярных весов лигнинов в растворах осложняется неидеальностью их поведения в различных растворителях. Это вызвано наличием в лигнине функциональных групп, способных к меж- и внутримолекулярному взаимодействию и диссоциации. Наиболее резкие аномалии проявляют ЛС и щелочные лигнины в водных растворах.

Наличие в молекулах щелочных лигнинов и ЛС сильноионизирующих групп приводит к значительному увеличению приведенной вязкости при разбавлении их раствора или же при уменьшении концентрации противоионов в нем. Это вызвано расширением макромолекулы из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных продиссоциировавших групп [1, 27]. Недавно было показано, что диоксан-лигнин в щелочных растворах также проявляет свойства, типичные для полиэлектролитов [28]. Однако полиэлектролитический эффект, искажающий значение определяемого молекулярного веса, можно уменьшить или устранить вообще, производя измерение не в водных растворах, а в растворах низкомолекулярных электролитов, которые будут подавлять диссоциацию ионизирующих групп [20, 29, 30].

В органических растворителях влияние электролитической диссоциации заметно не сказывается на свойствах макромолекул полиэлектролитов, поэтому при определении молекулярного веса в этих средах трудности вызываются в основном лишь явлением ассоциации молекул. Ассоциация проявляется в значительной зависимости вязкости, диффузии и среднего молекулярного веса от концентрации полимера в растворе. Она зависит от природы растворителя и препарата лигнина [9, 30].

Линдберг [14, 31, 32] показал, что наиболее сильные меж- и внутримолекулярные взаимодействия молекулы лигнина проявляют в протонакцепторных и протондонорных растворителях.

Третьей причиной, дающей противоречивые результаты при определении молекулярных весов одних и тех же препаратов лигнина, является чрезвычайно сложная и лабильная природа последнего. Все известные способы выделения лигнина сводятся к механическому или химическому разрушению твердого раствора растительной ткани, в ходе чего лигнин претерпевает как деструкционные, так и полимеризационно-поликонденсационные превращения. Поэтому даже в случае получения какого-либо одного препарата лигнина путем ряда параллельных опытов, вероятно, невозможно добиться везде совершенно одинаковой степени завершения макромолекулярных реакций. К тому же надо полагать, что непостоянно и молекулярно-весовое распределение природного лигнина. Однако, несмотря на все эти трудности, при рассмотрении обширного экспериментального материала, имеющегося в литературе, можно сделать более или менее определенные выводы о молекулярных весах препаратов лигнина, объединенных по способам их выделения.

IV.1.2. Молекулярные веса лигнинов, извлеченных из растительных тканей органическими растворителями

Одной из первых работ по определению молекулярных весов лигнинов является исследование Гралена [17]. На основании измерений величин седиментации в ультрацентрифуге и диффузии автор вычислил наиболее характерные для полидисперсных препаратов средневесовые молекулярные веса (M_w) и аксиальные отношения макромолекул (табл. IV.2). Эта интересная в методическом отношении работа несколько теряет ценность, так как выполнена для препаратов тиогликолевокислотного, гипобромитного и уксуснокислотного лигнинов, которые по своему строению существенно отличаются от природного лигнина.

Таблица IV.2

Молекулярные веса и аксиальные соотношения макромолекул препаратов лигнина, выделенных из древесины ели [17]

Лигнин	\bar{M}_w	Аксиальное соотношение	
Тиогликолевокислотный	8 700	4,7	
	9 600	3,4	
	9 700	5,4	
Тиогликолевокислотный (из ели), обработан			
	кислотой	33 900	6,1
	щелочью	13 300	3,8
	12 800	5,4	
Тиогликолевокислотный, обработан при 100° С			
	кислотой	4 000	—
	щелочью	4 400	—
Гипобромитный	7 200	4,2	
	9 000	13,0	
	8 100	6,9	
	8 400	5,4	
Уксуснокислотный	13 000	—	
	15 000	—	

Таблица IV.3

Молекулярные веса лигнинов, извлеченных из растительной ткани органическими растворителями

Препарат	Метод определения *	Растительный материал	Растворитель	Молекулярный вес	Литература	
ЛМР нефракционированный	УЦ	Ель <i>б.ч.г.</i>	Метилцеллозольв	11 000	[34]✓	
	Д	»	Диоксан	4 000	[30]	
	Д	»	Уксусная кислота	4 000	[30]	
	Д	»	ДМСО	5000 ÷ 11 000	[30]	
	Д и В	»	Пиридин	7200	[3]	
	Р ✓ УЦ	»	»	1050 ÷ 24 400	[35]✓	
	Р ✓ Д и В	»	»	7 260	[18]✓	
	W	»	»	5 200	[36]✓	
	Р, П.	О	»	Диоксан	28 700	[12]✓
		ТЭ	»	Тертагидрофуран	2 100	[4]
		УЦ	»	Метилцеллозольв	29 000 *2	[37]
		ГХ	»	ДМСО	16 600	[38]
		ГХ	Тсуга	»	20 100	[38]
		ГХ	Сосна	»	23 400	[38]
	ЛМР:	Д и В	Тополь	Диоксан—вода	5 300	[22]
УЦ		Ель	»	6 300	[39]	
✓		О	Сфагновый мох	Ацетон—вода	25 800	[40]
Э		Стебли хлопчатника	—	4 200	[41]	
Э		Ель	Абсолютный диоксан	5 200	[8]	
Э		»	То же	1 150	[8]	
Э	»	»	»	3 190	[8]	
Э	Тростник	»	»	3 360	[8]	

Т а б л и ц а IV.3 (окончание)

Препарат	Метод определения	Растительный метод	Растворитель	Молекулярный вес	Литература
фракция, не растворимая в <i>n</i> -бутаноле	ГХ Э	Тростник	ДМСО	5 850, 3 300	[22]
		Лиственница сибирская	Диоксан	3 200	[8]
Нативный лигнин	О Д Д Д	Ель	Этанол	2 800 ÷ 6 700	[33]
		Кедр	Ацетон	300 ÷ 500	[30]
		»	Диоксан	2 500	[30]
		»	»	860	[42]
Диоксан-лигнин	Д и В УЦ УЦ	Ель	Пиридин	2900 ÷ 50000	[3]
		»	»	4300 ÷ 85000	[3]
		Тополь	»	6 300	[3]
Диоксан-лигнин: выделен на воздухе выделен в атмосфере азота	УЦ УЦ	Ель	Метилцеллозольв	18 200 *2	[37]
		»	»	37 500 *2	[37]
Диметилсульфоксидный лигнин	УЦ	»	Пиридин	14 000	[43]
Ацетон-лигнин	УЦ	Ель	Диоксан—вода	6700	[39]
Биосинтетический лигнин	УЦ ГХ	—	Диоксан—вода	10 600	[39]
		Конифероловый спирт	ДМСО	16 600	[38]
Метанол-лигнин	Д О Э Д О И	Ель	Метанол	7350	[44]
		»	»	3510	[44]
		»	Хлороформ	3640	[44]
		Клен	Метанол	10 000	[44]
		»	»	3 870	[44]
		Ель	Тетрагидрофуран	1720 ÷ 4700	[9]

* УЦ — ультрацентрифугирование, Д — диффузия, В — вискозиметрия, Э — эбулиоскопия, О — осмометрия, ГХ — гель-хроматография, И — ионоистический, ТЭ — термоэлектрический методы.

*1 М_г.

Т а б л и ц а IV.4

Молекулярные веса щелочных лигнинов

Препарат	Метод определения *	Древесная порода	Растворитель	Молекулярный вес	Литература		
Сульфатный лигнин							
Нефракционированный	ТЭ ТЭ ТЭ ТЭ ТЭ Э Э В О В	Сосна	Тетрагидрофуран	1570	[4]		
		»	Диоксан	1600	[4]		
		»	Метилгликоль	1680	[4]		
		Лиственничные породы	Тетрагидрофуран	1000	[4]		
		То же	Диоксан	1100	[4]		
		Сосна	Этиленкарбонат	1085	[9]		
		»	Диоксан	1700	[9]		
		»	Пиридин	1610	[51]		
		Ель	»	9800	[52]		
		»	Диоксан	6750 ÷ 74500	[53]		
		Фракционированный по растворимости:	УЦ УЦ	Ель	Пиридин	25 000	[43]
пик I	26 000						
пик II	73 000						

Таблица IV.4 (окончание)

Препарат	Метод определения *	Древесная порода	Растворитель	Молекулярный вес	Литература
фракция, растворимая в ацетоне	В	Сосна	Пиридин	1000	[51]
фракция, растворимая в спирте	О	Ель	Ацетон	10 800	[52]
	О	»	Этанол	3630	[52]
фракция, не растворимая в спирте, но растворимая в ацетоне	О	»	Ацетон	20 580	[52]
Полученный варкой при: 100° С 165° С	С *2	Ель	Диоксан	50 000	[14]
	С	»	»	5600 ÷ 25000	[14]
Выделенный на различных стадиях варки: начало варки середина варки конец варки	Д	Ель	pH 11,5	5110	[30]
	Д	»	pH 11,5	12 400	[30]
	Д	Хвойные породы	—	1020 ÷ 1630	[30]
	Д	То же	—	1350 ÷ 4180	[30]
Полученный производственной варкой: нефракционированный фракционированный	УЦ	Ель	Пиридин	13 700	[43]
	УЦ	»	»	3000 ÷ 36000	[43]
Полученный ступенчатыми лабораторными варками	УЦ	Ель	Пиридин	3000 ÷ 59000	[43]
	УЦ	Ель	Пиридин	3000, 4800	[43]
Фенолированный	УЦ	Ель	Пиридин	15 500, 22 000,	[43]
Конденсированный	УЦ	Ель	Пиридин	25 000	[43]

Щелочной лигнин

Полученный варкой периодатного лигнина	В	Сосна	pH 9,65	$8 \cdot 10^4 \div 48 \times$	[15]
	С	Ель	pH 9,65	$\times 10^6$ $3,5 \cdot 10^4 \div$ $17 \cdot 10^6$	[54]
	Д	»	0,2 М NaOH + + 1 М NaCl	7000	[17]
	Д	Клен	Метанол	10 000 ± 500	[44]
	О	»	»	4090 ± 400	[44]
	Э	»	Хлороформ	3410 ÷ 3510	[44]

* Здесь и в табл. IV.5 обозначения методов те же, что и в табл. IV.3.

*2 С — светорассеяние.

Более интересную информацию о величине молекулы природного лигнина дала работа Гесса [33]. Расфракционировав методом осаждения нативный лигнин из черной ели, автор нашел, что среднечисловой молекулярный вес (M_n) фракций меняется от 2800 до 6700. По химическому составу фракции оказались также неоднородными, однако не было обнаружено какой-либо закономерности в изменении количества метоксильных групп или в их элементном составе: содержание метоксильных групп 14,9 ÷ 15,7%; С — 64,11 ÷ 67,27% и Н — 5,32 ÷ 5,87%.

Молекулярные веса препаратов ЛМР определялись многими исследователями и приведены в табл. IV.3.

Величины молекулярных весов препаратов ЛМР меняются в зависимости от вида растительного материала, из которого выделен лигнин, а для одной и той же породы древесины — от метода определения молекулярного веса. Если к тому же не учитывается ассоциация макромолекул

лигнина в некоторых органических жидкостях, то определяемые значения молекулярного веса могут различаться даже в зависимости от применяемого растворителя [30]. Однако средний молекулярный вес нефракционированных препаратов ЛМР не превышает 30 000. Поскольку водный диоксан способен растворять лигнин и большего молекулярного веса [3, 37], то следует признать, что верхний предел молекулярного веса ЛМР обусловлен либо невысоким молекулярным весом природного лигнина, либо интенсивной деструкцией последнего в процессе размола.

Молекулярные веса диоксан-лигнинов, как правило, выше, чем молекулярные веса ЛМР, а распределение по молекулярному весу шире. Вероятнее всего, этот факт можно объяснить действием на лигнин в процессе выделения температуры и кислоты. Как было показано [45, 46], макромолекулы лигнина, находящиеся в системе растительной ткани, при нагревании с кислотами сшиваются и укрупняются. В растворе же под действием кислоты идут реакции деструкции (см. параграф VI.2.3) [47]. Результатом этого являются большая полидисперсность диоксан-лигнина и более высокий молекулярный вес высокомолекулярной фракции [48]. Такая трактовка подтверждается и результатами исследования Резановича и соавт. [3], которые выделили последовательной экстракцией из древесины ели ряд фракций диоксан-лигнина, причем с увеличением продолжительности действия диоксана и HCl на древесину молекулярный вес выделяемого лигнина возрастал от 4300 до 85 000.

IV.1.3. Молекулярные веса щелочных лигнинов

Как видно из табл. IV.4, молекулярные веса щелочных лигнинов значительно различаются по величине. Очень высокие молекулярные веса (50000—48000000) нашли Гапта и Горинг [15] для щелочного лигнина, полученного варкой елового периодатного лигнина. В свою очередь Д. Мартон и Т. Мартон [4] и Арлт и Шюрх [49] оценили молекулярные веса щелочных лигнинов всего в несколько тысяч. Бенко [30] определил молекулярный вес сульфатного лигнина, который был подвергнут частичному фракционированию ионообменом. Относительные молекулярные веса фракций изменялись от 4200 до 1000. Линдберг и сотр. [14, 24] измерили M_w щелочного и сульфатного лигнинов из еловой древесины методами светорассеяния и гель-фильтрации на сефадексе. Светорассеянием были найдены молекулярные веса сульфатного лигнина 10000—30000, а щелочного — гель-фильтрацией — 12000—25000. Значения средневесовых молекулярных весов образцов сульфатных лигнинов, измеренные Соколовым и Богомоловым [43, 50] ультрацентрифугальными методами, находятся в пределах 3000—73000.

Широкий диапазон величин молекулярных весов щелочных лигнинов нельзя отнести только за счет способа измерения молекулярного веса. Вероятно, это обусловлено различной степенью деструкции растворимого лигнина в процессе варки или, возможно, явлением ассоциации щелочного лигнина в растворе, которое в ранних исследованиях при определении молекулярных весов не учитывалось. Об агрегации лигнинов в диоксановых растворах сообщали Шюрх и Арлт [49] и Линдберг [31]. Бенко [30] также отмечал, что диализованные щелочные лигнины в дистиллированной воде и щелочных растворах различаются по молекулярному весу для одних и тех же фракций. Результаты, полученные Гапта и Горингом [55], подтвердили, что агрегация является причиной потери растворимости частью щелочного лигнина, которая не растворялась вновь после фракционирования лигнина дробным осаждением.

Более подробно это явление изучено Соколовым, Богомоловым и Бабиковой [50, 56]. Исследовав зависимость молекулярного веса щелочного лигнина от концентрации в таких растворителях, как пиридин, ДМСО, ацетон, диэтиленгликоль, анилин и водные буферные растворы, авторы

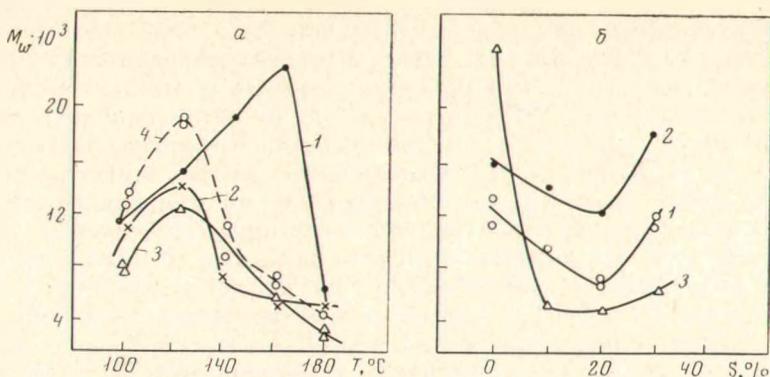


Рис. IV.1. Изменение средневесовых молекулярных весов сульфатных лигнинов в зависимости от конечной температуры (а) и сульфидности варочного щелока (б) Сульфидность щелока: 1 — 0%; 2 — 10%; 3 — 20%; 4 — 30%. Конечная температура: 1 — 100° С, 2 — 120° С; 3 — 160° С

установили, что в пиридиновых и щелочных растворах (рН 12, ионная сила 1,2) молекулы лигнина не подвержены агрегации и измерения дают истинный молекулярный вес макромолекул, а не агрегированных частиц. При использовании же в качестве растворителя ДМСО молекулярный вес лигнина в значительной степени зависит от концентрации его в растворе, и поэтому для определения истинного молекулярного веса необходимо измерять его при различных концентрациях, с тем чтобы экстраполировать далее к бесконечному разбавлению. Молекулярный вес, соответствующий нулевой концентрации в ДМСО, идентичен измеренному в пиридине. На величину определяемого молекулярного веса оказывает влияние и время, прошедшее с момента растворения до измерения. Как свидетельствуют эксперименты [50], необходимо не менее 24—48 час для достижения равновесия ассоциационного взаимодействия в растворе для препаратов щелочного лигнина, после чего их молекулярный вес не меняется.

Обстоятельное исследование по разработке методики определения истинных молекулярных весов щелочных лигнинов ультрацентрифугальными методами выполнено Соколовым и Богомоловым с сотр. [43, 50, 56]. Исследователи показали, что метод седиментационных скоростей часто дает недостоверные величины молекулярных весов для полидисперсных образцов лигнина, так как не все вещество участвует в седиментации. Для правильной оценки этим методом молекулярного веса полидисперсного образца необходимо учитывать долю вещества, участвующего в седиментации, либо перед экспериментом на ультрацентрифуге подвергать испытуемый образец диализу. Однако последнее нежелательно, так как диализ приводит к исключению низкомолекулярной фракции из сферы изучения [43]. Метод неустановившегося равновесия лишен этого недостатка и к тому же позволяет определять мол. вес $< 5\ 000$, что положительно отличает его от метода седиментационных скоростей [50].

Особый интерес представляют работы по изучению изменений молекулярных весов щелочных лигнинов в процессе варки. Исследуя изменение M_w в различных варках, Соколов и Богомолов [57] показали, что M_w щелочного лигнина меняется как в зависимости от температуры варки (рис. IV.1, а), так и от сульфидности варочного щелока (рис. IV.1, б). Экстремальность кривых рис. IV. 1, а и IV.1, б свидетельствует о сложном характере превращений лигнина в процессе варки, которые, вероятно, включают в себя как реакции, приводящие к увеличению молекулярного веса, так и реакции деструкции лигнина. Горинг и сотр. [58] определили молекулярные веса лигнинов, полученных на отдельных ступенях непре-

рывной щелочной варки в потоке. Особенностью эксперимента было то, что получаемые лигнины состояли из только что растворившихся фракций, не содержащих ни ранее перешедшего в раствор лигнина, ни продуктов деградации его в растворе. Средневесовые молекулярные веса щелочных лигнинов на различных ступенях варки изменялись от 1780 до 51 000, что явилось основанием для построения авторами гипотетического механизма варки, в основе которого лежит деградация гигантской трехмерной макромолекулы лигнина. Однако результаты гель-хроматографии показали, что, несмотря на такое фракционирование, каждая фракция лигнина в свою очередь отличается широкой полидисперсностью.

IV.1.4. Молекулярные веса лигносульфонатов (ЛС)

Лигносульфоновые кислоты, являющиеся продуктом сложных и многообразных превращений лигнина под действием варочной кислоты и температуры, отличаются особенно широкой полидисперсностью. Это было установлено уже в ранних работах по фракционированию и определению молекулярных весов фракций ЛС [20, 59, 60], и поэтому исследование их физико-химических свойств, как правило, проводится на фракциях с более или менее узким молекулярно-весовым распределением.

Таблица IV.5

Молекулярные веса ЛС

Препарат	Метод определения	Древесная порода	Растворитель	Молекулярный вес	Литература
ЛС—Na	О	Ель	0,5 M NaCl	3700 ÷ 58000	[20]
	Д	»	0,2 M NaCl	1000 ÷ 8300	[11]
	Д	Сосна	То же	2800 ÷ 14000	[59]
	Д	Ель	Вода	250 ÷ 9500	[61]
	В	»	2 M NaCl	7100 ÷ 8700	[62]
	С	»	1 M NaCl	8600 ÷ 138000	[21]
	УЦ	»	0,1 M NaCl	400 ÷ 73000	[63]
ЛС, полученные при: 135° С 140° С	В	Ель	—	2450 ÷ 13630	[64]
	В	»	—	2500 ÷ 4000	[64]
ЛС—Ва	В и Д	»	0,02 M ВаCl ₂	540 ÷ 176000	[22]
ЛС—Са	Д	Тсуга и пихта	—	260 ÷ 100000	[65]
ЛС—Са, фракционированные на сефадексе G-50 G-75	УЦ	Ель	0,3 M СаCl ₂	3300 ÷ 80600	[66]
	УЦ	»	То же	7600 ÷ 168300	[66]
ЛС—Li, фракционированные на сефадексе G-50 G-75	С	»	Вода	7900 ÷ 126000	[66]
	С	»	«	10300 ÷ 152000	[66]

Молекулярные веса ЛС, как это видно из табл. IV.5, меняются от нескольких сотен до многих десятков тысяч. Обычно при очистке ЛС диализом через полупроницаемые мембраны вместе с углеводами удаляется и низкомолекулярная фракция ЛС (с мол. весом < 2500–3000), на которую приходится 30–40% всего препарата [22, 67]. Недиализирующийся остаток содержит значительную долю макромолекул с молекулярным весом от 20 000 до 100 000 и более [21, 68, 69]. Причем, как было показано [23, 70], макромолекулы ЛС столь высокого молекулярного веса не являлись агрегатами, состоявшими из многих удерживаемых вместе силами ассоциации

молекул низкого молекулярного веса. Резкое различие в размерах макромолекул одного и того же препарата делает по существу невозможной правильную оценку среднего молекулярного веса по данным измерения лишь одним методом, без учета полидисперсности [71].

Другой важной причиной, затрудняющей определение молекулярных весов ЛС, является, как уже отмечалось выше, их полиэлектролитическая природа. Эффект полиионного расширения макромолекул ЛС в воде и органических растворителях, обладающих свойствами электролита, не позволяет оценить истинных размеров молекулы при однократном измерении молекулярного веса. Необходимо либо строить график зависимости $M=f(c)$ для экстраполяции к нулевой концентрации, либо проводить измерения молекулярных весов ЛС в растворе электролитов. Второй способ используется чаще, поскольку он менее трудоемок.

Молекулярные веса ЛС неоднократно обсуждались в обзорах [1, 5, 60, 69], и поэтому интереснее будет остановиться на рассмотрении распределений их макромолекул по молекулярным весам.

IV.1.5. Полидисперсность растворимых лигнинов

Значительная полидисперсность многих препаратов лигнина подтверждена на большом экспериментальном материале. Особенно четко проявляется она при фракционировании растворимых лигнинов.

Однако первая фундаментальная работа по фракционированию, выполненная Гессом на нативном лигнине [33], не выявила значительной неоднородности в размерах его молекул. 54 фракции нативного лигнина, полученные осаждением последнего бензолом из диоксанового раствора, имели молекулярные веса в пределах 2800—6700, причем с почти равновесным распределением. Впоследствии гель-фильтрация подтвердила, что нативный лигнин действительно обладает узким распределением [72] и, вероятно, является наиболее однородным по сравнению с другими препаратами лигнина.

Резанович, Иин и Горинг [3] путем ступенчатой экстракции еловых опилок смесью диоксана и соляной кислоты, согласно методу Пеппера [73], получили четыре фракции диоксан-лигнина с увеличивающимся от 4300 до 85 000 средневесовым молекулярным весом. Однако полученные фракции отличались значительной неоднородностью. Так, для первой фракции M_w/M_n составило 1,5, а для четвертой — 1,7.

Более четко диоксан-лигнин был фракционирован Резниковым и сотр. [74]. Разделив методом осаждения диоксан-лигнин древесины ели сибирской на 15 фракций, авторы исследовали их элементный состав, содержание метоксильных групп, молекулярные веса и УФ-спектры. Фракции несколько отличались по элементному составу (С 58,6÷62,3%; Н 5,95÷6,47%) и содержанию метоксильных групп (14,21÷15,36%). Более значительные различия отмечены в УФ-спектрах фракций, особенно в длинноволновой области. Молекулярные веса, определенные осмометрическим методом, для нефракционированного препарата и одной из фракций равнялись соответственно 15 500 и 27 000. Анализ процесса фракционирования, данные по химическому составу фракций, их молекулярные веса и УФ-спектры позволили авторам сделать вывод о химической и физической неоднородности диоксан-лигнина.

Гардон и Мэсон [20] диализом и ультрафильтрацией разделили лигносульфонаты натрия (ЛС—Na), выделенные из промышленного отработанного щелока, на восемь фракций, среднечисловые молекулярные веса которых находились в пределах 3650—58000. Авторы установили, что по мере увеличения молекулярных весов фракций увеличивается количество фенольных ОН-групп. Содержание же ОСН₃-групп и серы для фракций с мол. весом > 8500 с изменением молекулярного веса менялось незначительно, хотя у фракций с мол. весом < 8500 содержание ОСН₃-групп

резко падало при его уменьшении, вероятно, вследствие присутствия олигосахаридов или полиуроновых кислот.

Фелисетта, Ахола и Маккарти [65] фракционировали ЛС, полученные в результате варки древесины хвойных пород. Обеззолив путем катионообмена образцы ЛС—Na или ЛС—Ca и освободив их экстракцией от примесей, растворимых в эфире, авторы превращали ЛСК в бариевые соли, которые высаживали в абсолютный этанол, содержащий размолотую целлюлозу. Затем суспензию целлюлозы с осевшим на ней ЛС переносили в колонку, до половины заполненную размолотой целлюлозой или силикагелем, и лигнин элюировался смесью этанол—вода, концентрация спирта в которой постепенно уменьшалась до 0. Полученные 29 фракций имели молекулярные веса 400—150 000.

Маркхем и сотр. [75] получили фракции ЛС—Ba методом осаждения их из водного раствора при добавлении этанола. Полученные 10 фракций имели почти идентичный химический состав (колебания в содержании метоксильных групп составили $10,8 \pm 0,3\%$), но коэффициент диффузии заметно уменьшался с увеличением их молекулярных весов.

Маккарти и сотр. [21] определили молекулярные веса фракций ЛС—Na, полученных в результате лабораторной бисульфитной варки древесины западной тсуги. Для фракционирования авторы применили метод последовательного осаждения и растворения. Добавляя к раствору ЛС—Na в 0,1 M NaCl определенное количество 95%-ного этанола, осаждали основную массу лигнина, а из осветленного маточного раствора выделяли его оставшуюся фракцию. Осадок растворяли вновь и повторяли высаживание, добавляя новую порцию этанола. Из осветленного маточного раствора получали вторую фракцию и т. д. Молекулярные веса фракций, определенные методом светорассеяния, располагались в интервале 8600—138 000.

Эрсбергер и Франс [61], а также Бенко [11] применили для фракционирования ЛС метод диффузии через целлофановую мембрану. Диффузаты, отбираемые через последовательно увеличивающиеся промежутки времени диализа, содержали фракции ЛС с возрастающим молекулярным весом. Таким путем авторами были получены фракции с мол. весами 250—9500 [61] и 1000—8030 [11].

Горинг и сотр. [67, 76], исследуя электрофорез фракций ЛС—Na в фосфатном буфере (рН 6,8, ионная сила — 0,1), обнаружили молекулярную гетерогенность во фракциях, которая увеличивалась при уменьшении молекулярного веса.

Если учесть полидисперсность растворимых лигнинов в широких пределах и принять во внимание тот факт, что \bar{M}_w , \bar{M}_z и т. д. являются лишь средними молекулярными весами, различающимися по признаку усреднения, то становится очевидным, что любой средний молекулярный вес соответствующих уточнений оказывается весьма неопределенной величиной. Это убедительно иллюстрирует табл. IV.6.

Таблица IV.6

Вычисленные значения \bar{M}_w и \bar{M}_n для смеси, состоящей из молекул с мол. весом 100 000 и 1000

Содержание фракций (%) с мол. весом		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
100 000	1000			
99	1	99 000	50 000	1,98
50	50	50 500	1 980	25,5
1	99	1 990	1 010	1,97

Приведенный пример свидетельствует о том, что при исследовании макромолекулярных превращений лигнина нахождение средних молекулярных весов недостаточно, чтобы заметить и объяснить происшедшие в нем изменения. Полидисперсный полимер необходимо характеризовать несколькими средними значениями молекулярного веса (среднечисловым, средневесовым и молекулярным весом высших степеней усреднения) или же фракционировать с целью получения функции молекулярно-веса распределения (рис. IV.2).

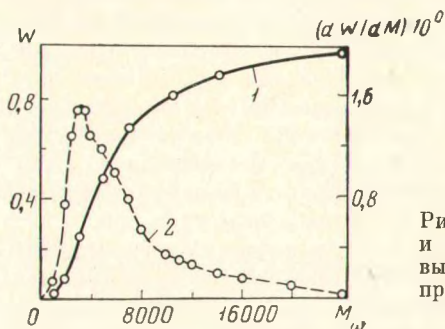


Рис. IV.2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-веса распределения препарата ЛМР или

Для разделения лигнинов на фракции применялись различные методы: фракционное осаждение [15, 33, 75, 77], фракционное растворение [3, 65, 78], разделение между двумя несмешивающимися растворителями [79, 80], хроматографическое разделение [81, 82], диализ, ультрацентрифугирование и ультрафильтрация [20, 61], турбидиметрическое титрование [77, 83], электрофорез [27, 67, 84], варки в потоке [58, 85, 86] и гелехроматография на сефадексах. Последний метод подробно рассматривается ниже. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, и выбирают его, соотносясь с задачами исследования.

Если в ранних работах по фракционированию преимущественно исследовалась химическая неоднородность фракций, то в более поздних все большее внимание уделяется определению молекулярного веса и нахождению функции молекулярно-веса распределения.

Так, Ишикава [87] исследовал молекулярно-весовое распределение фенол-лигнинов. Разделив препараты методом дробного осаждения эфиром из ацетон-метанольных растворов на 13—17 фракций, он криоскопически определил молекулярные веса фракций. Молекулярный вес снижался от 1500—2000 до 300—500, хотя содержание метоксильных групп в них оставалось почти постоянным. Кривые молекулярно-веса распределения показали, что препараты фенол-лигнина состоят в основном из 3 фракций с мол. весом, равным 600—700, 1100—1200 и более 1500.

Интегральная кривая молекулярно-веса распределения ЛС, полученных варкой древесины западной тсуги, построена Маккарти с сотр. [21, 75] и свидетельствует о высокой полидисперсности этих препаратов. Примененная авторами логарифмическая шкала молекулярных весов не позволяет оценить модальности кривой, но из нее видно, что ~30% препарата имеют мол. вес < 5000 ; 40% — 5000—20 000 и ~30% имеют молекулярный вес от 20 000 до 100 000 и более. При этом следует учесть, что значительная часть ЛС с мол. весом < 2000 теряется при диализе.

До недавнего времени построение функций молекулярно-веса распределения препаратов лигнина представляло весьма трудоемкую и сложную задачу, поскольку включало в себя препаративное фракционирование, количественное выделение фракций и измерение их молекулярных весов.

В последнее десятилетие для фракционирования препаратов лигнина широкое распространение получил метод гелевой хроматографии на сефадексах. Главное преимущество этого способа фракционирования состоит

в том, что одновременно с разделением препарата на фракции удается получить кривую, характеризующую молекулярно-весовое распределение лигнина, так как сефадексы в определенном диапазоне молекулярных весов разделяют молекулы по их величине. Гель-хроматография успешно применялась для разделения компонентов сульфитных щелоков [88—90], изучения процессов щелочной [2, 91, 92] и сульфитной [46, 47, 93] варок, а также химических превращений и строения лигнинов [47, 72, 94].

Впервые этот способ применили Йенсен, Фремер и Форс [88] для разделения компонентов сульфитных щелоков. Попытавшись проделать это с помощью ионообмена, авторы столкнулись с трудностью выделения высокосульфированных компонентов. Гель-фильтрация на сефадексах, не содержащих сколько-либо значительных количеств ионизированных групп, позволила авторам тщательно расфракционировать ЛС по размерам молекул.

Позднее Форс и Фремер [89] при помощи гель-фильтрации на сефадексе G-25 выделили 9 олигомерных ЛСК. Проанализировав выделенные ЛСК на содержание С, Н, О, S и ОСН₃-групп, авторы пришли к выводу о том, что полученные фракции являются членами одного и того же гомологического ряда ЛСК. Таким образом, лигнин норвежской ели, по мнению Форса и Фремера, состоит из идентичных повторяющихся звеньев, каждое из которых содержит 16 гваяцилпропановых и 2 *n*-оксифенилпропановые структурные единицы. К сожалению, выводы о строении ЛСК, сделанные авторами на основании результатов этих интересных в экспериментальном отношении работ, недостаточно обоснованы, во многом базируются на условных соображениях и противоречат сумме знаний, которыми располагает современная химия лигнина.

Адлер и Весслен [91] применили метод гель-фильтрации для изучения процесса щелочной варки. Подвергнув ЛМР щелочной и сульфатной варкам и сняв затем гель-хроматограммы исходного и полученных продуктов, авторы обнаружили, что при действии сульфатного и патронного щелока при повышенной температуре на лигнин происходит деструкция последнего, причем при сульфатной варке она несколько более интенсивна, чем при щелочной.

Некоторое время исследователи при работе с лигнином остерегались широко пользоваться фракционированием на сефадексах ввиду возможной ассоциации и адсорбции, которую обнаружил Гелотте [95] для соединений ароматического характера. Однако работы, проведенные в лаборатории Йенсена [90], и наблюдения других авторов [2] свидетельствуют об отсутствии этих эффектов при гель-фильтрации препаратов лигнина. Форс и сотр. [90] доказали это следующим образом. Осуществив гель-фракционирование сульфитного щелока, полученного варкой древесины в щелоке с радиоактивной серой S³⁵ на сефадексе G-25, авторы отобрали две фракции: высокомолекулярную и низкомолекулярную. Смешав каждую из фракций, содержащих радиоактивную S³⁵, с сульфитным щелоком другой подобной варки, но без радиоактивной серы и пропустив эту смесь через ту же колонку с гелем, авторы обнаружили, что радиоактивные фракции прошли в том же диапазоне элюентного объема, что и раньше. Это свидетельствует о том, что никакой адсорбции ЛС на сефадексе не происходит. Кроме того, то обстоятельство, что высокомолекулярная фракция с радиоактивной серой проявилась только в высокомолекулярной части ЛС, а низкомолекулярная фракция — только в низкомолекулярной, говорит о том, что они состоят из макромолекул, а не ассоциатов низкомолекулярных продуктов.

Лиנדберг, Пептинен и Майани [24] применили метод гель-хроматографии для определения молекулярных весов щелочных лигнинов. Авторы использовали ограниченные пределы фракционирования по молекулярным весам различных марок сефадексов. Подвергнув каждый образец щелочного лигнина и ЛМР гель-фильтрации на сефадексах нескольких

марок, авторы определили процент вещества, исключаемого (т. е. нефракционируемого) определенной маркой геля. Зная, по данным работы [96], размеры молекул, которые исключаются каждой маркой сефадекса, авторы вычислили средневесовой и среднечисловой молекулярные веса. Сравнение величин M_n и M_w , рассчитанных по данным гель-фильтрации, с величинами, определенными по вязкости и светорассеянию, показало удовлетворительную сходимость.

Экман и Линдберг [72] получили гель-хроматограммы растворимых в органических растворителях лигнинов хвойных и лиственных пород и попытались использовать их для оценки изменения полидисперсности препаратов в химических реакциях (метилирование, ацетилирование). Это стало возможным благодаря применению в качестве растворителя и элюента ДМСО. Авторы установили, что наиболее однородным продуктом является нативный лигнин, который дает симметричный пик гауссовой формы. Метилирование препаратов мало меняло форму элюентных диаграмм, в то время как при ацетилировании наблюдалось уменьшение или же полное исчезновение низкомолекулярной составляющей препарата. При гель-фильтрации органорастворимых лигнинов с ДМСО в качестве элюента не наблюдалось ни ассоциации, ни адсорбции.

С помощью гель-фильтрации Лундквисту [94] удалось выделить ряд мономерных и димерных продуктов кислотной деструкции лигнина. Избавившись от высокомолекулярной фракции продуктов ацидолиза лигнина фильтрованием их через силикагель, автор пропустил оставшуюся часть через колонку с сефадексом G-25. Элюентная диаграмма имела три четко выраженных пика. Низкомолекулярная и средняя фракции были вновь разделены на силикагеле элюированием смесью бензол—этилацетат (с постоянным увеличением содержания последнего). При этом из низкомолекулярной фракции были получены различные мономеры: 3-окси-1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанон-2 (6% от лигнина), ванилиновая кислота, 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропандион-1,2; 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанон-2 и другие. Из средней фракции были выделены димерные продукты (см. параграф VI.2.3).

Браун, Фалькехаг и Каулинг [97] по кривым распределения при гель-фильтрации на сефадексе G-50 исследовали молекулярный вес лигнина из различных частей клеточной стенки древесины стиракса. Подвергнув древесину действию гриба коричневой гнили (*Poria monticola*), авторы получили несколько препаратов различной степени разрушения. Лигнин, экстрагированный формамидом, подвергли гель-фильтрации на сефадексе G-50 с формамидом в качестве элюента.

Из этого краткого обзора работ следует, что гель-фильтрацию можно применить как для разделения препаратов лигнина на фракции, так и для изучения молекулярно-весовых распределений образцов на отдельных стадиях химических превращений.

При производстве серийных экспериментов с аналогичными препаратами лигнина целесообразно прокалибровать колонку с гелем сефадекса, для того чтобы от распределения типа $dW/dM = f(V_e)$ перейти к молекулярно-весовому распределению $dW/dM = f(M)$. Такие калибровочные кривые были построены для лигнинов и различных марок сефадексов при использовании колоночной [63, 66, 98, 99] и тонкослойной [100] гель-хроматографии. Однако в указанных работах была найдена зависимость молекулярного веса от таких параметров, как V_e , V_e/V_i , V_e/V_o , которые в свою очередь зависят от геометрических размеров колонки или плотности ее набивки. Поэтому такие калибровки носят частный характер и справедливы только в том случае, если при гель-фильтрации соблюдаются все те экспериментальные условия, при которых производилась калибровка колонки [66, 99].

Более универсальной будет зависимость между коэффициентом распределения (K_d или K_{av}) при гель-фильтрации и молекулярным весом, кото-

рая для данного полимергомологического ряда, марки сефадекса и растворителя, как правило, линейна в определенном диапазоне молекулярных весов и выражается уравнением прямой:

$$K_{av} = A - B \lg M. \quad (3)$$

Такая зависимость найдена для ЛМР ели и растворителя ДМСО при калибровке колонки с гелем сефадекса G-75 фракциями ЛМР известного молекулярного веса [35]. Значения коэффициентов A и B в уравнении (3) составили соответственно 2,9 и 0,65. В дальнейшем оказалось, что уравнение (3) с найденными для ЛМР ели коэффициентами справедливо и при фракционировании ЛМР лиственных пород [22]. Это позволило по данным гель-хроматографии определить молекулярно-весовое распределение препаратов ЛМР различных древесных пород [22, 38, 48, 101, 102], а также изучить изменение молекулярных весов ЛМР при нагревании его с кислотами и основаниями [22, 101].

Недавно Богомолов и сотр. [103] исследовали применимость различных уравнений к описанию процесса гель-хроматографии сульфатного и диоксан-лигнинных сосны и ЛМР ели, вычислив для каждого среднеквадратичные отклонения. Расчеты показали, что для всех трех препаратов наряду с уравнением (3) наиболее достоверные данные получаются при использовании уравнения

$$K_d^{1/3} = A - BM^{1/2}.$$

Следует отметить, что хотя согласно данным [96] и некоторых исследователей [66] молекулы с мол. весом 40000—50000 еще делятся на сефадексе G-75 при элюировании их водою, то, как показали калибровки сефадексов по нативным лигнинам с растворителем и элюентом ДМСО [35, 38], верхний предел величин макромолекул, еще разделяемых гелем, снижается до 20000—25000.

Для того чтобы сделать вывод о том, в какую сторону изменилось молекулярно-весовое распределение лигнина, часто достаточно только анализа гель-хроматограмм, поскольку последние более чувствительны к изменению полидисперсности, чем кривые распределения. Смещение кривых к началу координат свидетельствует об увеличении молекулярного веса исследуемых препаратов, а смещение в область больших элюентных объемов — об уменьшении молекулярного веса.

Резников и сотр. [45—47, 101, 104] методом гель-хроматографии исследовали механизм явления инактивации лигнина под действием кислых и щелочных реагентов. Авторы пришли к выводу, что в основе инактивационных изменений лигнина лежат реакции сшивки его в твердой фазе, которые сначала приводят к увеличению молекулярного веса лигнина, а затем к образованию шитой трехмерной сетки, частично набухающей, но не растворяющейся в органических растворителях. Исследование изменения полидисперсности лигнина в ходе кислой сульфитной варки привело к выводу о том, что в еще нерастворившемся лигнине конкурируют реакции сшивки и деструкции.

Богомолов и сотр. [105], исследуя возможность фракционирования щелочного лигнина гель-фильтрацией на сефадексах, показали, что при прохождении полидисперсных образцов через слой геля происходит эффективное разделение их по величинам молекулярных весов. При этом, как показали ИК-спектры фракций, существенной адсорбции щелочного лигнина на сефадексе не обнаруживается. Однако повторная гель-фильтрация фракций показывает, что, как правило, разделение не абсолютное, хотя и достаточно четкое [22, 105, 106]. Богомолов и Соколов [57, 107] широко использовали гель-хроматографию для изучения изменения полидисперсности щелочных лигнинов в зависимости от условий варок и последующих очисток.

Никитин и сотр. [37, 92, 108], прокалив колонку с гелем сефадекса G-75, построили кривые молекулярно-весаго распределения диоксан-лигнинов, ЛМР и препаратов щелочных лигнинов. Исследуя изменение молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения щелочных лигнинов в процессе варки, авторы установили, что при сульфатной варке протекают как деструкционные, так и конденсационные превращения лигнина. Исходя из того, что процесс деструкции лигнина можно рассматривать как статистически случайный, обратной экстраполяцией авторы нашли, что молекулярный вес природного лигнина лежит в интервале 24700—29200 [92].

Гель-хроматография ЛСК имеет некоторые особенности, связанные с их полиэлектролитическими свойствами. Эти аномалии проявляются при элюировании образцов ЛСК водой и выражаются в зависимости формы гель-хроматограммы от природы катиона и количества или концентрации фракционируемого образца. Детальное исследование этого феномена Степлундом [99] привело его к выводу о том, что причина данного явления кроется не столько в полиионном расширении макромолекул ЛС при разбавлении их в процессе движения через колонку, сколько в проявлении эффекта Доннана.

Эффект Доннана, возникающий лишь при наличии в образце ЛС высокомолекулярной фракции, замедляет элюирование низкомолекулярной части образца, растягивая гель-хроматограмму. Однако на разделение молекул по величине он не влияет, так как и при элюировании водой фракции ЛС имеют различный молекулярный вес. Элюентные диаграммы ЛСК не меняют формы в зависимости от концентрации и количества образца, если элюирование проводить водными растворами электролитов [22, 63, 99]. Однако применение воды в качестве элюента при фракционировании ЛС обладает тем преимуществом, что разделение происходит в более широком интервале молекулярных весов: до 40 000 (против 20 000 с электролитами) на сефадексе G-50 [99]. Кроме того, из водных растворов легче выделить чистые фракции, необходимые для дальнейших исследований, чем из растворов электролитов.

IV.2. УФ-спектры лигнина

Первое обстоятельное исследование УФ-спектров лигнина осуществлено Хильмером с сотр. [109—118], которые изучили спектры более 60 фенолов различного строения, а также ЛСК, щелочных лигнинов и некоторых других препаратов. Основываясь на полученных результатах, авторы высказались в пользу ароматической природы лигнина, причем были приведены доказательства того, что ароматическим ядром, лежащим в основе лигнина, являются частично метилированные группировки ряда пирокатехина и пирогаллола. Помимо этого, было установлено, что УФ-спектр лигнина хвойной древесины содержит полосу с $\lambda_{\max} = 280—282$ нм, лиственной древесины — 274—275 нм и однолетних растений — 276—278 нм.

Работы Хегглюнда и Клинштедта [119, 120], Штама, Семба и Гарриса [121], Гославского и Мархлевского [122] и других исследователей [123—127], существенно расширив круг исследованных препаратов, подтвердили результаты Хильмера и показали, что лигнины, выделенные различными методами из разных растительных материалов, а также их производные обладают в основном почти идентичными спектрами. Различия наблюдались главным образом в интенсивностях поглощения, что, вероятно, чаще всего было следствием неидентичности условий выделения и очистки препаратов.

В 1943 г. Петтерсон и Гибберт [128] исследовали УФ-спектры 39 модельных соединений и этанол-лигнина из канадской ели и клена. Авторы подтвердили закономерности, обнаруженные ранее, но в противоположность Хильмеру [112] пришли к выводу, что лигнины как хвойной, так и

лиственной древесины содержат в боковой цепи карбоильную грушу и двойную связь. Важное исследование было выполнено Ланге [129], который, используя технику УФ-микроскопии, измерил интенсивность УФ-поглощения древесины при различных длинах волн и построил спектральную кривую для лигнина, находящегося непосредственно в древесине. Автор однозначно доказал ароматическую природу лигнина.

Начиная с этой работы Ланге [129] УФ-спектр стали использовать для характеристики препаратов лигнина.

Одним из первых исследователей, применивших УФ-спектр в качестве физической характеристики энзиматически выделенного лигнина и нативного лигнина шотландской сосны, дуба, березы, клена, багассы, был Норд [130—134], причем именно на основании УФ-спектров было установлено, что лигнин багассы существенно отличается от других лигнинов и, вероятно, содержит группировку, в которой фенольный гидроксил находится в сопряжении с карбоильной группой боковой цепи [134].

В силу того, что УФ-спектр лигнина крайне нехарактерен, почти идентичен у лигнинов различных растений и мало изменяется в зависимости от условий выделения препаратов и при их превращении в производные, в конце 40-х годов сложилось мнение, что УФ-спектроскопия не может дать существенной информации о лигнине [135]. Однако уже в начале 50-х годов это отношение к возможностям УФ-спектроскопии изменилось благодаря исследованиям, выполненным Аулин-Эрдман [135—144].

В этих работах автору удалось раскрыть природу УФ-спектра лигнина, что привело к разработке метода дифференциальной УФ-спектроскопии, занявшей в химии лигнина важное место среди прочих экспериментальных методов. Наряду с исследованиями Аулин-Эрдман следует отметить работу Полчина и Рапсона [145], в которой предпринята попытка обобщенной интерпретации УФ-спектра лигнина. Однако подход Аулин-Эрдман к проблеме более корректен, и ее работы поэтому подробно рассмотрены в настоящем разделе.

IV.2.1. Природа УФ-спектра поглощения лигнина

УФ-спектр лигнина (рис. IV.3) внешне прост и содержит три несимметричные слабо выраженные полосы: первую — в области 210—220 нм, вторую — с максимумом при 270—280 нм и третью, которая проявляется в виде плеча на спектральной кривой, — в области 300—360 нм. Однако эта видимая простота спектра и его общий характер (нечеткие полосы, пологий ход кривой) говорят на самом деле не о простоте, а о крайней сложности спектра.

Исходя из того, что в настоящее время известно о строении лигнина, его спектр в первом приближении должен представлять собой аддитивную сумму поглощений ряда изолированных хромоформных систем [146], которые можно свести к пяти основным типам, приведенным на схеме 1. В основе каждой из этих систем лежит группировка *n*-оксифенилпропана различной степени метоксилирования. Эти структурные единицы имеют, кроме того, свободный или алкилированный фенольный гидроксил, находящийся в положении 4 к боковой цепи.

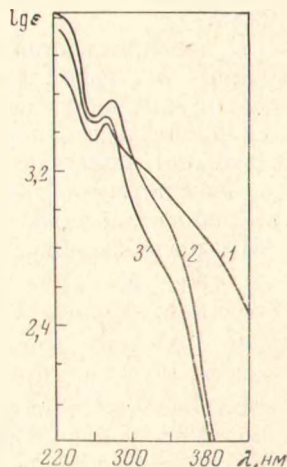
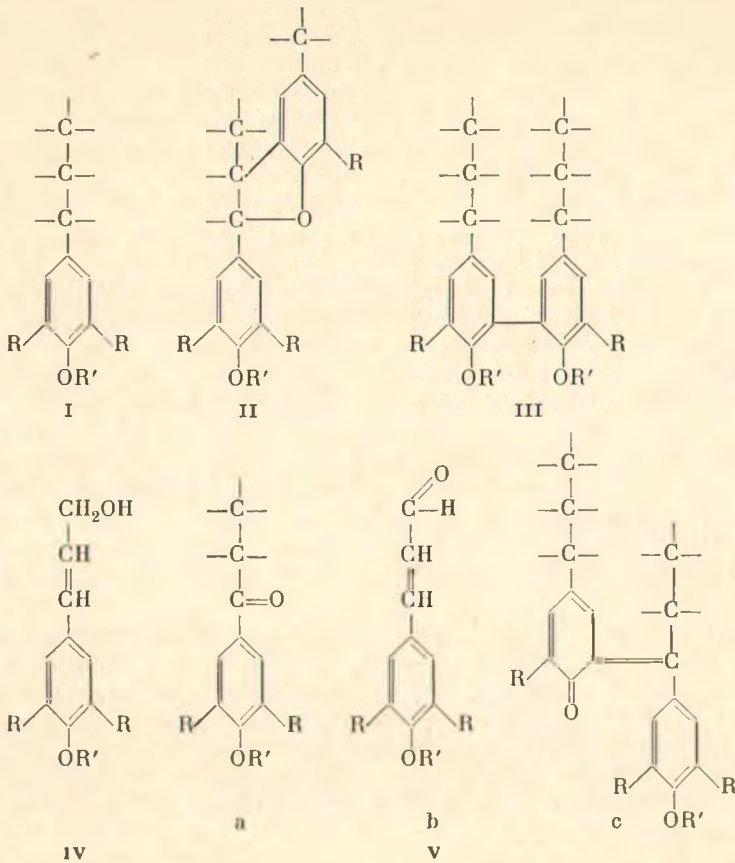


Рис. IV.3. УФ-спектры препаратов ЛМП

1 — сфагнового мха; 2 — ели; 3 — тополя



Таким образом, общее количество различных структурных фрагментов, образующих УФ-спектр лигнина, вероятно, достигает 20—25. Природа электронных переходов, обуславливающих поглощение лигниновых хромофоров, и положение их спектральных полос становятся ясными из рассмотрения спектров соединений, являющихся моделями соответствующих хромофоров.

1. Спектры поглощения основных хромофорных систем лигнина. Анализ спектров поглощения бензоидных соединений основывается на рассмотрении спектра самого бензола, и мы не будем отступать от этой традиции.

В основном состоянии молекулы бензола 6 π -электронов располагаются попарно на трех молекулярных орбиталях. При поглощении света π -электроны переходят на орбитали возбужденного состояния (разрыхляющие орбитали); для бензола характерны три типа $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронных переходов. Схематически они представлены на рис. IV.4.

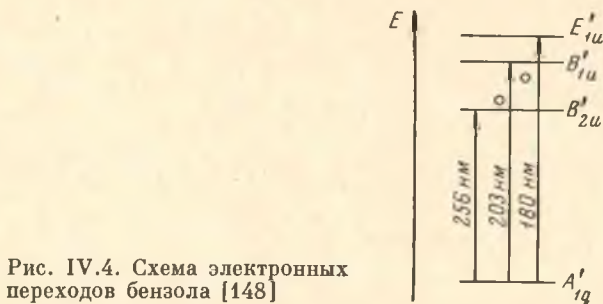
Соответственно трем электронным переходам спектр бензола содержит три полосы, которые можно назвать бензоидными или В-полосами.

По предложению Дауба и Ванденбелта [147], коротковолновые полосы $A'_{1g} \rightarrow E'_{2u}$ и $A'_{1g} \rightarrow B'_{1u}$ названы первичными, а полоса $A'_{1g} \rightarrow B'_{2u}$ — вторичной. Полоса $A'_{1g} \rightarrow E'_{1u}$ лежит вне границ рассматриваемой нами области спектра, и поэтому в дальнейшем, используя термин «первичная полоса», мы будем иметь в виду только полосу $A'_{1g} \rightarrow B'_{1u}$.

Введение в ароматическое кольцо заместителей — доноров или акцепторов электронов — не изменяет природы спектральных полос, но смещает их в красную область спектра. Удлинение же цепи π -сопряжения

при наличии заместителей вызывает возникновение высокоинтенсивных полос, обязанных своим происхождением эффекту сопряжения. Эти полосы называют К-полосами [143, 148]. При рассмотрении спектров соединений, являющихся моделями хромофоров I—V (рис. IV.5—IV.7, табл. IV.7), в полной мере проявляются изложенные выше общие спектральные закономерности.

Хромофор I. На рис. IV.5, а представлены спектры соединений, которые могут служить моделями хромофорной системы I. В табл. IV.7 приведены максимумы поглощения соответствующих им В-полос. Спектр 4-оксифенилпропана (кривая 1) является характерным примером спектра



простейшего хромофора данной хромофорной системы. Он содержит первичную и вторичную В-полосы с максимумами при 221 и 277 нм, т. е. по сравнению с бензолом эти полосы смещены на 21 нм. Аналогичные полосы наблюдаются в спектре 4-оксифенилкарбинола (рис. IV.5, б, кривая 1). Это свидетельствует о том, что бензильная гидроксильная группа не изменяет природы спектра, но вызывает небольшой bathochromный сдвиг и рост интенсивности первичной полосы, тогда как вторичная полоса (277 нм) остается стабильной.

Из рис. IV.5 и табл. IV.7 также хорошо видно, что у хромофора I при введении в *o*-положение к фенольному гидроксилу одной метоксильной

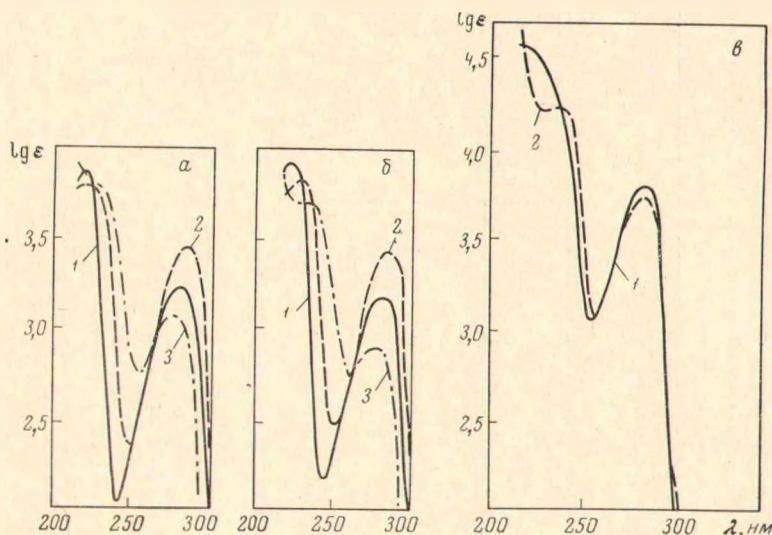


Рис. IV.5. УФ-спектры моделей хромофоров типа I и II

а) 1 — 4-оксифенилпропан; 2 — 4-окси-3-метоксифенилпропан; 3 — 4-окси-3,5-диметоксифенилпропан. б) 1 — 4-оксифенилкарбинол; 2 — 4-окси-3-метоксифенилкарбинол; 3 — 4-окси-3,5-диметоксифенилкарбинол. в) 1 — дегидродигидродизовэгнол; 2 — метиловый эфир дигидродегидродизовэгнола

Положение максимумов поглощения спектральных полос в УФ-спектре модельных соединений лигнина

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Первичная В-полоса		Вторичная В-полоса		К-полоса		Литература
			λ_{\max} , нм	lg ϵ	λ_{\max} , нм	lg ϵ	λ_{\max} , нм	lg ϵ	
1.	4-Оксофенилпропан *		221	3,83	277	3,21	—	—	[143]
2.	4-Окси-3-метоксифенилпропан *2		228	3,81	282	3,48	—	—	[137]
3.	3,4-Диметоксифенилпропан *2		229	3,87	276	3,44	—	—	[137]
4.	4-Окси-3,5-диметоксифенилпропан *		—	—	273	3,09	—	—	[140]
5.	4-Оксифенилкарбинол *3		226	3,94	277	3,22	—	—	[149]
6.	4-Окси-3-метоксифенилкарбинол *2		230	3,84	280	3,47	—	—	[137]
7.	4-Окси-3,5-диметоксифенилкарбинол *		—	—	271	3,05	—	—	[140]
8.	Дегидродигидроизоэвгенол *		232	4,23	284	3,81	—	—	[137]

Таблица IV.7 (продолжение)

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Первичная В-полоса		Вторичная В-полоса		К-полоса		Литература
			λ_{\max} , нм	lg ϵ	λ_{\max} , нм	lg ϵ	λ_{\max} , нм	lg ϵ	
9.	Метилловый эфир дегидродигидроизоэвгенола *2		232—4	4,26	280	3,76	—	—	[137]
10.	2,2'-Димокси-5,5'-дипропилбифенил *3		—	—	292	3,87	243	4,00	[137]
11.	2,2'-Димокси-3,3'-диметокси-5,5'-дипропилбифенил *3		—	—	292	3,78	251	4,02	[143]
12.	2-Окси-2',3,3'-триметокси-5,5'-дипропилбифенил *3		220	4,90	285	3,66	251	3,84	[143]
13.	п-Кумаровый спирт *3		—	—	290	3,50	263	4,29	[150]
14.	Конифероловый спирт *		—	—	294	3,85	266	4,18	[140]

Таблица IV.7 (окончание)

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Первичная В-полоса		Вторичная В-полоса		К-полоса		Литература
			λ_{\max} , мкм	lg ϵ	λ_{\max} , мкм	lg ϵ	λ_{\max} , мкм	lg ϵ	
15.	Синаповый спирт *		222	4,43	—	—	276	4,15	[143]
16.	4-Оксипропиофенон *3		220	4,01	—	—	276—8	4,17	[151]
17.	4-Окси-3-метоксиацетофенон *4		230	4,18	276—7	4,02	305	3,96	[140]
18.	4-Окси-3,5-диметоксипропиофенон *3		215	4,27	—	—	299	4,02	[143]
19.	n-Кумаровый альдегид *4		236	4,03	—	—	327—8	4,45	[143]
20.	Кониферилловый альдегид *		236	3,99	300—325	4,1—4,25	342—3	4,37	[137]
21.	3,4-Диметоксикоричный альдегид *		236	4,10	300—310	4,1—4,2	337	4,34	[143]
22.	Синаповый альдегид *4		246	4,21	—	—	348	4,38	[143]

*95%-ный этанол. ** Абсолютный этанол. ** 0,1 N HCl в 95%-ном этаноле. ** 0,01 N HCl в 95%-ном этаноле.

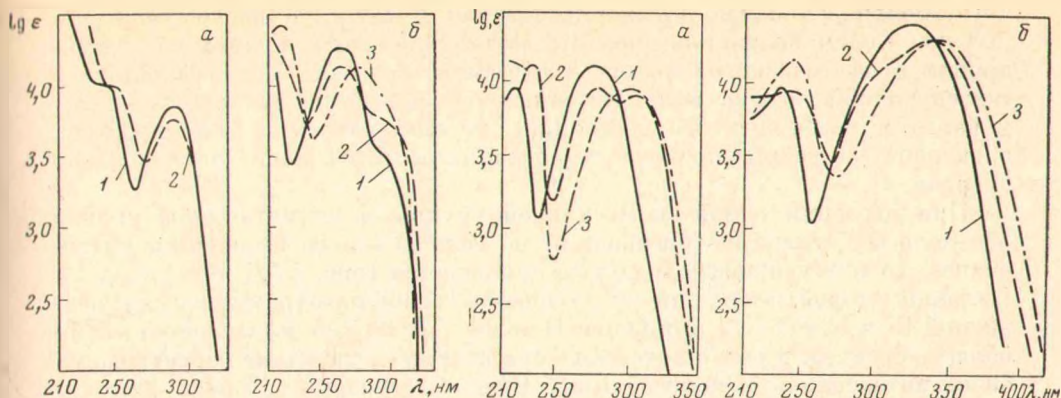


Рис. IV.6. УФ-спектры моделей хромофоров типа III и IV

- а) 1 — 2,2'-диокси-5,5'-дипропилбифенил; 2 — 2,2'-диокси-3,3'-диметокси-5,5'-дипропилбифенил.
 б) 1 — *n*-кумаровый спирт; 2 — кофенириловый спирт; 3 — синаповый спирт

Рис. IV.7. УФ-спектры моделей хромофоров типа V

- а) 1 — 4-оксипропиофенон; 2 — 4-окси-3-метоксиацетофенон; 3 — 4-окси-3,5-диметоксипропиофенон.
 б) 1 — *n*-кумаровый альдегид; 2 — кофенириловый альдегид; 3 — синаповый альдегид

группы наблюдается батохромный сдвиг обеих полос. Интенсивность первичной полосы понижается, тогда как интенсивность вторичной полосы растет. Введение второй метоксильной группы вызывает гипсохромный сдвиг и снижение интенсивности обеих полос. Этот эффект, общий для всех рассматриваемых хромофорных систем, является следствием симметрии сиреневого цикла.

Хромофор II отличается от хромофора I тем, что содержит кумарановую группировку. Спектр дегидродигидродизоэвгенола (рис. IV.5, в), моделирующего хромофор II, содержит две В-полосы. Это сложные полосы, образованные наложением поглощения гваяцилового и кумаранового циклов, однако общий характер спектра тождествен спектру хромофора типа I и отличается от него только небольшим батохромным сдвигом и ростом интенсивности обеих полос поглощения (см. табл. IV.7).

Если природа спектра и характер поглощения фенилкумарановой группировки тождественны спектру хромофора I, то по характеру спектров группировки пинорезинола, β-гваяцилового эфира гваяцилглицерина и дегидродигваяцилпропана с наименьшей достоверностью можно отнести к той же хромофорной системе I.

Хромофор III. Хромофорная группировка III на первый взгляд близка к типу I, однако в ее основе лежит не бензольная, а бифенильная система, что не может не отразиться в спектре. Действительно, в спектре 2,2'-диокси-5,5'-дипропилбифенила (рис. IV.6, а) наряду с батохромно смещенными двумя В-полосами появилась новая высокоинтенсивная полоса 243 нм (плечо кривой). Как показали Аулин-Эрдтман и Санден [143, 144], эта полоса возникла вследствие сопряжения двух ароматических ядер и по своей природе родственна К-полосам. Кроме того, авторы отметили, что в растворителях, разрушающих внутримолекулярную водородную связь между 2,2'-фенольными гидроксильными группами и тем самым выводящих бифенильную систему из копланарности, эта полоса исчезает.

Хромофор IV. Моделью этой хромофорной системы могут служить *n*-кумаровый спирт и его метоксилированные производные (рис. IV.6, б). В спектре *n*-кумарового спирта первичные В-полосы смещены в УФ-область спектра и на рисунке не видны.

Вторичная бензоидная полоса сильно смещена в видимую область спектра и обнаруживается в виде плеча кривой при 290—300 нм. Кроме

того, появилась новая высокоинтенсивная К-полоса с максимумом при 263 нм. Своим возникновением эта полоса обязана сопряжению π -электронов ароматического кольца с кратной связью. Такое удлинение π -электронной системы вызывает сближение молекулярных орбиталей основного и возбужденного состояний, и, следовательно, для перехода электрона на разрыхляющую π -орбиталь требуется квант света меньшей энергии.

При введении одной метоксильной группы в ароматическое кольцо обе полосы батохромно смещаются, но если В-полоса становится интенсивнее, то интенсивность К-полосы понижается (рис. IV.6, б, кривая 2). Введение второй метоксильной группы вызывает батохромный сдвиг первичной В- и К-полос, а вторичная В-полоса ослабевает и смещается в УФ-область спектра, в результате этого она исчезает вследствие перекрывания более интенсивной К-полосой (рис. IV.6, б, кривая 3). Таким образом, очевидно, что высокоинтенсивная полоса с максимумом при 276 нм в спектре синапового спирта сложная и образована наложением поглощения В- и К-полос.

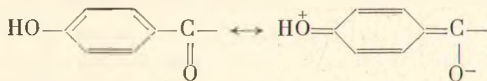
Хромофор V. К этой хромофорной системе относятся структурные фрагменты лигнина, содержащие карбонильную группу в α -положении к ароматическому кольцу, а также группировки хинонметидную и *n*-кумарового альдегида. Спектры соответствующих моделей представлены на рис. IV.7, а и IV.7, б.

В спектре *n*-оксипропиофенона (рис. IV.7, а, кривая 1) имеются две полосы, расположенные при тех же длинах волн, что и в спектре 4-оксифенилпропана. Однако если полоса 220 нм в обоих случаях является первичной В-полосой, то интенсивная полоса 276 нм у 4-оксипропиофенона сложная и образована наложением вторичной В- и К-полос.

Сложность этой полосы отчетливо проявляется при рассмотрении спектра 4-окси-3-метоксиацетофенона (рис. IV.7, а, кривая 2), где обе полосы хорошо видны: В-полоса усилилась и батохромно сместилась ($\lambda_{\max} = 305$ нм, $\lg \epsilon = 3,96$), а К-полоса не изменила положения и стала немного слабее ($\lambda_{\max} = 276$ нм, $\lg \epsilon = 4,02$). При введении второй метоксильной группы в ароматическое кольцо спектральная кривая аналогична кривой *n*-кумарового спирта. Вновь возникла сложная полоса с максимумом при 399 нм (рис. IV.7, а, кривая 3).

К этой же хромофорной системе относятся и структурные фрагменты *n*-кумарового альдегида и его метоксилированных производных. Спектры этих соединений приведены на рис. IV.7, б (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Хорошо видны закономерности, обнаруживаемые при рассмотрении спектра 4-оксипропиофенона и его аналогов, содержащих одну и две метоксильные группы.

Следует отметить, что происхождение К-полосы хромофора IV существенно отличается от происхождения К-полосы хромофора V, так как в последнем случае вследствие эффекта $p-\pi$ -сопряжения при возбуждении молекулы важную роль приобретает внутриионидная структура:

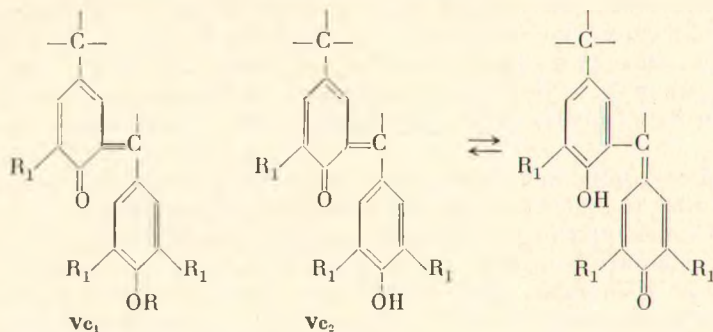


Нагакура [152, 153] показал, что в подобных соединениях в молекуле возникают две новые молекулярные орбитали основного и возбужденного состояния, простирающиеся от заместителя — донора электронов — к заместителю — акцептору электронов. В этом случае $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход разрешен и связан с внутримолекулярным разделением заряда, благодаря чему в электронном спектре возникают длинноволновые высокоинтенсивные полосы, которые также относят к К-полосам.

В спектре *n*-кумарового альдегида все полосы дополнительно батохромно смещены, так как появление кратной связи в боковой цепи, как

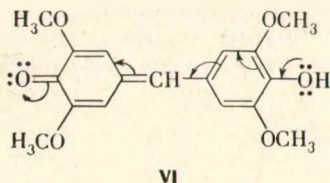
уже отмечалось, приводит к сближению энергетических уровней основного и возбужденного состояний.

Хромофор Vc может существовать в двух формах: ортоформе (Vc₁), когда фенольный гидроксил алкилирован, и параформе (Vc₂), когда фенольный гидроксил свободен [154]:



Обе формы имеют максимум поглощения при 400 нм, однако, как отмечает Харкин [154], параформа обладает особенно высокой интенсивностью поглощения.

Более подробную информацию о спектре параформы Vc₂ приводит Стилинк [155], который выделил хинонметид VI. Последний обладал четырьмя интенсивными полосами поглощения с λ_{max} , равным 275, 281, 319 и 434 нм. Хинонметид VI



отличается от хромофоров Va и Vb только протяженностью π -электронного моста, связывающего заместитель — донор электронов ($-\ddot{\text{O}}\text{H}$) с заместителем — акцептором электронов ($\text{C}=\ddot{\text{O}}:$). Таким образом, четыре полосы хинонметида VI представляют собой сильно смещенные в красную область спектра бензольные полосы: первые две являются первичной, третья — вторичной, а длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{max}}=434$ нм представляет собой K-полосу, отвечающую переходу с переносом заряда.

Эффект алкилирования фенольного гидроксила. Так как в лигнине ~70% фенольных гидроксильных групп в *n*-положении к боковой цепи алкилировано, то важно знать, как алкилирование влияет на положение основных полос поглощения. Из данных табл. IV.7 следует, что алкилирование оказывает различный эффект на различные спектральные полосы (сопоставлялись попарно максимумы поглощения соединений 2—3, 8—9, 11—12, 20—21, см. табл. IV.7). Положение максимума первичной полосы при алкилировании у всех соединений практически не изменяется, однако его интенсивность несколько увеличивается, вторичная полоса немного смещается в УФ-область спектра и ослабевает, K-полоса также ослабевает, причем у кониферилового альдегида гипсохромно смещается, а у бифенильного производного остается на месте.

2. Природа спектральных полос лигнина. Рассмотренные выше данные о спектрах отдельных хромофорных систем позволяют дать более глубокое истолкование спектру лигнина (см. рис. IV.3). Все три спектральные полосы, найденные в УФ-спектре лигнина, — сложные полосы, обусловленные наложением поглощения пяти типов хромофорных систем. Полоса в области 200—220 нм является первичной бензойной полосой.

Полоса 274—280 нм представляет собой вторичную бензоидную полосу. В спектре лигнина сфагнового мха (см. рис. IV.3, кривая 1) положение этой полосы обусловлено главным образом поглощением структурных фрагментов — производных *n*-оксибензилпропана. Ее батохромное смещение на 6 нм в спектре лигнина ели (см. рис. IV.3, кривая 2) является следствием эффекта введения первой метоксильной группы в ароматическое ядро основных структурных фрагментов лигнина хвойных, а возвращение полосы в исходное положение в спектре лигнина тополя (см. рис. IV.3, кривая 3) — результат вторичного метоксилирования ароматических колец в сиреневых структурных фрагментах лигнина лиственной древесины.

Несимметричная форма как первичной, так и вторичной бензоидных полос и образование только неглубокого минимума обусловлены, во-первых, их перекрыванием при наложении поглощения различных структурных фрагментов, а во-вторых, тем, что в этой же области располагаются высокоинтенсивные К-полосы хромофоров типа IV и V. Плечо на спектральной кривой в области 300—350 нм образовано К-полосами хромофорных группировок типа V.

Длинноволновое поглощение, примыкающее к видимой области спектра, главным образом связано с поглощением структурных фрагментов Vb, Vc, а также с $n \rightarrow \pi^*$ -переходами неподеленных электронных пар кислорода карбонильных групп в хромофорах V. В частности, хорошо известно, что у бензальдегида этот переход образует полосу с максимумом при 328 нм. У группировок типа Va максимум полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода должен быть сильно смещен в красную область спектра. Например, у бензохинона полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода имеет максимум 450 нм. Примерно здесь же должна располагаться аналогичная полоса хромофора Vc. Не исключено, что в длинноволновой области спектра поглощают и другие, еще неизвестные хромофорные системы.

IV.2.2. Дифференциальные УФ-спектры лигнина

Дифференциальная спектроскопия представляет собой один из спектральных методов, позволяющий выделить из сложного спектра молекулы, спектральные полосы, характеризующие отдельные элементы структуры.

В химии лигнина получил распространение так называемый $\Delta\epsilon$ -метод, являющийся одной из разновидностей УФ-дифференциальной спектроскопии.

Этот метод, разработанный Аулин-Эрдтман [139, 140, 156, 157], первоначально предназначался для определения в лигнине структурных элементов, содержащих свободный фенольный гидроксил. В дальнейшем он претерпел ряд модификаций, существенно расширивших область его применения.

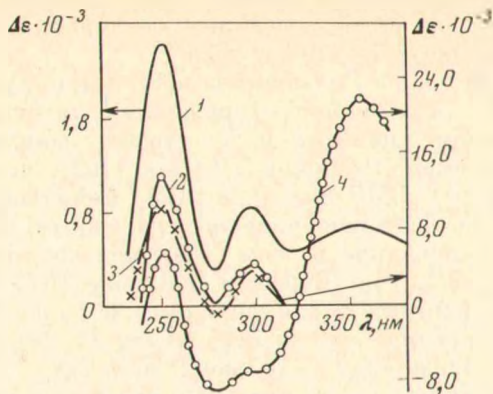
1. Применение дифференциальной УФ-спектроскопии для определения содержания фенольных ОН-групп в лигнине. В основе метода определения содержания фенольных ОН-групп лежит издавна известное в УФ-спектроскопии свойство спектральных полос фенолов батохромно смещаться при ионизации фенольных гидроксильных групп [158].

Согласно методике Аулин-Эрдтман [139, 140], для получения дифференциального спектра отдельно снимается спектр лигнина в нейтральной и щелочной средах. Затем в избранном интервале длин волн для ряда позиций рассчитывается изменение коэффициента экстинкции $\Delta\epsilon'$, для чего вычитается экстинкция, найденная в нейтральной среде, из экстинкции, найденной в щелочной среде. На основании полученных данных строится дифференциальная кривая поглощения в координатах $\Delta\epsilon' = f(\lambda)$. Эта кривая получила название $\Delta\epsilon$ -спектра¹.

¹ Для лигнина хвойных при расчете коэффициентов экстинкции ϵ концентрация лигнина выражается в грамм-эквивалентах, рассчитанных на $\text{OCH}_3/\text{л}$.

Рис. IV.8. Дифференциальные УФ-спектры лигнина и модельных соединений

1 — препарат ЛМР ели в растворителях: этанол—этилцеллозоль (9 : 1) и 0,1 N NaOH в смеси этанол—этилцеллозоль—вода (4 : 1 : 5) [171]. 2 — β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина в растворителях: этанол—вода (1 : 1) и 0,1 N NaOH в смеси этанол—вода (1 : 1). 3 — дегидригидроинизованол в растворителях: этанол и буферный раствор (рН 12) с добавлением 10% этанола [138]. 4 — α -гваякоксипропиогваякон в растворителях: этанол—вода (1 : 1) и 0,1 N NaOH в смеси этанол—вода (1 : 1) [171]



На рис. IV.8 (кривая 1) представлен $\Delta\epsilon$ -спектр препарата ЛМР ели. Он содержит три полосы поглощения с максимумами 250, 300 и 350—360 нм. Первые два максимума возникли в результате батохромного сдвига бензойных полос поглощения, а третий (350 нм) образован смещенной К'-полосой структурных фрагментов, содержащих наряду с фенольным гидроксилом карбонильную группу в α -положении к ароматическому ядру. В области 400—420 нм можно ожидать появление еще одного максимума, образуемого К'-полосой кониферилальдегидной группировки. Однако в этой области спектра наблюдается только очень слабое сплошное поглощение.

Поскольку структурные единицы лигнина, обладающие алкилированным фенольным гидроксилом, в нейтральной и щелочной среде поглощают одинаково, то при вычитании экстинкций их поглощение взаимно уничтожается и, следовательно, дифференциальный спектр отражает изменение поглощения только структурных фрагментов, обладающих свободным фенольным гидроксилом.

Для определения содержания последних в лигнине сначала аналогичным путем строится $\Delta\epsilon$ -спектр соединений, являющихся моделями соответствующих структурных единиц (рис. IV.8, кривые 2, 3). Затем в максимуме поглощения при 250 и 300 нм берется отношение $\Delta\epsilon'/\Delta\epsilon$, показывающее, сколько свободных фенольных гидроксильных групп приходится на одну метоксильную группу.

Приведенная методика предложена Аулин-Эрдтман [139] в качестве первого приближения, а для получения более точных результатов рекомендуется использовать несколько модельных соединений, а отношение $\Delta\epsilon'/\Delta\epsilon$ определять в 15—20 точках во всем исследованном интервале длин волн. По мнению автора, достаточно точный результат может быть получен только при статистической обработке обширного экспериментального материала.

В 1954 г. Гольдшмид [159] существенно упростил методику определения фенольных ОН-групп, что способствовало ее более широкому распространению. Согласно методике Гольдшмида, как для лигнина, так и для модельных соединений дифференциальный спектр получают непосредственным сравнением экстинкции щелочного раствора с рН 12 и нейтрального с рН 6.

В максимуме при 300 нм для лигнина рассчитывают удельный коэффициент дифференциального поглощения² $\Delta\alpha$, а для модельного соединения — молярный коэффициент дифференциального поглощения $\Delta\epsilon$. Затем находят их отношение $\Delta\alpha/\Delta\epsilon$, которое соответствует содержанию феноль-

² При расчете $\Delta\alpha$ концентрация выражается в граммах на литр.

ных гидроксильных групп в молях на 1 г лигнина. На основании исследования $\Delta\epsilon$ -спектров ряда модельных соединений Гольдшмид предложил среднее значение $\Delta\epsilon = 4100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Методика Гольдшмида проста и доступна, однако, как показала практика, определение в препаратах лигнина фенольных гидроксильных групп этим методом приводит к получению заниженных результатов [160—162]. Например, Резников и Сухая [162], пользуясь методикой Гольдшмида, нашли в ЛМР ели $0,20/\text{ОСН}_3$ фенольных гидроксильных групп, в то время как при определении наиболее надежным методом периодатного окисления их содержание в этом препарате составляет $\sim 0,3/\text{ОСН}_3$ [163].

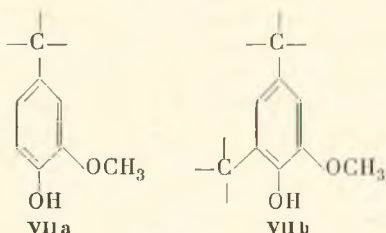
Богомолов, Штрейс и Гельфанд [161] по разности между результатами, полученными барийхлоридным и кальцийацетатным методами, в щелочном лигнине нашли $3,44 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ фенольных ОН-групп, а $\Delta\epsilon$ -методом по Гольдшмиду — только $2,04 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$. Исследовав причины этих расхождений, авторы отметили, что методика Гольдшмида игнорирует твердо установленный факт: неполную ионизацию фенольных гидроксильных групп лигнина при pH 12. Кроме того, поскольку полоса карбонилсодержащих структурных фрагментов лежит не при 300 нм , а при 350 нм (рис. IV.8, кривая 4), то фенольные гидроксильные группы последних оказываются неучтенными. Наконец, Богомолов и соотр. обратили внимание на то, что полоса 250 нм более четко очерчена и разброс максимумов для модельных фенолов у нее меньше, чем у полосы 300 нм .

Учитывая все это, авторы предложили предварительно восстанавливать исследуемый препарат боргидридом натрия, повышать концентрацию щелочи до 7 N и использовать для расчетов интегральную интенсивность полосы 250 нм . При соблюдении этих условий в том же препарате щелочного лигнина было найдено $3,48 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ фенольных гидроксильных групп.

Авторы этой интересной работы совершенно справедливо указали на недостатки методики Гольдшмида, однако к этому следует добавить и неудачный выбор последних модельных соединений, интенсивность поглощения которых существенно отличается от поглощения основных структурных фрагментов лигнина.

При определении содержания фенольных ОН-групп в лигнинах, существенно отличающихся от природного, можно получить величины, близкие к найденным другими методами, если методику Гольдшмида видоизменить следующим образом.

Во-первых, pH щелочного раствора следует повысить до 14,0, так как еще Аулин-Эрдтман установила [137, 138], а Микава и соотр. [164] подтвердили, что структурные единицы типа VIIa полностью ионизируются при pH 12, а типа VIIb — только при pH 14,0.



Во-вторых, в качестве моделей необходимо использовать соединения, более близкие по структуре к наиболее представительным фрагментам лигнина, такие, как β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина, дегидродигидродиизоэвгенол, α -гваякоксипропиогваякон. Их спектры приведены на рис. IV.8 (кривые 2, 3, 4 соответственно).

В-третьих, при расчетах целесообразно использовать экстинкции в максимуме полосы 250 нм , а не 300 нм , как это предусматривается методикой Гольдшмида. Полоса 250 нм не только лучше разрешена, но в этой

области длин волн лежит $\Delta\epsilon$ -максимум практически всех структурных фрагментов лигнина (исключая Vb и Vc). Однако последних в лигнине содержится очень мало. Кроме того, в области 300 нм структурные фрагменты типа Va имеют глубокий минимум (рис. IV.8, кривая 4), снижающий интенсивность полосы 300 нм в $\Delta\epsilon$ -спектре лигнина на 10%.

Для определения количества структурных элементов лигнина, содержащих карбонильную группу в α -положении к ароматическому ядру, следует воспользоваться полосой 360 нм и β -гваякоксипропиогваяконом в качестве модели сравнения (рис. IV.8, кривая 4).

Дальнейшим усовершенствованием $\Delta\epsilon$ -метода Аулин-Эрдтман является метод Штрейса и Никитина [165, 166], сочетающий дифференциальную спектроскопию со спектрофотометрическим титрованием. Согласно этому методу, выделяют дифференциальные полосы поглощения структурных элементов лигнина, ионизированных в узких интервалах pH, что в сочетании со спектрофотометрическим титрованием значительно повышает точность аналитических измерений и позволяет отдельно определять фенольные элементы с различным значением pK.

Авторы нашли в щелочном и сульфатном лигнинах следующее содержание фенольных гидроксиллов (табл. IV.8).

Таблица IV.8

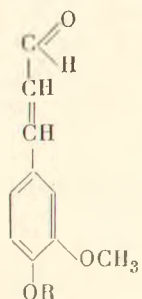
Содержание фенольных гидроксиллов в щелочном и сульфатном лигнинах [166]

Лигнин	Содержание фенольных гидроксиллов, мг-экв·г ⁻¹					
	несопряженные	4-пропиогваяконовые	стильбеновые	бифенильные	изогваякольные	общее содержание
Щелочной	2,8	0,30	0,28	0,1	0,14	2,9
Сульфатный	2,58	0,21	0,40	0,16	0,05	3,4

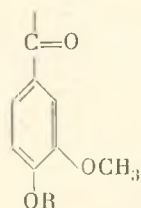
Приведенные в табл. IV.8 данные находятся в хорошем соответствии с величинами, полученными другими методами [142, 161, 167—169].

2. Применение дифференциальной УФ-спектроскопии для количественного определения карбонильных групп в лигнине. Для отдельного определения карбонильных групп различного типа в лигнинах Адлер и Мартон [170, 171] использовали УФ-дифференциальную спектроскопию, модифицировав метод Аулин-Эрдтман (см. также параграф VI.1.3).

В основу методики положено, во-первых, различие в УФ-поглощении препаратов лигнина до и после восстановления боргидридом натрия, а во-вторых, различие в скоростях восстановления карбонильных групп в зависимости от того, в каких структурных единицах они находятся. В группировках VIIIb и IXb такие группы восстанавливаются очень быстро, в группировках VIIIa и IXa — медленно.



VIIIa, VIIIb



IXa, IXb

VIIIa, IXa: R = H
VIIIb, IXb: R = Alk

Дифференциальные спектры получали вычитанием экстинкции восстановленного препарата (или модели) из экстинкции исходного вещества. Эти спектры авторы назвали $\Delta\epsilon_r$ -спектрами.

Для определения содержания в лигнине кониферилальдегидных групп, кроме того, были использованы дифференциальные спектры, полученные восстановлением лигнина молекулярным водородом над палладиевым катализатором в 93%-ной уксусной кислоте (по Адлеру $\Delta\epsilon_h$ -спектры).

Позднее Адлер и Лундквист [172] использовали дифференциальную спектроскопию для определения содержания в ЛМР фенилкумарановых группировок, для чего лигнин обрабатывался при кипячении 0,2 *N* раствором хлористого водорода в водном диоксане. Ацидолиз вызывал превращение фенилкумарановых группировок в фенилкумарановые, которое сопровождается увеличением интенсивности поглощения в области 310—338 *нм*. Авторы использовали два вида дифференциальных спектров: ионизационные $\Delta\epsilon$ -спектры и $\Delta\epsilon_a$ -спектры, найденные сравнением экстинкций препарата, полученного после ацидолиза, с экстинкцией исходного лигнина (см. параграф VI.3.2). Наконец, Адлер и сотр. [169, 173] использовали дифференциальную спектроскопию в качестве одного из доказательств наличия в сульфатном лигнине стильбеновых группировок.

IV.3. ИК-спектры лигнина

В настоящее время ИК-спектроскопия широко используется в самых различных областях органической химии в качестве одного из важнейших физических методов идентификации органических веществ при изучении строения сложных молекул и в количественном анализе смесей. Естественно, что ИК-спектроскопия нашла разностороннее применение и в химии лигнина.

Впервые ИК-спектры поглощения лигнина в области 700—3800 *см*⁻¹ были получены и частично интерпретированы Джонсоном в 1948 г. [174, 175]. Им были исследованы спектры пяти различных препаратов (нативный лигнин, лигнины Вильштеттера, Фрёйденберга, Парвеса и щелочной лигнина), которые оказались сходными. Образцы для спектрографирования готовились в виде пленки, получаемой осаждением лигнина из раствора в диоксане, а также путем приготовления пасты в очищенном парафиновом масле. В результате анализа спектров найдены полосы поглощения гидроксильных, ароматических и алифатических С—Н-связей альдегидных и кетонных карбонильных групп и произведено отнесение основных полос поглощения.

В последующие годы наряду с работами по ИК-спектроскопии лигнина [26, 176—180], в которых предпринимались попытки уточнить и расширить интерпретацию спектров, появилось большое количество публикаций по различным вопросам химии лигнина с привлечением ИК-спектроскопии как одного из методов исследования [131, 132, 181—190]. Однако в силу недостаточности информации по ИК-спектрам лигнина и отсутствия достоверной и общепринятой интерпретации спектров авторов этих работ также приходилось решать различные вопросы ИК-спектроскопии лигнина, причем в большинстве случаев на основании очень ограниченного числа данных, что неизбежно приводило к неоднозначности выводов.

IV.3.1 Общий вид ИК-спектров и их зависимость от способа выделения лигнина и исходного материала

Поскольку лигнин нерастворим в растворителях, используемых при исследованиях в ИК-области спектра, приготовление образцов для спектрографирования осуществляется в основном путем прессования препара-

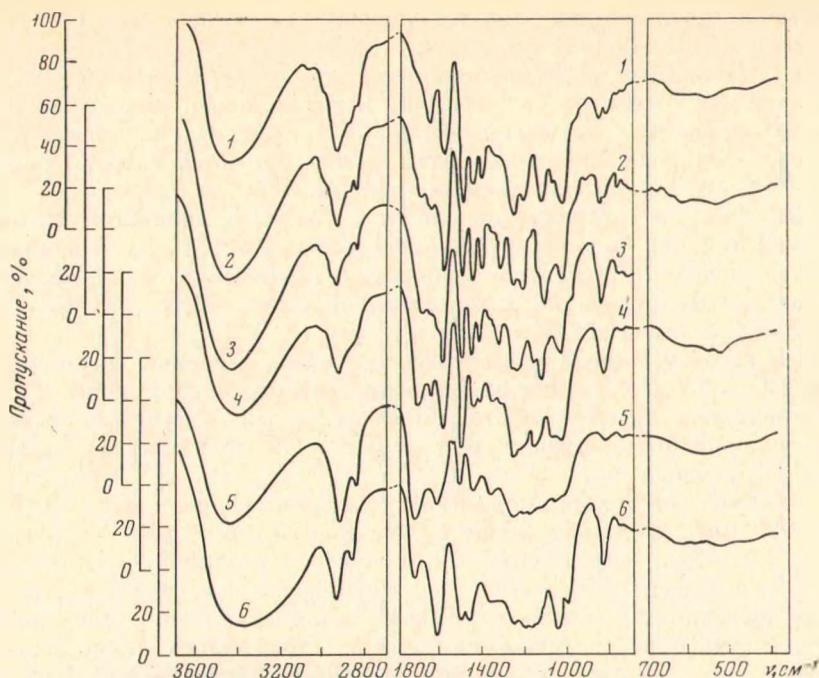


Рис. IV.9. ИК-спектры препаратов ЛМР

1 — ели; 2 — тополя; 3 — тростника; 4 — плауна; 5 — сфагнового мха; 6 — водорослей

тов лигнина совместно с галоидными солями щелочных металлов (KBr, NaCl) в виде таблеток. Этот метод является наиболее приемлемым при изучении спектров лигнина и дает хорошо воспроизводимые результаты. Обычно навеска препарата составляет $\sim 0,5\%$ по отношению к весу KBr или NaCl. Толщина таблетки ~ 1 мм. Прессование должно производиться под вакуумом при давлении $7,5 \cdot 10^8 - 10^9$ н/м².

ИК-спектры различных лигнинов очень похожи. Группировка полос и их внешний вид настолько типичны, что ИК-спектры могут служить довольно объективной характеристикой, позволяющей однозначно идентифицировать лигнины. Это хорошо видно из рис. IV.9 и IV.10, на которых приведены спектры препаратов ЛМР, выделенных из ели, тополя, плауна, тростника, сфагнового мха и водорослей, а также спектры диоксан-лигнина, щелочного лигнина и лигнина Класона из ели.

Всего в ИК-спектрах лигнина в области $400-3700$ см⁻¹ наблюдается ~ 30 широких несимметричных полос, типичных для спектров высокомолекулярных соединений нерегулярной структуры. Некоторые полосы только намечены в виде плеча на спектральной кривой. Спектры различаются между собой интенсивностями полос поглощения, а число полос и их частоты в основном одинаковы.

В спектрах всех лигнинов в области $3300-3500$ см⁻¹ имеется интенсивная широкая полоса, природа которой однозначно установлена. Это полоса валентных колебаний спиртовых и фенольных гидроксильных групп, включенных в водородную связь.

Кроме того, в спектрах всех препаратов имеются довольно интенсивная полоса 2935 см⁻¹ и слабая полоса около 2840 см⁻¹. Интенсивность полосы 2935 см⁻¹ обычно меньше интенсивности полосы 3400 см⁻¹. Однако в спектрах диоксан-лигнина ели наблюдается обратная зависимость. В спектрах некоторых препаратов лигнина проявляются очень слабые полосы (чаще всего в виде плеча) — около 2880 и 2985 см⁻¹. Все эти полосы

обусловлены различными типами валентных колебаний С—Н-связи различных функциональных групп.

Почти стабильные по интенсивности полосы 1600 и 1510 см^{-1} имеются в спектрах всех препаратов лигнина. Интенсивность полосы 1600 см^{-1} в спектрах древесных лигнинов несколько меньше интенсивности полосы 1510 см^{-1} . Однако в спектрах лигнина низкоорганизованных растений полоса 1600 см^{-1} иногда интенсивнее полосы 1510 см^{-1} .

Полоса 1460 см^{-1} характерна для спектров всех лигнинов. Интенсивность этой полосы больше интенсивности полосы 1510 см^{-1} в спектрах лигнинов лиственной и меньше в спектрах лигнинов хвойной древесины. Аналогичное распределение интенсивностей имеет место для полос 1220 и 1265 см^{-1} , а также 1130 и 1030 см^{-1} .

Интенсивность полосы около 1420 см^{-1} обычно меньше интенсивности полосы 1460 см^{-1} и в значительной мере зависит от структуры лигнина. Для большинства препаратов эта полоса имеет умеренную интенсивность, однако в некоторых случаях она вообще не проявляется, например у ЛМР сфагнового мха.

В спектрах лигнинов лиственной древесины более четко выражена полоса 920 см^{-1} , а также имеется довольно интенсивная полоса возле 1330 см^{-1} , которая едва намечается в спектрах лигнинов хвойной древесины. Две полосы — 830 и 860 см^{-1} , наблюдаемые в спектрах лигнинов хвойной древесины, почти не разрешаются в спектрах лигнинов лиственной древесины и часто проявляются как одна полоса около 845 см^{-1} .

Полоса при 1370 см^{-1} содержится в спектрах всех лигнинов и характеризуется слабой интенсивностью.

Наиболее интенсивной полосой в спектрах лигнинов хвойной древесины является полоса 1265 см^{-1} , а в спектрах лиственной древесины — 1130 см^{-1} .

Болкер и Сомервилл [188] указывают, что все лигнины древесины хвойных пород в низкочастотной области содержат два слабых широких максимума поглощения: один около 560 см^{-1} , другой около 470 см^{-1} . Лигнины лиственной древесины обладают хорошо разрешенным, хотя и слабым, поглощением при 535 см^{-1} . Кроме того, нами обнаружена очень слабая полоса в интервале 610 — 640 см^{-1} , которая в спектре ЛМР дуба расположена при 610 см^{-1} и является наиболее интенсивной в этой области. В спектрах лигнинов, выделенных из низкоорганизованных растений, также обнаруживаются очень слабые полосы при указанных частотах.

ИК-спектры лигнинов однолетних растений изучены мало. Авторы работ [191, 192] исследовали спектры препаратов, выделенных из пшеничной соломы и тростника. Обнаружено, что они близки спектрам лигнинов лиственной древесины. Характерной особенностью этих спектров является то, что полосы 1220 и 1265 см^{-1} имеют почти одинаковую интенсивность, а интенсивность полосы 1330 см^{-1} больше, чем в спектрах соответствующих препаратов лигнина хвойной древесины, и меньше, чем в лиственной.

Спектр ультразвукового лигнина почти идентичен спектру препаратов ЛМР [193] и отличается несколько большим поглощением в области 1710 — 1730 см^{-1} .

Фракционирование лигнина по молекулярному весу почти не сказывается на характере ИК-спектров. Наблюдаются лишь незначительные изменения интенсивности некоторых полос [14, 77, 194]. Кроме того, обнаруживается смещение полосы 3450 см^{-1} в спектрах фракций ЛМР ели в сторону меньших частот до значения 3370 см^{-1} , что указывает на усиление водородной связи.

Чаще всего различия в спектрах наблюдаются в области карбонильного поглощения (1650 — 1750 см^{-1}). Здесь обычно проявляются две полосы — 1665 и 1720 см^{-1} , интенсивность которых сильно зависит как от исходного растительного материала, так и от способа выделения лигнина. Так, полоса 1665 см^{-1} менее интенсивна в спектре диоксан-лигнина по

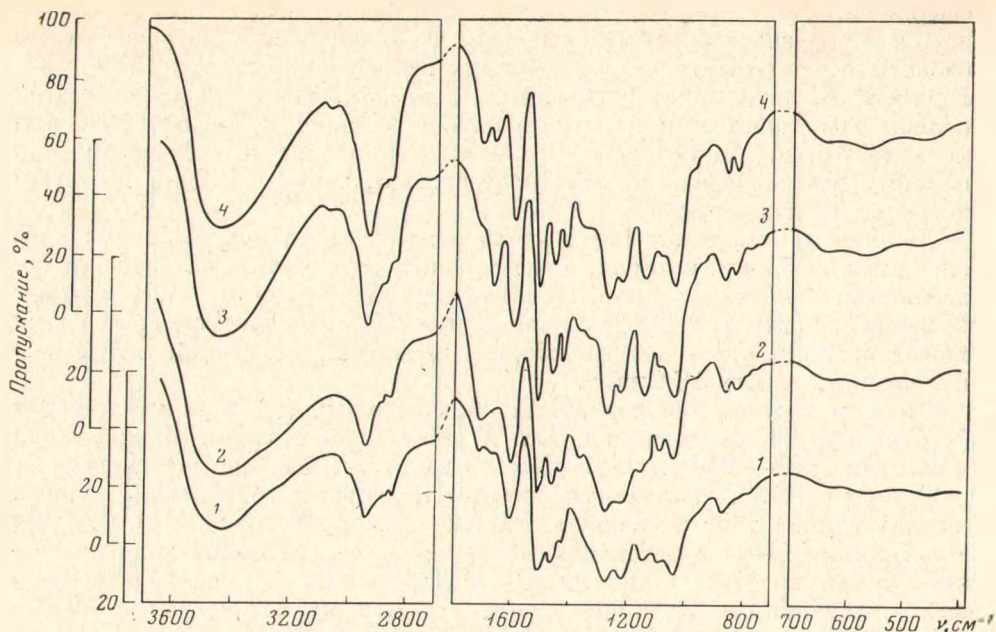


Рис. IV.10. ИК-спектры препаратов лигнина

1 — сернокислотный лигнин; 2 — щелочной лигнин; 3 — ЛМР; 4 — диоксан-лигнин

сравнению с ЛМР, а в спектрах щелочного лигнина и лигнина Класона она вообще не проявляется. Полоса 1720 см^{-1} , наоборот, имеет умеренную интенсивность в спектрах диоксан-лигнина, щелочного лигнина и лигнина Класона, тогда как в спектре ЛМР она только намечается в виде плеча.

Полоса 1030 см^{-1} имеет меньшую интенсивность в спектре щелочного лигнина по сравнению с ЛМР и диоксан-лигнином.

Способ выделения лигнина, а также исходный растительный материал оказывают влияние не только на интенсивность отдельных полос, но и на весь спектр в целом. Например, спектр лигнина Класона обладает более выраженным диффузным характером, чем другие спектры, приведенные на рис. IV.10.

Таким образом, в ИК-спектрах различных препаратов, несмотря на их большое сходство, отражаются структурные различия в строении лигнина, обусловленные способом выделения, а также природой исходного растительного материала. Эти изменения в спектрах могут быть использованы для решения ряда вопросов химии лигнина, а также, как указывают Кавамура и Хигуши [195], в целях таксономической классификации растений.

IV.3.2. Интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах лигнина

Работы по ИК-спектроскопии лигнина носят односторонний характер в том смысле, что в них основное внимание уделяется вопросу интерпретации спектра, в то время как эффекты, связанные со сдвигом полос, их уширением, расщеплением, совершенно не исследованы. Для отнесения полос обычно использовали метод групповых характеристических частот, изотопный эффект и химическое модифицирование препаратов лигнина.

Как указывалось выше, полоса 3400 см^{-1} однозначно относится к валентным колебаниям (ν) O—H-связи фенольных и спиртовых гидроксильных групп. Это отнесение было сделано на основании изучения спектров модельных

соединений [177, 178, 196—198]. Наличие водородных связей подтверждается диффузным характером полосы и ее сдвигом в низкочастотную область относительно полосы свободных гидроксильных групп 3600 см^{-1} . Кроме того, авторы работ [185, 199] показали, что интенсивность этой полосы возрастает при деметилировании лигнина и уменьшается при метилировании. Ацетилирование лигнина приводит к частичному или полному исчезновению полосы, подтверждая, таким образом, достоверность ее интерпретации.

Болкер и Сомервилл [188] наблюдали очень слабую полосу в виде плеча при 3505 см^{-1} , которая, по их мнению, обусловлена валентными колебаниями O—H-связи в карбоксильной группе. Кроме того, как считают Маисаия и Григорьев [200], на полосу поглощения гидроксильных групп может накладываться первый обертоп валентных колебаний C=O, располженный около 3430 см^{-1} .

Полосы поглощения валентных симметричных (ν_s) и асимметричных (ν_{as}) колебаний C—H метильных и метиленовых групп проявляются в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Данные по их отнесению противоречивы.

Хергергт [178], анализируя спектры модельных соединений, пришел к заключению о том, что полосы 2920 и 2850 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями C—H в метоксильных группах, без указания типа колебаний. Скурихин [198] также на основании анализа ИК-спектров модельных соединений сделал вывод о том, что полосы $2970\text{—}2980$ и $2930\text{—}2950\text{ см}^{-1}$ вызваны асимметричными валентными колебаниями C—H метильных групп, а полоса $2850\text{—}2860\text{ см}^{-1}$ (иногда с расщеплением и образованием второго максимума $2870\text{—}2880\text{ см}^{-1}$) обусловлена симметричными валентными колебаниями C—H в этих же группах.

Увеличение интенсивности полос 2920 и 2830 см^{-1} при метилировании лигнина послужило основанием [176, 185] для их отнесения к метоксильным группам. Авторы работ [199, 201], напротив, установили, что полосы 2925 и 2824 см^{-1} не изменяются по интенсивности при деметилировании, метилировании и ацетилировании, в результате чего они отнесены соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп. Полосы 2970 и 2880 см^{-1} , достаточно четко проявляющиеся в спектрах препаратов лигнина, содержащих большое количество метильных групп, и практически отсутствующие в спектрах деметилированных препаратов, отнесены соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям C—H метильных радикалов.

Согласно данным Маисаия и Григорьева [200], полосы 2915 и 2867 см^{-1} должны быть интерпретированы как полосы ν_{as} (C—H) и ν_s (C—H) метиленовых групп. Болкер и Сомервилл [188] высказали предположение о том, что полоса 2890 см^{-1} обусловлена колебаниями третичных групп C—H в пропановой цепочке.

Полосы поглощения валентных колебаний C=O карбонильных групп проявляются в области $1615\text{—}1764\text{ см}^{-1}$ [177].

Анализ спектров модельных соединений позволил Хергерту [178] заключить, что полоса 1660 см^{-1} связана с валентными колебаниями кетонной карбонильной группы в α -положении, а полоса 1712 см^{-1} — в β -положении к ароматическому ядру. Метилирование не вызывало смещения обеих полос, а ацетилирование смещало полосу 1660 к 1760 см^{-1} , но не затрагивало полосы 1712 см^{-1} .

Отнесение полосы 1660 см^{-1} к сопряженным карбонильным группам подтверждается также и тем, что эта полоса исчезает в спектрах препаратов лигнина, восстановленных боргидридом натрия [178, 179, 181, 183], а полоса при 1720 см^{-1} остается [183]. Поскольку эта полоса исчезала при восстановлении алюмогидридом лития [183], она была приписана карбоксильным группам. Этот вывод находит подтверждение в том, что полоса $1720\text{—}1740\text{ см}^{-1}$ исчезает в спектрах лигнинов, обработанных NaOH [77].

В спектре щелочного лигнина в метилцеллозолизве [179] обнаружены две полосы при 1720 и 1705 см^{-1} . При обработке лигнина боргидридом натрия интенсивность второй полосы уменьшалась, а интенсивность первой оставалась без изменения, что указывает на их связь соответственно с карбонильными и карбоксильными группами. Мичелл [197] исследовал частоты полос поглощения карбонильных групп метанол-лигнина ели в нескольких растворителях. В метилцеллозолизве наблюдались две полосы — 1710 и 1663 см^{-1} , положение которых в других растворителях существенно не изменялось.

Экман и Линдберг [179], анализируя спектры различных препаратов лигнина и сравнивая их со спектрами модельных соединений, пришли к заключению, что полоса 1720 см^{-1} в спектрах лигнина обусловлена поглощением карбоксильных групп, которые, по мнению авторов, присутствуют в лигнинах, выделенных даже в очень мягких условиях. Установлено, что положение этой полосы почти не зависит от физического состояния вещества. Следовательно, карбоксильные группы лигнина не образуют димеров не только в растворах, но и в твердом состоянии. На основании этого авторы утверждают, что в лигнине карбоксильных групп мало и они расположены далеко друг от друга.

Сарканен и сотр. [202] связывали полосу 1715 см^{-1} в спектре лигнина восточного тополя с поглощением *n*-оксибензоатных групп.

В области 1660—1700 см^{-1} может проявляться также поглощение валентных колебаний карбонильных групп в хиноидных структурах [200].

Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что полоса 1720 см^{-1} сложная, образованная в основном поглощением $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетонных и карбоксильных групп. Этот вывод подтвержден Завьяловым и сотр. [203], которые исследовали спектры продуктов ионного обмена $\text{COOH} \rightarrow \text{COOMe}$, полученных путем обработки лигнина различной степени окисления баритовой водой. В спектрах этих препаратов полоса 1720 см^{-1} почти исчезала (оставалась лишь слабая полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетонов) и проявлялись две новые полосы — 1555 и 1400 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-иона [204, 205].

В спектрах ацетилированного лигнина Дьюри и сотр. [185] наблюдали две полосы — 1765 и 1735 см^{-1} , которые были отнесены к валентным колебаниям карбонильной группы фенольного и спиртового ацетатов. Полосу $\sim 1735 \text{ см}^{-1}$, которая обнаруживается в спектрах некоторых лигнинов листовенных пород, связывают с поглощением ацетильных групп [202]. Согласно данным ряда исследователей [178, 206, 207], полосы в области 1735—1760 см^{-1} отнесены к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ в сложных эфирах.

Валентное колебание $\nu(\text{C}=\text{C})$ лежит в области 1608—1626 см^{-1} , а деформационные колебания $\delta(\text{CH})$ двойных связей приходится на область 960—988 см^{-1} . Отсутствие полосы 1610—1625 см^{-1} и исключительно слабая интенсивность полосы 970 см^{-1} свидетельствуют о том, что двойных связей в молекуле лигнина очень мало [178].

Полосы 1600 и 1510 см^{-1} однозначно относятся к скелетным колебаниям ароматического кольца [131, 178, 185, 187, 195, 196, 198, 200]. Химическая модификация лигнина оказывает незначительное влияние на положение полосы 1600 см^{-1} . Например, метилирование лигнина приводит к уменьшению частоты этой полосы только на 10—15 см^{-1} . Положение полосы 1510 см^{-1} практически остается неизменным как при метилировании, так и при этметилировании [185].

В спектрах некоторых препаратов лигнина проявляется очень слабо выраженная полоса при 1580—1585 см^{-1} , которая обусловлена поглощением ароматических ядер, сопряженных с α -карбонильной группой [178].

В отнесении полос 1465 и 1420 см^{-1} среди исследователей отсутствует единое мнение. Кудзин и Норд [131] полагают, что наличие полосы 1430 см^{-1} связано с присутствием алифатической цепочки в структурной

единице лигнина, т. е., очевидно, авторы приписывают эту полосу деформационным колебаниям δ (СН).

Хергерт [178], на основании анализа спектров модельных соединений, относит полосу при 1462 см^{-1} к δ_{as} (СН) в метоксильных группах.

Дьюри и сотр. [185] показали, что интенсивность полос при 1425 и 1465 см^{-1} увеличивается при метилировании лигнина. В спектрах деметилированного лигнина полоса 1465 см^{-1} смещается к 1455 см^{-1} , а обработка лигнина иодистоводородной кислотой приводит к исчезновению полосы 1425 см^{-1} . На основании этих данных сделан вывод, что полоса 1425 см^{-1} относится к δ_s (СН) метоксильных групп, а полоса 1465 см^{-1} обусловлена поглощением как СН_2^- , так и ОСН_3 -групп.

Увеличение интенсивности полосы 1460 см^{-1} при метилировании лигнина наблюдалось также Сергеевой и сотр. [208], причем этметилирование вызывало снижение интенсивности этой полосы. В связи с этим полоса при 1460 см^{-1} отнесена авторами к δ (СН) метоксильных групп.

В то же время в работах [199, 201], напротив, указывается, что интенсивность полосы 1460 см^{-1} не изменяется при метилировании, деметилировании и ацетилировании лигнина, на основании чего эта полоса была отнесена к деформационным колебаниям СН_2 -групп лигнина. Полоса 1420 см^{-1} исчезала при деметилировании лигнина, а в спектрах ацетилированных метоксилсодержащих препаратов наблюдались две полосы — 1420 и 1455 см^{-1} , поэтому полоса 1420 см^{-1} приписана метоксильным группам, а полоса 1455 см^{-1} — поглощению СН_3 в ацетильных группах.

Карклин и Эринш [209], вычислив относительную интенсивность полосы 1425 см^{-1} в спектрах метилированных препаратов, пришли к выводу, что она не увеличивается, а, наоборот, уменьшается при метилировании лигнина, поставив, таким образом, под сомнение ее отнесение к метоксильным группам. Это заключение подтверждается также тем, что полоса 1420 см^{-1} не проявляется в спектре растворимого в эфире фенол-лигнина, содержащего $\sim 7\%$ метоксильных групп [210].

Сарканен и сотр. [196] наблюдали в спектрах дейтерированных модельных соединений смещение в низкочастотную область полосы в интервале $1420\text{—}1450\text{ см}^{-1}$, которое подобно смещению полосы при 1500 см^{-1} и указывает на их общее происхождение. Кроме того, авторы обнаружили зависимость интенсивности этой полосы от природы заместителя. Все это послужило основанием для отнесения полосы в области $1420\text{—}1450\text{ см}^{-1}$ к колебаниям ароматического ядра. Одновременно авторы высказали сомнение в справедливости отнесения полосы $1460\text{—}1470\text{ см}^{-1}$ только к δ_{as} (СН) метильных групп, так как сравнение спектра вератрола со спектром 2,6-диметоксифенола и 4-метилвератрола со спектром 4-метилсирингола показало, что корреляция между числом метильных групп и интенсивностью полосы для этих двух пар соединений не обнаруживается. К аналогичному выводу пришел Скурихин [198], который отнес полосу при 1430 см^{-1} как к δ_{as} (СН) метоксильных групп, так и к скелетным колебаниям ароматического ядра.

Полоса 1412 см^{-1} отнесена Тельшевой и Сергеевой [211] к деформационным колебаниям δ (СН) метиленовых групп, находящихся рядом с карбонильной группой.

Не менее противоречива интерпретация спектров и в области $1400\text{—}1000\text{ см}^{-1}$.

Линдберг [180], изучая спектры дейтерированных гваякола и его производных, пришел к заключению, что полосы поглощения 1360 и 1210 см^{-1} обусловлены колебаниями фенольных гидроксильных групп, поэтому происхождение полос 1370 и 1220 см^{-1} в спектрах лигнина автор также связывает с фенольной группой. Вывод Линдберга подтверждается результатами, полученными Колбоу и Эллефсеном [187], которые наблюдали в спектрах дейтерированных препаратов нативного лигнина уменьшение

интенсивности поглощения в области $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и новую полосу поглощения O—D при 980 см^{-1} .

Изучение спектров модельных соединений послужило основанием для отнесения полосы в области $1340\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ к поглощению фенольных гидроксидов [196], а полоса 1365 см^{-1} была приписана симметричным деформационным колебаниям C—H в метоксильных группах.

В спектрах метилированных и ацетилованных препаратов лигнина Пилипчук и соавт. [201] обнаружили увеличение интенсивности полосы 1370 см^{-1} . В спектре деметилированного лигнина эта полоса отсутствовала. На основании этого полоса 1370 см^{-1} отнесена авторами к δ_s (CH) в метоксильных группах.

Увеличение интенсивности полосы поглощения около $1210\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ в спектрах ацетилованных и метилированных лигнинов [199, 206] позволило связать ее с валентными колебаниями связей C—O—C в простых и сложных эфирах, а увеличение интенсивности и уширение данной полосы при деметилировании указывают на возможность ее отнесения к фенольным гидроксидам. Такое поведение полосы говорит о ее сложности.

Завьялов и соотр. [203] наблюдали исчезновение полосы 1220 см^{-1} после метилирования диметилсульфатом окисленного лигнина и значительное возрастание интенсивности полосы 1275 см^{-1} . В результате первая полоса отнесена авторами к валентным колебаниям C—O фенольных гидроксидов, а вторая — к ν (C—O—C) в метоксильных группах.

Кавамура и Хигуши [195] методом дейтерирования установили, что полоса 1210 см^{-1} принадлежит фенольным OH. К такому же выводу пришли авторы работ [178, 185, 188, 212, 213].

Хергер [178] на основании анализа спектров модельных соединений отнес полосу 1265 см^{-1} к валентным колебаниям связи C—O—C в метоксильных группах. Согласно данным Дьюри и соотр. [185], метилирование или окисление лигнина почти не влияет на интенсивность данной полосы, поэтому авторы связывают ее с поглощением фенольных эфирных связей.

Пилипчук и соавт. [206] установили, что в спектрах ацетилованных препаратов полоса в области $1260\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ почти полностью исчезает, что, по мнению авторов, противоречит отнесению полосы к колебаниям простых эфирных связей лигнина, в том числе эфирных связей метоксильных групп, поскольку ацетилирование не может существенно влиять на интенсивность полос поглощения, связанных с метоксильными группами.

Наконец, Сарканен и соотр. [196] высказали предположение о том, что полосы при 1275 , 1240 и 1130 см^{-1} являются сложными, причем полоса 1240 см^{-1} связана с наличием метоксильной группы, поскольку при метилировании интенсивность полосы 1240 см^{-1} увеличилась, а интенсивность полосы 1275 см^{-1} уменьшилась.

Полоса 1335 см^{-1} , по-видимому, никем вообще не интерпретирована.

В заключение следует остановиться на интерпретации спектров лигнина в областях $1200\text{--}1000$ и $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Хергер [178] на основании анализа спектров модельных соединений пришел к выводу, что полосы 1190 , 1125 и 1031 см^{-1} обусловлены поглощением метоксильных, а полосы 1040 и $1075\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ — поглощением первичных и вторичных спиртовых групп. Сильная полоса 1150 см^{-1} отнесена автором к деформационным колебаниям C—H-связи в ароматических ядрах у 1,2,4-замещенных соединений гваяцилового ряда.

Дьюри и соавт. [185], изучая спектры лигнинов, подвергшихся химической обработке (ацетилирование, метилирование, окисление, кислотная обработка), отнесли полосы 1130 , 1115 и 1030 см^{-1} к колебаниям ν (C—O) алифатических эфиров и спиртов. Обнаружено, что полоса 1030 см^{-1} не изменяется в результате метилирования лигнина, а интенсивность полосы 1115 см^{-1} возрастает. В связи с этим полоса 1030 см^{-1} ,

по мнению авторов, обусловлена поглощением первичной спиртовой и алифатической эфирной групп, а полоса 1115 см^{-1} — поглощением эфирных связей, в частности $\nu_s(\text{C—O—C})$.

Сарканен и сопр. [196] отнесли полосы 1160 и 1040 см^{-1} к плоскостным деформационным колебаниям С—Н-связей бензольного кольца, поскольку при дейтерировании кольца (модельных соединений) эти полосы исчезали. Высказано предположение, что полоса 1130 см^{-1} сложная. Скурихин [198] также относит полосу $1040\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ к колебаниям С—Н-связи в ароматическом ядре, расположенной между двумя заместителями, на том основании, что эта полоса имеется в спектрах всех исследованных им модельных веществ, кроме *n*-оксibenзальдегида. Полоса $1120\text{—}1130\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектрах гваяциловых и сиреневых соединений, отнесена к плоскостным колебаниям С—Н-связи в ароматических ядрах. Интенсивность этой полосы зависит от типа замещения бензольного ядра. Согласно данным Соколовой и Семаковой [214], поглощение в области $1140\text{—}1150\text{ см}^{-1}$ принадлежит алкиларильным эфирным связям.

Авторами работ [199, 201, 207] показано, что в результате деметилирования метоксильных групп происходит практически полное исчезновение полос поглощения 1140 , 1087 и 1027 см^{-1} . Метилирование исходного препарата, наоборот, увеличивает интенсивность этих полос. В связи с этим указанные полосы связывались с поглощением метоксильных групп, причем полоса 1140 см^{-1} обусловлена, вероятно, маятниковыми колебаниями группы CH_3 , а полоса 1087 см^{-1} — колебаниями С—О-связи метоксильных групп.

Согласно данным ряда исследователей, полосы 1100 , 1072 , 1033 см^{-1} обусловлены колебаниями С—О-связи во вторичных и первичных спиртовых группах [212, 213], а полосы 1130 и 1030 см^{-1} могут вызываться поглощением диалкилэфирных связей [188, 195].

Уменьшение интенсивности полос 1040 и 1128 см^{-1} в спектре сернокислотного лигнина, обработанного бромистым алюминием, и одновременное снижение в препарате содержания метоксильных групп послужило основанием отнесения указанных полос к поглощению метоксильных групп [211].

В области $900\text{—}700\text{ см}^{-1}$ расположены полосы, обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями С—Н-связи ароматического ядра различной степени и характера замещения. Слабые полосы 860 и 825 см^{-1} и очень слабая полоса 760 см^{-1} могут быть отнесены соответственно к колебаниям одного, двух и четырех атомов водорода ароматического ядра [178, 180, 195].

Анализ рассмотренных данных свидетельствует о том, что до настоящего времени отсутствует достоверная и общепринятая интерпретация ИК-спектров лигнина, что обусловлено рядом причин, некоторые из которых мы рассмотрим ниже.

Как правило, отнесение полос производилось путем визуальной оценки изменений, которые наблюдались в спектрах препаратов, полученных из различных исходных материалов различными методами или подвергнутых той или иной химической модификации. Однако визуальные оценки при незначительных изменениях в спектрах очень неточны и служат нередко источником различного рода ошибочных заключений. Кроме того, отклонения в интенсивностях полос связаны не только с изменением содержания функциональных групп, но могут быть вызваны неидентичностью подготовки образцов и техники спектрографирования. Противоречивость интерпретации обусловлена также, с одной стороны, сложностью спектров лигнина, а с другой — стремлением исследователей отнести каждую полосу к одному определенному типу колебаний функциональных групп. Поэтому в зависимости от области спектра, выбранной в качестве объекта исследования, и принятой системы доказательств

получались различные результаты. Наконец, и это главное, при отнесении полос широко использовались данные по спектрам модельных соединений, причем без соответствующей корреляции, учитывающей высокомолекулярную природу лигнина, хотя совершенно очевидно, что без учета этого обстоятельства анализ ИК-спектров полимера не может быть выполнен с необходимой полнотой.

В связи с этим нужно остановиться на некоторых особенностях ИК-спектров полимеров. Этот вопрос обстоятельно изложен в монографии Збиндена [215] и обзоре Эллиота [216]. Поэтому в настоящем разделе он будет рассмотрен только в самых общих чертах.

Значительное количество атомов в макромолекуле полимерных соединений приводит к большому числу нормальных колебаний. Однако спектры полимеров регулярной структуры, построенных из сравнительно простых мономерных единиц, относительно несложны. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что многие нормальные колебания имеют почти одинаковые частоты и проявляются в спектре в виде одной полосы, а с другой — наличием очень строгих правил отбора для регулярных полимеров. В результате только некоторые из многих нормальных колебаний оказываются активными. В случае кристаллического полимера соблюдение правил отбора приводит к тому, что в ИК-спектре активны только те колебания, при которых соответствующие атомы в каждом элементарном звене колеблются в фазе с атомами других элементарных звеньев. Число таких колебаний определяется симметрией полимерной цепи. Однако если в повторяющейся единице имеются две и более идентичные химические группы, то колебания их не обязательно должны быть в фазе, что приводит к появлению дополнительных частот.

Взаимодействие характеристических групповых колебаний повторяющегося звена полимера должно приводить к расщеплению частот этих колебаний. Однако и здесь имеются соответствующие правила отбора. В спектрах полимеров это взаимодействие обычно находит свое отражение в виде уширения и сдвигов полос поглощения.

Межмолекулярные взаимодействия также оказывают влияние на спектр и приводят к тому, что число возможных частот возрастает, хотя это расщепление частот очень мало и далеко не всегда наблюдается. В большинстве случаев межмолекулярные взаимодействия сводятся только к уширению полос.

Внутри- и межмолекулярные взаимодействия обуславливают различия в спектрах полимеров, находящихся в аморфном и кристаллическом состояниях. Для аморфных полимеров, цепи которых имеют форму случайно свернутых клубков, строгие правила отбора не выполняются. В результате этого переходы, запрещенные для кристаллических полимеров, могут быть разрешены для аморфных; при этом возникают полосы поглощения, характерные лишь для аморфного состояния.

Характеристические полосы поглощения, обусловленные колебаниями функциональных групп, проявляются в спектре полимера точно так же, как в спектре низкомолекулярных веществ. Поэтому эти полосы можно использовать для определения присутствия и относительной концентрации функциональных групп. С другой стороны, имеются полосы, обусловленные колебаниями всей цепи или сегментов цепи. Эти полосы являются характеристическими для всего полимера в целом.

Рассмотренные закономерности, обнаруженные в ИК-спектрах полимеров, должны быть присущи в какой-то степени и спектру лигнина. Поскольку лигнин представляет собой аморфный нерегулярный полимер, то строгие правила отбора здесь не выполняются. Поэтому почти все типы колебаний функциональных групп и связей структурных единиц лигнина можно считать потенциально активными. Наличие в структурной единице функциональных групп, поглощающих при частотах, значительно отличающихся друг от друга, а также уширение полос благо-

даря нерегулярным и хаотическим внутри- и межмолекулярным взаимодействиям приводят в наложении полос и возникновению сплошного поглощения, на общем фоне которого просматриваются только наиболее интенсивные полосы. Кроме того, необходимо учесть еще поглощение, обусловленное обертонами и составными частотами, которые активны в спектрах полимеров с трехмерной структурой. Таким образом, спектр лигнина очень сложен, и наблюдаемые полосы образованы наложением поглощения различного типа колебаний. Поэтому интерпретация ИК-спектра лигнина возможна лишь в определенном приближении.

Суть этого приближения сводится к предположению, что характеристические колебания групп и атомов несущественно смещены по сравнению с их положением в спектрах модельных соединений. В этом случае частоты полос поглощения могут быть получены в очень хорошем приближении для валентных колебаний, тогда как для деформационных колебаний при отсутствии других сведений решение вопроса затруднительно. Необходимые дополнительные экспериментальные данные могут быть получены из ИК-спектров препаратов лигнина, содержащих различное количество тех или иных функциональных групп, а также из спектров лигнинов, подвергнутых различным видам химической обработки и модификации. Наконец, учитывая неизбежность наложения полос поглощения, обусловленных различными типами колебаний, очевидно, целесообразно говорить не об индивидуальных частотах колебаний, а об интервалах частот, в которых могут проявляться колебания определенного типа.

Таким образом, для лигнина целесообразно представлять спектральные данные не таблицей частот, а в виде корреляционной диаграммы, которая приведена на рис. IV.11. Эта диаграмма, с одной стороны, в наглядной форме представляет интервалы частот, характерные для основных функциональных групп и групп атомов, а с другой — показывает области перекрывания полос поглощения различных групп и тем самым иллюстрирует сложность спектральных полос лигнина. Приведенная диаграмма охватывает интервалы частот 700—1800 и 2700—3600 см^{-1} и не может считаться завершенной. В ней отражено поглощение не всех группировок лигнина и не охвачена вся спектральная область. Распирение и уточнение корреляционной диаграммы для ИК-спектров лигнина, очевидно, будет возможно по мере накопления новых экспериментальных данных.

В частности, Маисаия и Григорьев [200] исследовали спектры поглощения препаратов ЛМР, Класона, периодатного, гидротропного и феноллигнина в области 4000—13 000 см^{-1} . Согласно полученным данным, в этой области не наблюдается разрешения каких-либо интенсивных полос, однако для всех лигнинов характерно значительное увеличение поглощения в области 10 500—11 500 см^{-1} , где проявляются обертоны валентных колебаний С—Н-групп ароматических ядер, а также метильных и метиленовых групп.

При построении корреляционной диаграммы области поглощения и типы колебаний метоксильных групп лигнина были определены и проанализированы с достаточной полнотой. Это оказалось не очень сложным, поскольку метоксильные группы не связаны с основной полимерной цепью молекулы и поэтому их колебания с хорошим приближением можно считать независимыми.

Исследования ИК-спектров большого числа модельных соединений (более 40) и препаратов лигнина с различным содержанием метоксильных групп [217], а также литературные данные показали, что колебания связей метоксильных групп обнаруживаются в широкой спектральной области (см. рис. IV.11).

Установлено, что симметричным валентным колебаниям С—О—С-связей метоксильных групп соответствует полоса 1030—1040 см^{-1} для гва-

Группа	внешность, $\delta(\text{CH})$ плоскости, $\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$ ножничные	скелетные C=C	2900	3100	3300	3500
<chem>c1ccccc1</chem>					$\nu(\text{CH})$		
<chem>-CH2-</chem>		$\delta(\text{CH}_2)$ ножничные		$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$			
<chem>-CH2-CO</chem>		$\delta(\text{CH}_2)$		$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$			
<chem>-CH2-C(=C)</chem>		$\delta(\text{CH}_2)$		$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$			
<chem>-CH2COOH</chem>		$\delta(\text{CH}_2)$		$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$			
<chem>-CH</chem>		$\delta(\text{CH})$		$\nu(\text{CH})$			
<chem>-CH=CH-</chem>	$\delta(\text{CH})$		$\nu(\text{C}=\text{C})$				
<chem>-OH</chem> (фенолн.)		$\nu(\text{C}-\text{OH})$ $\delta(\text{OH})$					$\nu(\text{OH})$ включен, в водородную связь
<chem>-OH</chem> (спиртов.)	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$					$\nu(\text{OH})$ включен, в водородную связь
<chem>-OCH3</chem>	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\delta_s(\text{CH}_3)$ $\delta_{as}(\text{CH}_3)$		$\nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$			
<chem>-C-O-C-</chem>	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$						
<chem>-C-O-C(=C)</chem>	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$					
<chem>>C=O</chem>			$\nu(\text{C}=\text{O})$ (a) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)				
<chem>=C-C(=O)-H</chem>			$\nu(\text{C}=\text{O})$				
<chem>-COOH</chem>	$\delta(\text{OH})$			$\nu(\text{C}-\text{H})$			$\nu(\text{OH})$
<chem>-O-C(=O)-CH3</chem>	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\delta_s(\text{CH}_3)$ $\delta_{as}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$			

Рис. IV.41. Корреляционная диаграмма колебательных частот функциональных групп, атомов и связей в ИК-спектре природного лигнина ели

Группа

яциловых ядер и $1035\text{--}1045\text{ см}^{-1}$ для сиреневых ядер, причем последняя характеризуется очень слабой интенсивностью. Полоса валентных асимметричных колебаний C—O—C в метоксильных группах очень интенсивна и наблюдается для гваяциловых ядер в интервале $1255\text{--}1275\text{ см}^{-1}$. В случае сиреневых ядер в этой области имеются две полосы — около 1245 и 1280 см^{-1} , которые, вероятно, обусловлены синфазными и антифазными асимметричными валентными колебаниями C—O—C , причем интенсивность полосы 1245 см^{-1} значительно выше, чем интенсивность полосы 1280 см^{-1} .

Валентным симметричным и асимметричным колебаниям C—H -связей в метоксильных группах соответствуют полосы 2840 и 2930 см^{-1} . Согласно литературным данным [205], поглощение метоксильных групп в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ характеризуется наличием трех полос (проявляются в виде триплета). В спектрах исследованных модельных соединений действительно наблюдались три полосы, расположенные в интервалах частот $2910\text{--}2945$, $2935\text{--}2975$ и $2970\text{--}3010\text{ см}^{-1}$.

Полосы асимметричных и симметричных деформационных колебаний C—H -связей метоксильных групп наблюдаются соответственно в интервалах $1415\text{--}1470$ и $1330\text{--}1380\text{ см}^{-1}$. Кроме того, метоксильные группы дают две полосы поглощения: в интервалах $1115\text{--}1140$ и $1150\text{--}1190\text{ см}^{-1}$. Полоса 1130 см^{-1} обусловлена маятниковыми колебаниями метильной группы [196, 201].

IV.3.3. Дифференциальные ИК-спектры

Поскольку изолированные лигнины в большей или меньшей степени отличаются от лигнина в системе растительной ткани, была предпринята попытка получить ИК-спектр природного лигнина с помощью дифференциальной спектроскопии [187, 188, 218]. При записи дифференциальных спектров в измерительный канал помещается образец древесины, а в канал сравнения — образец холоцеллюлозы (рис. IV.12). Обнаружено, что между дифференциальным спектром и спектром препарата ЛМР имеется большое сходство. Это хорошо видно из рис. IV.13. Различия в спектрах в основном сводятся к разным относительным интенсивностям полос. Смещения полос поглощения в дифференциальных спектрах почти не обнаружено. На этом основании сделан вывод, что при выделении препарата ЛМР не происходит существенных изменений в его структуре.

К дифференциальным спектрам нужно относиться с большой осторожностью, поскольку получить чистый дифференциальный спектр лигнина, вероятно, невозможно. Это связано с тем, что лигнин и холоцеллюлоза в древесине представляют не просто смесь двух компонентов (поглощение одного из которых можно компенсировать), а связаны между собой различными типами химических связей, поглощение которых компенсировать невозможно. С другой стороны, эти связи влияют на поглощение определенных функциональных групп, поэтому даже при одинаковом количестве холоцеллюлозы в исследуемом образце древесины и в образце сравнения полной компенсации не получается. Кроме того, в областях $900\text{--}1100$ и $1650\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ дифференциальные спектры воспроизводятся плохо [187, 188].

Болкер и Сомервилл [188] установили, что в дифференциальном спектре наблюдается полоса 1730 см^{-1} , которая обусловлена плохой компенсацией и может быть отнесена к колебаниям C=O -связи в ацетильных эфирных группах, находящихся в гемицеллюлозах, а не в лигнине. Полоса 1660 см^{-1} более интенсивна в дифференциальных спектрах по сравнению со спектрами изолированных лигнинов, а полоса валентных колебаний гидроксильных групп смещена в низкочастотную область примерно на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$, что указывает на более сильную водородную связь в природном лигнине.

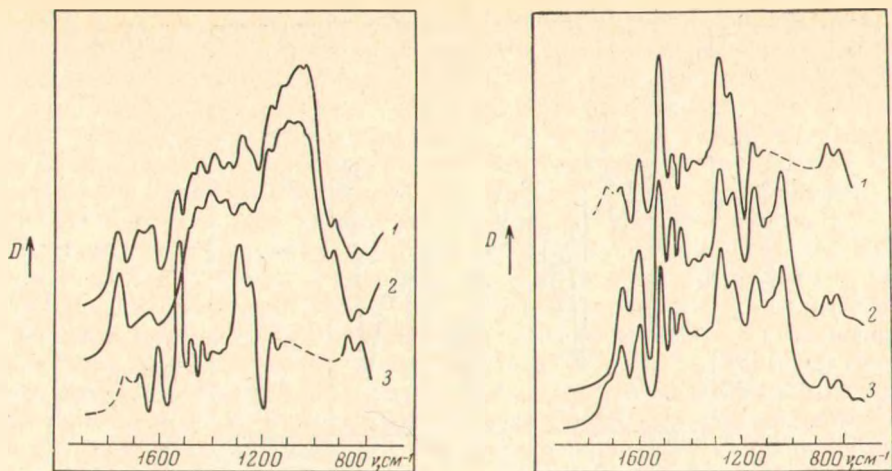


Рис. IV.12. Дифференциальный ИК-спектр природного лигнина ели [187]

1 — ИК-спектр древесины, 2 — ИК-спектр холоцеллюлозы, 3 — дифференциальный спектр

Рис. IV.13. Дифференциальный ИК-спектр природного лигнина ели (1) в сравнении со спектрами ЛМР (3) и нативного лигнина (2) [187]

Никитин и сотр. [219] использовали дифференциальные спектры при исследовании процесса сульфитной варки еловой древесины. Обнаружено, что по мере увеличения степени делигнификации уменьшается интенсивность полосы 1660 см^{-1} в спектрах лигнинов, оставшихся в целлюлозе.

Колбоу и Эллефсен [187] применили дифференциальный метод для количественного определения содержания лигнина в древесине. Предложенный метод заключается в записи дифференциального спектра древесины по сравнению с лигнином в области полосы 1510 см^{-1} . Как отмечалось выше, эта полоса обусловлена скелетными колебаниями бензольного кольца и является довольно характеристичной. Холоцеллюлоза в этой области не имеет полос поглощения. При соответствующем подборе навески лигнина в образце сравнения полоса 1510 см^{-1} в дифференциальном спектре исчезает. Тогда отношение навески лигнина к навеске древесины в исследуемом образце дает относительное содержание лигнина в древесине. Поскольку точно подобрать навеску невозможно, обычно она рассчитывается на основании ряда дифференциальных спектров. Колбоу и Эллефсен с помощью этого метода определили, что содержание лигнина в древесине норвежской ели составляет 28—29%.

IV.3.4. Влияние температуры на ИК-спектры лигнина

Значительный интерес представляет установление влияния температуры на ИК-спектры лигнина, однако работы в этом направлении почти отсутствуют. Хатакеяма и сотр. [220] исследовали изменения ИК-спектров лигнина и его моделей в зависимости от температуры в интервале $20\text{—}250^\circ\text{ С}$. В случае модельных соединений обнаружено, что вблизи точки плавления происходит изменение интенсивности поглощения полос валентных колебаний гидроксильных групп, скелетных колебаний ароматического кольца, валентных и деформационных колебаний карбонильной группы. В спектрах препаратов лигнина оптическая плотность полос скелетных колебаний бензольного кольца изменялась при температурах $100\text{—}180^\circ\text{ С}$. Разрыв водородных связей наблюдался при $60\text{—}80^\circ\text{ С}$.

Гофман и сотр. [221, 222] исследовали влияние более высоких температур на ИК-спектры целлюлозы и лигнина. Они нагревали целлюлозу

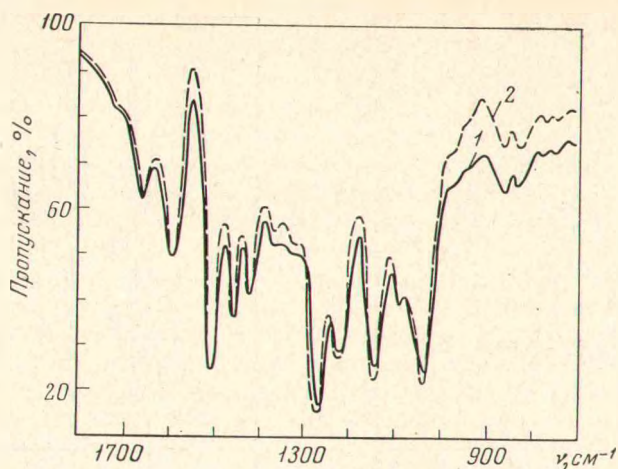


Рис. IV.14. ИК-спектр препарата ЛМР ели, полученный при комнатной температуре (1) и температуре жидкого азота (2)

и лигнин в течение 2 час в трубках в токе азота при различных температурах и исследовали спектры. Установлено, что полоса валентных колебаний гидроксильных, включенных в водородную связь ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$), исчезает при 275° С , полосы 1140 , 1075 и 1030 см^{-1} — при 375° С , полоса 1265 см^{-1} — при 520° С , а полоса 1175 см^{-1} — при 575° С . Исчезновение последней полосы авторы связывали с формированием конденсированных ароматических систем.

Домбург и Сергеева [223] исследовали процесс термического распада гидротрошного лигнина осины и установили, что первые изменения в его ИК-спектрах появляются после термической обработки при 150° С . Эти изменения выражаются в увеличении интенсивности полос при 3440 , 1720 , 1400 и 950 см^{-1} . При последующем нагревании до 200 — 250° С характер спектра и химический состав продуктов термораспада изменяются мало. После нагревания до 350° С происходит исчезновение ряда полос в области 900 — 1400 см^{-1} . Термообработка при 450° С приводит к дальнейшему уменьшению интенсивности и сдвигу полос 3440 , 1720 и 1220 см^{-1} , а также к появлению новых полос в области 1400 — 1600 см^{-1} , вызванных образованием новых углерод-углеродных и углерод-кислородных связей.

Не менее интересно влияние низких температур на ИК-спектры лигнина. Следует предположить, что при низких температурах взаимодействие колебаний будет сведено к минимуму, в результате чего можно ожидать разрешения некоторых полос. Исследование ИК-спектров препаратов ЛМР, щелочного и диоксан-лигнина при температуре кипения жидкого азота ($-195,8^\circ \text{ С}$) в интервале 700 — 1800 см^{-1} показало, что существенных изменений в спектрах не наблюдается. Влияние температуры сводится к слабому изменению общего фона поглощения и незначительному изменению пиковых интенсивностей отдельных полос (рис. IV.14). Тем не менее для всех полос поглощения отчетливо проявляется их более четкое разрешение, которое, очевидно, должно улучшаться по мере понижения температуры. Заметных сдвигов полос не обнаружено.

IV.3.5. Методы количественного и полуколичественного анализов в ИК-спектроскопии лигнина

В последние годы все чаще предпринимаются попытки количественной обработки ИК-спектров лигнина [187, 202, 210, 224—228]. Для этой цели чаще всего используются величины относительных оптических плотностей полос, вычисленные с применением метода базисной линии.

Как известно, базисные линии проводятся до некоторой степени произвольно. В связи с этим у различных исследователей для одних и тех же полос получаются различные величины относительных оптических плотностей. Карклинь и Эриньш [209] специально рассмотрели вопрос о наиболее оптимальном способе проведения базисных линий для спектров лигнина. Согласно полученным данным, базисные линии следует проводить через минимумы поглощения — 1800 и 700 см^{-1} для области $700—1800\text{ см}^{-1}$ и через 3800 и 2750 см^{-1} для области $2800—3800\text{ см}^{-1}$.

В качестве внутреннего стандарта используются полосы 1510 и 1600 см^{-1} , иногда 1420 и 1030 см^{-1} [224, 225]. Использование для этой цели последних вряд ли целесообразно, поскольку интенсивности этих полос в значительной мере зависят от природы препарата лигнина, а в их интерпретации нет полной ясности. Полосы 1510 и 1600 см^{-1} в качестве внутреннего стандарта представляются уникальными. Их возникновение связано со скелетными колебаниями ароматических ядер, которые являются основой углеродного скелета структурных фрагментов лигнина. Поэтому отношение оптической плотности анализируемых полос к оптической плотности полос 1510 и 1600 см^{-1} фактически позволяет непосредственно определить относительное содержание функциональных групп в расчете на фенилпропановую структурную единицу (при наличии калибровочной кривой). Кроме того, эти полосы (особенно 1510 см^{-1}) обладают достаточно стабильными положением и интенсивностью поглощения, которые мало зависят от природы препарата лигнина. Для получения более достоверных данных препараты лигнина рекомендуется восстанавливать боргидридом натрия, чтобы устранить влияние сопряжения [202].

Сарканен и сотр. [202], проанализировав изменения относительных интенсивностей полос поглощения 1600 , 1470 , 1430 , 1335 , 1235 и 1130 см^{-1} в спектрах препаратов лигнина с различным содержанием $\text{ОСН}_3/\text{C}_9$, построили калибровочные кривые для определения количества сиреневых единиц в лигнинах лиственных пород.

Аналогично построены калибровочные кривые для определения концентрации ацетильных групп в березовой древесине по величине относительной оптической плотности полосы 1730 см^{-1} [228].

Гольман, Матусевич и Резников [210] использовали величины оптических плотностей полос 835 и 760 см^{-1} для доказательства их отнесения к внеплоскостным деформационным колебаниям двух и четырех соседних атомов водорода бензольного кольца в ИК-спектрах продуктов взаимодействия лигнина с фенолом.

Мартон [229] предложил метод определения содержания лигнина в целлюлозе и бумаге по интенсивности полосы 1510 см^{-1} . Автор впервые в ИК-спектроскопии лигнина применил метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Колбоу и Эллефсен [187] использовали метод ИК-спектроскопии для определения содержания карбонильных групп в ЛМР и нативном лигнине. Авторы исходили из того, что площадь под полосой поглощения должна быть прямо пропорциональна числу поглощающих групп. В связи с этим авторы определили интенсивность карбонильной полосы в спектре ацетованилона, для которого отношение $\text{СО}/\text{ОСН}_3$ принято равным единице, и сравнили ее с интенсивностью данной полосы у нативного лигнина и препарата ЛМР. В результате получено: для ЛМР $\text{СО}/\text{ОСН}_3=0,23$, для нативного лигнина $\text{СО}/\text{ОСН}_3=0,15$. Недостатком данной работы является то, что использовано только одно модельное вещество — ацетованилон. Кроме того, авторы не указывают, каким образом определялась площадь полосы поглощения. Эта задача требует специальной методики, поскольку выделение только этой полосы в спектре лигнина представляет определенные трудности.

При использовании в расчетах пиковых интенсивностей по существу можно говорить только о полуколичественном анализе, поскольку в этом

случае содержание функциональных групп может быть определено с относительной ошибкой порядка 20% [205]. Для получения более точных результатов необходимо использовать интегральные интенсивности полос поглощения. Для некоторых полос в спектре лигнина они могут быть определены достаточно точно, например для полосы 1660 см^{-1} . С этой целью записывали дифференциальный спектр ЯМР в области данной полосы. В качестве образца сравнения использовался тот же препарат, восстановленный боргидридом натрия. Как видно из рис. IV.15, выделенная таким способом полоса карбонильной группы почти не искажена.

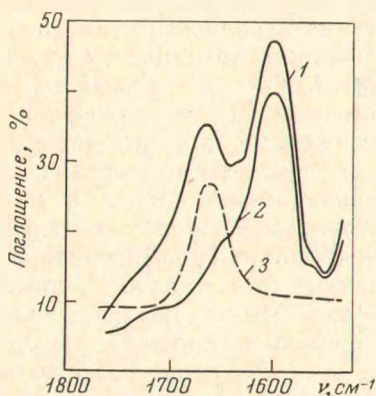


Рис. IV.15. Дифференциальный спектр полосы 1660 см^{-1} карбонильных групп лигнина

1 — полоса карбонильных групп в ИК-спектре препарата ЯМР ели; 2 — полоса карбонильных групп в ИК-спектре препарата ЯМР, восстановленного боргидридом натрия; 3 — дифференциальная полоса 1660 см^{-1}

Интегральная интенсивность этой полосы, рассчитанная по методу Рамзая [230], оказалась равной $0,35 \cdot 10^4\text{ л/моль} \cdot \text{см}^2$. При вычислении интегральной интенсивности данной полосы поглощения молекулярный вес фенолпропановой структурной единицы лигнина был принят равным 185. Поскольку в лигнине содержится примерно 10 сопряженных карбонильных групп на 100 фенолпропановых структурных единиц [170], то экспериментально найденная интегральная интенсивность, будучи увеличенной в 10 раз, оказывается очень близкой к интегральной интенсивности, найденной Рамзаем для карбонильной группы в стероидах [231]. Этот результат подтверждает характеристичность полосы 1660 см^{-1} . Интегральные интенсивности, определенные таким образом, могут быть использованы для довольно точного определения содержания α -карбонильных и альдегидных групп в лигнинах.

В настоящем разделе рассмотрены важнейшие аспекты ИК-спектроскопии лигнина. Что касается работ, в которых ИК-спектроскопия использована в целях исследования строения и химических превращений лигнина, то по этому вопросу также имеется обширная литература [232—255], которая нами, однако, здесь не обсуждалась.

IV.4. ЯМР-спектры лигнина

Наряду с УФ- и ИК-спектроскопией при изучении строения и химических превращений лигнина в последнее десятилетие стали использоваться спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (ЯМР)³.

Первое сообщение об исследованиях лигнина с помощью этого чрезвычайно эффективного метода появились в 1960—1962 гг. [256, 257], а вскоре были опубликованы фундаментальные работы Людвиг, Ниста и Маккарти [258, 259], которые и заложили основы ЯМР-спектроскопии лигнина.

³ В химии лигнина пока нашли применение только спектры протонного магнитного резонанса.

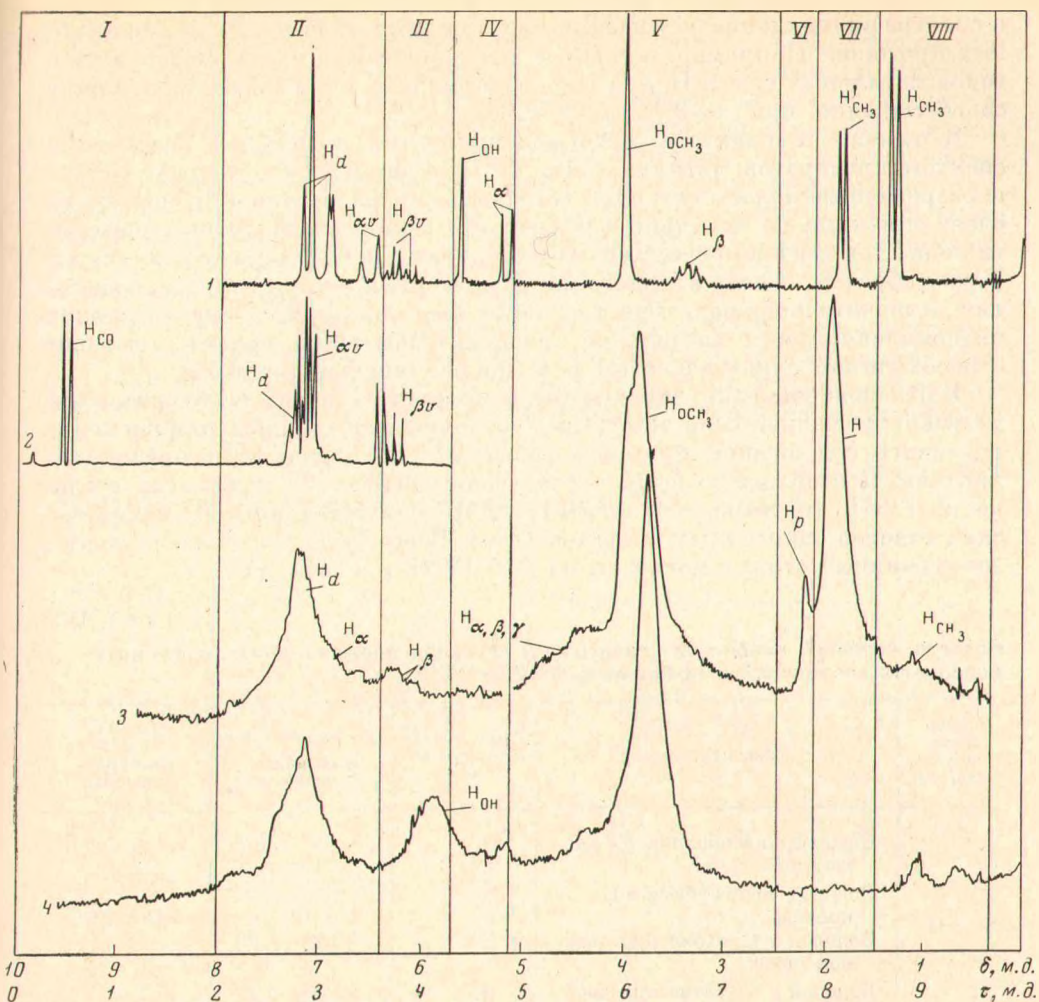


Рис. IV.16. Спектры протонного магнитного резонанса модельных соединений и препаратов лигнина

1 — дегидродиизоэвенол; 2 — коричный альдегид; 3 — ацелированный препарат ЛМР ели (ЛМРАц); 4 — препарат ЛМР ели

Поскольку ЯМР-спектры высокого разрешения могут быть получены только в гомогенных растворах, а препараты лигнина не растворяются в дейтерохлороформе — наиболее доступном и широко используемом растворителе в ЯМР-спектроскопии, авторы предложили предварительно ацелировать препараты лигнина. Как оказалось в дальнейшем, этот прием дал ряд дополнительных преимуществ.

В частности, ацелированные препараты не требуют полного удаления гигроскопической влаги, они образуют маловязкие растворы, и, наконец, ацетильная группа выполняет функцию своеобразной метки гидроксильных групп, что позволяет получить на основе ЯМР-спектра более полную информацию об исследуемом препарате.

На рис. IV.16 приведены спектры двух модельных соединений и двух препаратов лигнина.

Спектры модельных соединений хорошо разрешены, и в них отчетливо видны сигналы различных типов протонов. В спектре коричневого альдегида при $\tau=0,48$ — дублет протона альдегидной группы, при $\tau=2,66$ — мультиплет ароматических протонов, при $\tau=2,4$ — дублет $H_{\alpha p}$ -протона и при $\tau=3,48$ — кватер $H_{\beta p}$ -протона. Малейшие нюансы структуры

в спектре проявляются в смещении сигнала даже у, казалось бы, однотипных протонов. Например, в спектре дегидродиизовгенола сигналы протонов метильных групп H_{CH_3} и H_{CH_2} обнаруживаются в виде двух дублетов соответственно при $\tau=9,14$ и $\tau=8,66$.

В отличие от спектров низкомолекулярных модельных соединений спектры препаратов лигнина (рис. IV.16, кривые 3, 4) содержат только неразрешенные полосы сигналов широкого набора протонов, обладающих очень близкими по величине химическими сдвигами. Подобные спектры типичны для высокомолекулярных соединений нерегулярной структуры. Таким образом, спектр ядерного магнитного резонанса лигнина, к сожалению, в значительной мере теряет основное достоинство ЯМР-спектроскопии низкомолекулярных соединений, позволяющей вести подсчет протонов с необходимой однозначностью и высокой степенью точности.

ЯМР-спектроскопия лигнина была поставлена перед необходимостью разработки специальной методики, позволяющей хотя бы приближенно оценивать содержание протонов различной локализации в препаратах лигнина. С этой целью были исследованы спектры 52 модельных соединений [258], что позволило в спектре ЛМР или установить зоны химических сдвигов однотипных протонов [259]. Всего было установлено восемь зон, границы которых показаны на рис. IV.16 и в табл. IV.9.

Таблица IV.9

Области значений химических сдвигов (τ) сигналов протонов ацелированных модельных соединений и препаратов ЛМРАц [261]

Зона химических сдвигов	Тип протонов	Обозначение типа протонов	τ	
			модельных соединений	препарата лигнина
I	Водород карбоксильной и альдегидной групп	H_{CO}	-1,50—0,52	-1,50—2,0
	Водород ароматического кольца	H_a	2,30—3,33	2,0—3,72
II	Водород у C_{α} -атома при двойной связи	$H_{\alpha\beta}$	3,28—3,53	
	Водород у C_{β} -атома при двойной связи	$H_{\beta\gamma}$	3,68—4,14	3,72—4,26
III	Водород ацетоксила в α -положении	$H_{\alpha c}$	3,90—4,06	
IV	Водород у C_{α} -атома фенолкупрановых структур	H_{α}	4,42—4,35	4,26—4,82
V	Водород метоксильных групп	H_{OCH_3}	6,10—6,30	4,82—7,50
	Водород у C_{α} -, C_{β} -, C_{γ} -атомов алифатической цепи	$H_{\alpha, \beta, \gamma}$	5,10—7,28	
VI	Водород фенольного ацетоксила, исключая <i>o</i> -положения к бифенильной связи	H_p	7,71—7,73	7,50—7,81
	Водород фенольного ацетоксила в <i>o</i> -положении к бифенильной связи	H_o	7,87	
VII	Водород ацетоксидов боковой цепи	H	7,91—8,02	7,81—8,42
VIII	Сильно экранированный водород метильных групп	H_{CH_3}	8,09—9,22	8,42—9,62

Для определения относительного содержания в препарате тех или иных групп протонов определяют отношение площади под участком кривой избранной зоны к общей площади, очерченной всей спектральной кривой. В случае ЯМР-спектрофотометров, снабженных интегратором, подобный подсчет осуществляется автоматически и записывается в виде кривой интегрирования.

Значительно более полезен подсчет абсолютного числа протонов в расчете на структурное звено C_6-C_3 или на одну $OSCH_3$ -группу. В этом случае данные ЯМР-спектроскопии должны дополняться результатами химического анализа: определением полуэмпирической формулы среднего структурного звена C_6-C_3 , содержанием метоксильных и ацетильных групп. Может быть использована методика введения внутреннего стандарта, которая позволяет определить цену одного протона⁴. В качестве внутреннего стандарта предложены тринитробензол [260] и пиперазин [261], которые дают одиночный сигнал в зоне I, где лигнин практически не поглощает.

В табл. IV.10 приведены данные о содержании протонов в препаратах ЛМРАц хвойных пород, полученные различными исследователями. Приведенные результаты существенно отличаются друг от друга как при упрощенных подсчетах относительного содержания протонов в процентах, так и в расчете на C_6-C_3 -структурное звено.

Т а б л и ц а IV.10

Содержание группы протонов в препаратах ЛМРАц хвойных пород

Зона химических сдвигов	Тип протонов	Людви́г [259]		Журавлев [262]		Ленц [263]	Июкояма [264, 265]
		в %	на C_6-C_3	в %	на C_6-C_3	на C_6-C_3	в %
II	H_a, H_{ae}	18,6	2,56	18,4	2,66	2,57	17,2
III	H_{be}, H_{ac}	2,8	0,33	2,8	0,42	0,32	1,0
IV	H_c	2,0	0,28	2,0	0,37	0,34	—
V	$H_{OSCH_3}, H_{d,e,f,g}$	45,4	6,37	43,3	6,35	5,81	45,9
VI	H_p	5,9	0,83	7,6	1,10	0,83	3,9
VII	H_0, H	23,5	3,34	25,6	3,70	2,78	20,6
VIII	H_{CH_3}	1,7	0,24	—	—	0,06	—
И т о г о на C_6-C_3 :		—	14,10	—	14,54	12,70	—

Подобный разброс данных, очевидно, обусловлен различием в технике выделения и подготовки к исследованию препаратов, аналитическими ошибками определения химического состава структурного звена C_6-C_3 и, наконец, в основном неидентичностью методики подсчета протонов.

Например, даже в первооснове всех расчетов — определении границ химических сдвигов — нет единообразия. Это убедительно иллюстрируется диаграммой на рис. IV.17.

Таким образом, приходится констатировать, что при современном уровне техники эксперимента в ЯМР-спектроскопии лигнина можно получить только весьма приближенные, полуколичественные данные [259]. Однако если не переоценивать ее возможности в исследованиях лигнина, то в сочетании с другими методами ЯМР-спектроскопия уже сейчас позволяет получить весьма ценные результаты.

Поскольку протоны ароматических ядер дают сигнал в зоне II, значительно удаленный от сплошного поглощения остальных протонов, естественно была попытка в первую очередь использовать ЯМР-спектры для определения соотношения в лигнине конденсированных и неконденсированных структур по количеству ароматических протонов. Впервые такое исследование было выполнено Блендом и Стернхеллом [260], которые нашли в метанол-лигнине эвкалипта 53—67% конденсированных

⁴ Под ценой одного протона мы подразумеваем площадь спектра, приходящуюся на долю одного протона.

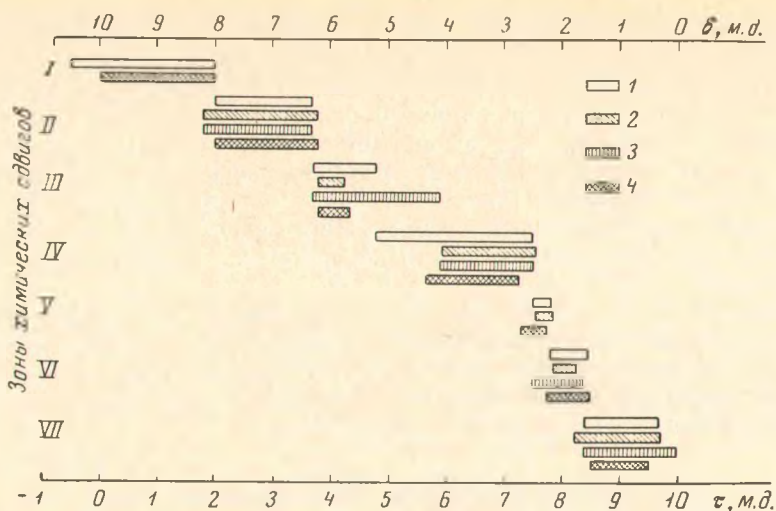


Рис. IV.17. Диаграмма химических сдвигов групп протонов лигнина

1 — данные Людвига [258, 259], 2 — Клемолы [266], 3 — Бленда и Стернхелла [260], Инокямы и сотр. [264, 265]

структур, а в препаратах, выделенных из сосны, ~66%. В ацетилированных образцах метанол-лигнинов было соответственно найдено 42—73 и 42—70%.

Согласно данным Людвига и соавт. [258], в ЛМР ели доля неконденсированных структур составляет 50—60%, а в диоксан-лигнине их количество снижается до 30—40%.

Поскольку в зоне II на поглощение ароматических протонов накладываются сигналы $H_{\alpha\beta}$, в расчетах использовали данные химического анализа, согласно которым в ЛМР ели содержание α, β -двойных связей составляет 0,06/ОСН₃ [171].

Эту величину вычитали из общего количества протонов, найденных в зоне II. В модифицированных лигнинах учесть $H_{\alpha\beta}$ -протоны не представляется возможным, поскольку их вклад в поглощение в зоне II может быть весьма различным, а методами анализа двойных связей химия лигнина не располагает.

Наряду с определением соотношения конденсированных и неконденсированных ароматических ядер, многие исследователи использовали ЯМР-спектры для детального анализа функциональных групп и группировок в различных препаратах лигнина [259, 260, 263, 266].

На основании сигналов ацетоксильных протонов в зонах VI и VII были определены фенольные и спиртовые гидроксилы [259, 260, 263, 266]. Сигнал в зоне IV служил для определения фенилкумарановых структур, а по сигналу в зоне III в сочетании с данными химического анализа оказалось возможным рассчитать содержание бензилспиртовых и бензилэфирных групп. В сильном поле зоны VIII отчетливо выделен пик протонов метильных групп боковой цепи. При достаточно надежном методе определения цены одного протона количество этих групп в лигнине можно установить с высокой точностью.

В химически модифицированных лигнинах предпринималась попытка обнаружить образование метиленовых групп, а также протонов боковых цепей, связанных с фенильными ядрами в процессе конденсации [264].

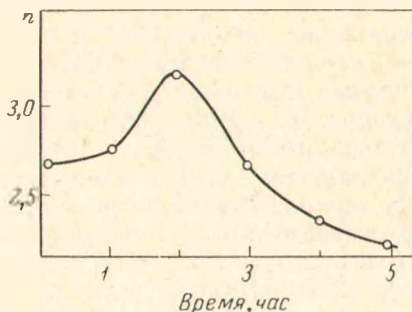
Все эти данные несут полезную информацию, но могут рассматриваться только в сопоставлении с каким-то исходным препаратом и ни в коем случае не должны вызывать иллюзии возможности их использования в качестве абсолютной количественной характеристики лигнина.

В то же время при изучении химических превращений лигнина и динамики процессов ЯМР-спектроскопия дает возможность получить весьма убедительные и достоверные результаты, поскольку метод ЯМР сам по себе обладает высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью. Отклонения в параллельных определениях не превышают 2% [263].

ЯМР-спектры позволили получить интересную информацию при исследовании кислотной конденсации лигнина, они подтвердили параллельное течение реакции элиминирования бензилспиртовых групп и конденсации с участием ароматических ядер [262]. В этой работе исследованы

Рис. IV.18. Динамика изменения содержания ароматических протонов при обработке ЛМР или буферным раствором (рН 1,3) при 70° С

n — число ароматических протонов, приходящихся на одну ОСН₃-группу



ЯМР-спектры препаратов ЛМР или, полученных при обработке последнего буферным раствором (рН 1,3) при температуре 70° С в течение различных промежутков времени.

На рис. IV.18 приведена кривая, иллюстрирующая динамику изменения содержания протонов в зоне II. Если в исходном препарате количество ароматических протонов составляло 2,6/ОСН₃ и в первые 2 час реакции произошло их накопление, то затем, при увеличении продолжительности кислотной обработки, содержание протонов, обнаруживаемых в зоне II, уменьшалось до 2,2/ОСН₃ при 5-часовой обработке.

Подобный характер изменения содержания протонов в зоне II, по мнению авторов, может быть только следствием накопления в препаратах α, β -двойных связей, количество которых затем уменьшается в результате участия во вторичных превращениях макромолекулы лигнина.

Ленц [263] использовал ЯМР-спектроскопию для исследования превращений лигнина в условиях щелочной и сульфатной варки. Полученные данные показали, что при сульфатной варке лигнин претерпевает более глубокую деструкцию, чем при щелочной. Одновременно отмечен рост содержания в препаратах ароматических протонов — примерно на 0,25 на структурное звено С₆—С₃. Этот прирост протонов автор связывал с образованием в лигнине в процессе варки α, β -двойной связи. Автор пытался на основании ЯМР-спектров дать весьма глубокую интерпретацию превращений лигнина в процессе варки, однако его заключения не во всем учитывают реальные возможности ЯМР-спектроскопии лигнина. Иокояма и соавт. [264] также рассматривали изменения структуры лигнина в процессе сульфатной варки, сопоставляя протонное распределение в препаратах ЛМР и сульфатном лигнине сосны. В ЛМР найдено больше водородов гидроксильных групп, в то время как сульфатный лигнин содержал больше фенольных гидроксидов и особенно водородов у С_α-, С_β- и С_γ-атомов углерода боковой цепи, не связанных с атомом кислорода.

Клемола [266] с помощью ЯМР-спектров изучал превращения лигнина березы в процессе парового гидролиза. Были выделены и исследованы диоксан-лигнин, препараты ЛМР, лигнин, образующийся при паровом гидролизе, и его фракции, различающиеся по молекулярному весу.

Анализ протонного распределения привел автора к ряду важных заключений о конденсационных превращениях лигнина березы в этом процессе. Особенно интересно наблюдение, согласно которому основным

центром конденсации служит положение 6 ароматического кольца и при образовании новых С—С-связей важную роль играют C_{β} - и C_{γ} -атомы алифатических цепей. В этой работе данные ЯМР-спектроскопии дополняют результаты обстоятельного химического исследования, и поэтому выводы автора представляются весьма убедительными.

Фукузumi и сотр. [267] выделили из древесины ели уксуснокислотный лигнин, который затем был ацетилирован и методом растворения-осаждения разделен на фракции. Последние при помощи колоночной хроматографии тщательно очищали от низкомолекулярных примесей, после чего полученные препараты подвергли ЯМР-спектральному исследованию.

На основании данных ЯМР-спектроскопии авторы пришли к заключению, что уксуснокислотный лигнин по сравнению с ЛМР содержит больше алифатических гидроксильных групп и значительно меньше ароматических протонов. Кроме того, было обнаружено, что в препаратах отсутствовали бензилспиртовые группы и произошло накопление метильных групп, соседних с карбоилом. Это, по мнению авторов, свидетельствует об образовании в лигнине группировок ванилоилметилкетона.

Как показано выше, наиболее существенные результаты были получены при исследованиях ацетилированных препаратов. Между тем очевидно, что при ацетилировании лигнина претерпевает химические изменения, и, возможно, более глубокие, чем принято полагать.

В связи с этим был предпринят ряд попыток получить ЯМР-спектры немодифицированных препаратов ЛМР, выделенных как из хвойной, так и из лиственной древесины.

В качестве растворителей для немодифицированных лигнинов использовали D_6 -ДМСО [261, 263, 264, 266], D_6 -ацетон [263], D_5 -пиридин [262], дейтерированную трифторуксусную кислоту и хлористый сульфурил [263].

Июкояма и соавт. [265] исследовали влияние D_6 -ДМСО на химический сдвиг протонов и обнаружили, что по сравнению с $DCCl_3$ сигналы различных типов протонов смещаются в более сильное поле примерно на 0,1 м. д. Исключение составляет водород гидроксильных групп, положение которого остается неизменным в обоих растворителях, причем для фенольных и спиртовых групп соответственно обнаруживается сдвиг в зонах $-0,05 \div -1,92$ и $4,45 \div 5,56$ м. д. Ленц [263] также отмечает, что положение химического сдвига зависит от природы растворителя. При этом неожиданно оказалось, что трифторуксусная кислота почти не вызывает подобного эффекта, что, вероятно, связано с ее химическим воздействием на лигнин. Согласно данным Журавлева, в смеси пиридин—дейтерохлороформ (1 : 3) смещения химического сдвига не наблюдается. Этот растворитель обладает несомненными достоинствами по сравнению с другими, поскольку растворы лигнина в нем имеют невысокую вязкость, и, кроме того, при определении границ зон групп протонов могут быть использованы данные по химическим сдвигам, полученные на основании ЯМР-спектров ацетилированных лигнинов в дейтерохлороформе.

На рис. IV.16 (кривая 4) показан ЯМР-спектр немодифицированного препарата ЛМР ели, полученный в растворителе пиридин—дейтерохлороформ. Этот спектр выглядит беднее спектра ацетилированного препарата (кривая 3), поскольку в нем отсутствуют сигналы ацетоксильных групп, а на сигналы гидроксильных групп в зонах III и IV накладывается поглощение C_{α} -, C_{β} - и C_{γ} -протонов. Кроме того, следует отметить, что при работе с неацетилированными препаратами возникают и некоторые дополнительные трудности. В частности, препараты ЛМР очень сильно удерживают гигроскопическую влагу. К тому же положение сигнала гидроксильных групп нестабильно, так как оно зависит от концентрации исследуемого раствора, и поэтому при работе с неацетилированными лигнинами необходимо строго стандартизировать условия сушки препарата и концентрацию растворов.

Для улучшения разрешения ЯМР-спектра немодифицированных препаратов лигнина было предложено осуществлять их запись при повышенной температуре [263]. Было установлено, что в D₆-ДМСО уже при 70° С разрешение заметно улучшается, однако наилучшие результаты получаются при 100—130° С. В этом интервале температур обнаружено хорошее разделение сигналов в зоне V (протоны метоксильных групп и алифатической цепи) и улучшилось разрешение в зоне VII (алифатические и ароматические протоны ацетоксильных групп).

Попытка получить строго количественные результаты с помощью ЯМР-спектров была предпринята Гаьером и Робером [261]. В препарате ЛМР из секвойи авторами было найдено 13,4% ± 1,6% протонов гидроксильных групп, т. е. 1,52 ± 0,17 гидроксильных на звено С₆—С₃.

Перед спектрографированием препараты высушивали в глубоком вакууме (остаточное давление 10⁻⁵ мм рт. ст.) и остаточную влагу определяли с помощью спектрометра для широких линий.

В качестве растворителя использовали D₆-ДМСО. Для того чтобы выделить общий сигнал протонов гидроксильных групп, к раствору препарата в D₆-ДМСО добавляли дейтерированную трифторуксусную кислоту. При этом происходил обмен всех гидроксильных протонов лигнина на дейтерий и обменный сигнал проявлялся в виде одного пика в зоне I при 0,5—0,9 м. д. Для количественного определения протонов, которые были обменены на дейтерий, в раствор в качестве внутреннего стандарта вводили навеску пиперазина, обладающего сигналом также в зоне I, но при 2,0—2,4 м. д.

Данные, полученные авторами работы [261], заметно отличаются от известных в литературе [268—270], однако это, вероятно, обусловлено тем, что исследованный препарат лигнина содержал заметные примеси углеводов, о чем говорит его элементный состав: С 59,63%, Н 5,65% и содержание метоксильных групп 13,99%. В то же время тщательность и физическая строгость выполненной работы вселяют надежду, что метод ЯМР может явиться весьма надежным для количественного определения гидроксильных групп в препаратах лигнина.

Как следует из настоящего обзора, в ЯМР-спектроскопии лигнина сделаны по существу только первые шаги. Ее эффективное использование сопряжено с принципиальными трудностями, обусловленными природой изучаемого объекта. Поэтому первоочередной задачей этого ценного метода исследования следует считать выработку применительно к лигнину физически строгой методики и объективную оценку ее экспериментальных возможностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. I. Goring. Pure Appl. Chem., 5, 233 (1962).
2. O. M. Соколов. Канд. дисс. Рига, Ин-т химии древесины АН ЛатвССР, 1968.
3. A. Rezanowich, W. Q. Yean, D. A. I. Goring. Svensk Papperstidn., 66, 141 (1963).
4. J. Marton, T. Marton. Tappi, 47, 471 (1964).
5. F. E. Brauns. The chemistry of lignin. N. Y., Acad. Press, 1952, p. 188.
6. K. Freudenberg. Holzforschung, 22, 65, 68 (1968).
7. В. Д. Шуберт. Биохимия лигнина. М., «Лесная промышленность», 1968, стр. 16.
8. Н. П. Михайлов, Н. Н. Шорыгина. Сб. «Современные методы исследования в химии лигнина». Архангельск, 1970, стр. 18.
9. S. K. Gross, K. Sarkanen, C. Schuerch. Anal. Chem., 30, 518 (1958).
10. Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., ИЛ, 1962, стр. 94.
11. J. Venko. Tappi, 44, 766 (1961).
12. В. М. Резников, Г. Д. Понуров. Ж. прикл. химии, 36, 1068 (1963).
13. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 81, 252.
14. J. J. Lindberg, H. Tylli, C. Majani. Papperi ja Puu, 46, 521 (1964).

15. P. R. Gupta, D. A. I. Goring. Can. J. Chem., 38, 270 (1960).
16. С. Я. Френкель. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л., «Наука», 1965, стр. 86.
17. N. Gralén. J. Colloid Sci., 1, 453 (1946).
18. А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов. Химия древесины, 7, 31 (1971).
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964, стр. 394.
20. J. L. Gardon, S. G. Mason. Can. J. Chem., 33, 1477, 1491 (1955).
21. J. Moacanin, V. F. Felicetta, W. Halber, J. L. McCarthy. J. Am. Chem. Soc., 77, 3470 (1955).
22. А. Д. Алексеев. Канд. дисс. Рига, Ин-т химии древесины АН ЛатвССР, 1970.
23. У. Иин, А. Резанович, Д. Горинг. Сб. «Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз». М., «Лесная промышленность», 1969, стр. 158.
24. J. J. Lindberg, K. Penttinen, C. Majani. Suomen Kemistilehti, B38, 95 (1965).
25. A. Rezanowich, D. A. I. Goring. J. Colloid Sci., 15, 452 (1960).
26. J. J. Lindberg. Papperi ja Puu, 37, 206 (1955).
27. D. A. I. Goring. Pulp Paper Mag. Can., 58, N 5, 165 (1957).
28. Э. И. Чунка, А. В. Оболенская, В. М. Никитин. Химия древесины, 5, 53 (1970).
29. В. Rassow, H. Gabriel. Cellulosechem., 12, 227, 290, 318 (1931).
30. J. Venko. Tappi, 47, 508 (1964).
31. J. J. Lindberg. Papperi ja Puu, 42, 193 (1960).
32. И. Линдберг. Доклады советско-финского симпозиума, 1968. Л., 1968.
33. С. L. Hess. Tappi, 35, 312 (1952).
34. А. Björkman. Svensk Papperstidn., 59, 477 (1956).
35. А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов. Химия древесины, 4, 49 (1969).
36. Н. Н. Шорыгина. Химия древесины, 1, 7 (1968).
37. Э. И. Чунка, Г. Б. Штрейс, А. В. Оболенская, В. М. Никитин. Химия древесины, 3, 75 (1969).
38. Т. N. Soundararajan, M. Wayman. J. Polymer Sci., C, N 30, 521 (1970).
39. G. Meyerhoff. Naturwiss., 46, 143 (1959).
40. Н. Ф. Сорокина. Канд. дисс. Рига. Ин-т химии древесины АН ЛатвССР, 1968.
41. Н. Н. Шорыгина, Х. Р. Ниязов. Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 2094 (1962).
42. E. J. Jones, Jr. Tappi, 32, 311 (1949).
43. О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов, Э. В. Веселова. Изв. вузов, Лесной ж., № 1, 139 (1966).
44. D. L. Loughborough, A. J. Stamm. J. Phys. Chem., 40, 1113 (1936).
45. А. Д. Алексеев, В. М. Резников, И. В. Сенько. Химия древесины, 3, 91 (1969).
46. А. Д. Алексеев, И. В. Ашина, В. М. Резников, Т. В. Сухая. Общая и прикладная химия, вып. 1. Минск, «Высшая школа», 1969, стр. 226.
47. А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Л. Г. Шваменваль. Химия древесины, 9, 77 (1971).
48. А. Д. Алексеев, Л. Г. Матусевич, В. М. Резников. Химия древесины, 9, 57 (1971).
49. H. G. Arlt, Jr., C. Schuerch. Tappi, 41, 481 (1958).
50. О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов. Изв. вузов, Лесной ж., № 3, 140 (1967).
51. L. R. Lawson, Jr., J. B. Doughty. Chem. Eng. Data Ser., 3, 128 (1958).
52. Б. Д. Богомолов, А. А. Соколова. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. М., Гослесбумиздат, 1962, стр. 50.
53. В. П. Свительский. Канд. дисс. Ленингр. лесотехн. акад., 1967.
54. P. R. Gupta, R. F. Robertson, D. A. I. Goring. Can. J. Chem., 38, 259 (1960).
55. P. R. Gupta, D. A. I. Goring. Can. J. Chem., 38, 248 (1960).
56. О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов, Н. Д. Бабилова. Сб. «Современные методы исследования в химии лигнина». Архангельск, 1970, стр. 22.
57. О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов. Химия древесины, 1, 181 (1968).
58. J. G. McNaughton, W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. Tappi, 50, 548 (1967).
59. E. Nokihara, M. J. Tuttle, V. F. Felicetta, J. L. McCarthy. J. Am. Chem. Soc., 79, 4495 (1957).
60. Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс. Химия лигнина. М., «Лесная промышленность», 1964, стр. 210.
61. F. M. Ernsberger, W. G. France. J. Phys. Colloid Chem., 52, 267 (1948).
62. Я. В. Никитин. Канд. дисс. Ленингр. лесотехн. акад., 1968.
63. P. R. Gupta, J. L. McCarthy. Macromolecules, 1, 236 (1968).
64. Я. В. Никитин, М. Г. Элиашберг. Бум. пром., № 1, 4 (1965).
65. V. F. Felicetta, A. Ahola, J. L. McCarthy. J. Am. Chem. Soc., 78, 1899 (1956).
66. K. Forss, B. Stenlund. Papperi ja Puu, 51, 93 (1969).
67. W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. Tappi, 47, 16 (1964).
68. W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. Svensk Papperstidn., 68, 787 (1965).
69. D. A. I. Goring. Chem. Soc. (London), Spec. Publ., N 23, 115 (1968).
70. W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. J. Appl. Polymer Sci., 14, 1115 (1970).
71. K. Forss. Holzforschung, 22, 66 (1968).
72. К. Н. Экман, J. J. Lindberg. Papperi ja Puu, 48, 241 (1966).
73. J. M. Pepper, P. E. T. Baylis, E. Adler. Can. J. Chem., 37, 1241 (1959).

74. Р. Л. Карповская, В. Л. Левадикова, Н. М. Дорзет, В. М. Резников. Ж. прикл. химии, **37**, 1318 (1964).
75. А. Е. Markham, Q. P. Peniston, J. L. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3599 (1949).
76. D. A. I. Goring, T. Webb, A. H. Sehon. Svensk Papperstidn., **61**, 1010 (1958).
77. Э. И. Чупка, Г. Л. Бурков, А. В. Оболенская, В. М. Никитин. Химия древесины, **3**, 69 (1969).
78. D. A. I. Goring, A. Rezanowich. Can. J. Chem., **36**, 1653 (1958).
79. C. Schuerch. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5061 (1952).
80. E. L. Lovell, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., **63**, 2070 (1941).
81. D. E. Bland, F. M. Gatley. Nature, **173**, 32 (1954).
82. O. Goldschmid. Tappi, **38**, 728 (1955).
83. Р. З. Пен. Канд. дисс. Красноярск, Сибирск. технол. ин-т, 1968.
84. В. П. Ковалев. Сб. «Современные методы исследования в химии лигнина». Архангельск, 1970, стр. 33.
85. W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. Pulp Paper Mag. Can., **65**, T127 (1964).
86. W. Q. Yeap, D. A. I. Goring. Svensk Papperstidn., **71**, 739 (1968).
87. H. Ishikawa. J. Japan Forest. Soc., **35**, 396 (1953).
88. W. Jensen, K.-E. Fremer, K. Forss. Tappi, **45**, 122 (1962).
89. K. Forss, K.-E. Fremer. Papperi ja Puu, **47**, 443 (1965).
90. W. Jensen, B. C. Fogelberg, K. Forss, K.-E. Fremer, M. Johanson. Holzforschung, **20**, 48 (1966).
91. E. Adler, B. Wesslén. Acta Chem. Scand., **18**, 1314 (1964).
92. Э. И. Чупка, А. В. Оболенская, В. М. Никитин, В. Г. Алдошин. Химия древесины, **6**, 95 (1970).
93. K. Forss, K.-E. Fremer. Tappi, **47**, 485 (1964).
94. K. Lundquist. Acta Chem. Scand., **18**, 1316 (1964).
95. B. Gelotte. J. Chromatogr., **3**, 330 (1960).
96. Sephadex 2. Theory and Experimental Technics. Pharmacia, Uppsala, 1964.
97. W. Brown, S. I. Falkehag, E. B. Cowling. Nature, **214**, 410 (1967).
98. W. Brown, E. B. Cowling, S. I. Falkehag. Svensk Papperstidn., **71**, 811 (1968).
99. B. Stenlund. Papperi ja Puu, **52**, 55, 121, 197, 333, 671 (1970).
100. A. N. James, E. Pickard, P. G. Shotton. J. Chromatogr., **32**, 64 (1968).
101. Я. Г. Милешкевич, В. М. Резников. Тезисы докладов 5-й Всес. конф. по химии лигнина. Рига, «Зинатне», 1971, стр. 36.
102. А. Д. Алексеев, Т. Сдыков, Н. Н. Шорыгина, В. М. Резникова. Химия природн. соед., № 6, 820 (1971).
103. Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Н. Д. Бабинова, Г. Г. Кочергина. Тезисы докладов 5-й Всес. конф. по химии лигнина. Рига, «Зинатне», 1971, стр. 26.
104. А. Д. Алексеев, В. М. Резников. Сб. «Современные методы исследования в химии лигнина». Архангельск, 1970, стр. 37.
105. Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Г. Г. Кочергина, И. И. Рудакова. Там же, стр. 41.
106. B. C. Fogelberg, K. Forss, S. Fugleberg. Papperi ja Puu, **50**, 377 (1968).
107. Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Л. С. Чудинова, Г. И. Попова. Сб. «Современные методы исследования в химии лигнина». Архангельск, 1970, стр. 134.
108. Э. И. Чупка, А. В. Оболенская, В. М. Никитин. Химия древесины, **6**, 103 (1970).
109. R. O. Herzog, A. Hillmer. Ber., **60B**, 365 (1927).
110. R. O. Herzog, A. Hillmer. Z. Physiol. Chem., **168**, 117 (1927).
111. R. O. Herzog, A. Hillmer. Ber. **62B**, 1600 (1929).
112. R. O. Herzog, A. Hillmer. Ber. **64B**, 1288 (1931).
113. R. O. Herzog, A. Hillmer. Papierfabr., **30**, 205 (1932).
114. A. Hillmer. Ber., **66B**, 1600 (1933).
115. A. Hillmer, E. Hellriegel. Ber., **62B**, 725 (1929).
116. A. Hillmer, E. Paersch. Z. Phys. Chem., **A161**, 46, 58 (1932).
117. A. Hillmer, P. Schorning. Z. Phys. Chem., **A167**, 407 (1933).
118. A. Hillmer, P. Schorning. Z. Phys. Chem., **A168**, 81 (1934).
119. E. Hägglund, F. W. Klingstedt. Svensk Kem. Tidskr., **41**, 185 (1929).
120. E. Hägglund, F. W. Klingstedt. Z. Phys. Chem., **A152**, 295 (1931).
121. A. J. Stamm, J. Semb, E. E. Harris. J. Phys. Chem., **36**, 1574 (1932).
122. W. Goslawski, L. Marchlewski. Bull. intern. acad. polon. sci., **A**, 1934, 261.
123. B. Rasso, P. Neumann. Wochenbl. Papierfabr., **66**, 25 (1935).
124. И. М. Орлова, Н. И. Никитин. Ж. прикл. химии, **12**, 76 (1939).
125. S. Oguri, M. Takei. Waseda Appl. Chem. Soc. Bull., **14**, 37 (1937); цит. по: F. E. Brauns. The chemistry of lignin. N. Y., Acad. Press, 1952, p. 224.
126. B. Rasso, K. Wagner. Wochenbl. Papierfabr., **63**, 103, 243, 303, 342 (1932); цит. по: F. E. Brauns. The chemistry of lignin. N. Y., Acad. Press, 1952, p. 223.
127. R. E. Glading. Paper Trade J., **111**, N 23, 32 (1940).
128. R. F. Patterson, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., **65**, 1862 1869 (1943).
129. P. W. Lange. Svensk Papperstidn., **47**, 262 (1944).
130. W. J. Schubert, F. F. Nord. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3835, 5337 (1950).
131. S. F. Kudzin, F. F. Nord. J. Am. Chem. Soc., **73**, 690 (1951).
132. S. F. Kudzin, F. F. Nord. Там же, стр. 4619.

133. *G. de Stevens, F. F. Nord.* Там же, стр. 4622.
134. *G. de Stevens, F. F. Nord.* J. Am. Chem. Soc., 75, 305 (1953).
135. *G. Aulin-Erdtman.* Tappi, 32, 160 (1949).
136. *G. Aulin-Erdtman.* Svensk Papperstidn., 47, 91 (1944).
137. *G. Aulin-Erdtman.* Svensk Papperstidn., 55, 745 (1952).
138. *G. Aulin-Erdtman.* Svensk Papperstidn., 56, 91 (1953).
139. *G. Aulin-Erdtman.* Там же, стр. 287.
140. *G. Aulin-Erdtman.* Svensk Papperstidn., 57, 745 (1954).
141. *G. Aulin-Erdtman, L. Högbon.* Svensk Papperstidn., 60, 671 (1957).
142. *G. Aulin-Erdtman, L. Högbon.* Svensk Papperstidn., 61, 187 (1958).
143. *G. Aulin-Erdtman, R. Sandén.* Acta Chem. Scand., 17, 1991 (1963).
144. *G. Aulin-Erdtman, R. Sandén.* Acta Chem. Scand., 22, 1187 (1968).
145. *J. Polčín, W. H. Rapson.* Pulp Paper Mag. Can., 70, T755 (1969).
146. *В. М. Резников, Г. В. Сви́дери́к, В. Л. Лесди́кова, Г. Д. Пону́ров.* Ж. прикл. химии, 36, 1314 (1963).
147. *L. Doub, J. M. Vandenberg.* J. Am. Chem. Soc., 69, 2714 (1947).
148. *H. H. Jaffé, M. Orchin.* Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. N. Y.—London, J. Wiley, 1962, p. 242.
149. *K. S. Dodgson, B. Spencer.* Biochem. J., 53, 444 (1953).
150. *C. Zioudrou, J. S. Fruton.* J. Am. Chem. Soc., 79, 5951 (1957).
151. *H. W. Lemon.* J. Am. Chem. Soc., 69, 2998 (1947).
152. *S. Nagakura, J. Tanaka.* J. Chem. Phys., 22, 236 (1954).
153. *S. Nagakura.* J. Chem. Phys., 23, 1441 (1955).
154. *J. M. Harkin.* Advan. Chem. Ser., 59, 65 (1966).
155. *C. Steelink.* Там же, стр. 51.
156. *G. Aulin-Erdtman.* Chem. Ind. (London), 1955, 581.
157. *G. Aulin-Erdtman.* Svensk Kem. Tidskr., 70, 145 (1958).
158. *П. А. Валяшко, М. В. Болтина.* ЖРФХО, 46, 1741 (1914).
159. *O. Goldschmid.* Anal. Chem., 26, 1421 (1954).
160. *K. Freudenberg, K. Dall.* Naturwiss., 42, 606 (1955).
161. *Б. Д. Богомолов, Г. Б. Штрейс, Е. Д. Гельфанд.* Изв. вузов, Лесной ж., № 3, 129 (1965).
162. *В. М. Резников, Т. В. Сухая.* Химия древесины, 1, 223 (1968).
163. *E. Adler, S. Harnestam, I. Walldén.* Svensk Papperstidn., 61, 641 (1958).
164. *H. Mikawa, K. Sato, C. Takasaki, K. Ebisawa.* Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 245 (1956).
165. *Г. Б. Штрейс, В. М. Никитин.* Ж. прикл. химии, 40, 1814 (1967).
166. *Г. Б. Штрейс, В. М. Никитин.* Изв. вузов, Лесной ж., № 4, 116 (1968).
167. *J. Marton.* Tappi, 47, 713 (1964).
168. *J. Marton, T. Marton, S. I. Falkehaug, E. Adler.* Advan. Chem. Ser., 59, 125 (1966).
169. *S. I. Falkehaug, J. Marton, E. Adler.* Там же, стр. 75.
170. *E. Adler, J. Marton.* Acta Chem. Scand., 13, 75 (1959).
171. *J. Marton, E. Adler.* Acta Chem. Scand., 15, 370 (1961).
172. *E. Adler, K. Lundquist.* Acta Chem. Scand., 17, 13 (1963).
173. *Е. Адлер.* Сб. «Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз». М., «Лесная промышленность», 1969, стр. 36.
174. *E. J. Jones.* J. Am. Chem. Soc., 70, 1984 (1948).
175. *E. J. Jones.* Tappi, 32, 167 (1949).
176. *K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger, R. Kraft.* Chem. Ber., 83, 533 (1950).
177. *H. L. Hergert, E. F. Kurth.* J. Am. Chem. Soc., 75, 1622 (1953).
178. *H. L. Hergert.* J. Org. Chem., 25, 405 (1960).
179. *K. H. Ekman, J. J. Lindberg.* Papperi ja Puu, 42, 21 (1960).
180. *J. J. Lindberg.* Papperi ja Puu, 43, 672 (1961).
181. *E. Adler, J. Gierer.* Acta Chem. Scand., 9, 84 (1955).
182. *F. F. Nord, W. J. Schubert.* Tappi, 40, 285 (1957).
183. *K. H. Ekman.* Finska Kemist. Medd., 66, 115 (1957).
184. *I. A. Pearl, L. R. Busche.* Tappi, 43, 970 (1960).
185. *R. A. Durie, B. M. Lynch, S. Sternhell.* Austral. J. Chem., 13, 156 (1960).
186. *J. D. Brooks, R. A. Durie, B. M. Lynch, S. Sternhell.* Austral. J. Chem., 13, 179 (1960).
187. *S. Kolboe, Ø. Ellefsen.* Tappi, 45, 163 (1962).
188. *H. I. Bolker, N. G. Somerville.* Pulp Paper Mag. Can., 64, T187 (1963).
189. *J. M. Pepper, M. Siddiqueullah.* Can. J. Chem., 39, 1454 (1961).
190. *В. М. Резников, Г. Д. Пону́ров, Л. С. Соловьёв.* Ж. прикл. химии, 36, 1557 (1963).
191. *D. F. Arseneau, J. M. Pepper.* Pulp Paper Mag. Can., 66, T415 (1965).
192. *C. Simionescu, I. Anton.* Das Papier, 19, 150 (1965).
193. *Б. А. Янковский.* Химия древесины, 1, 147 (1968).
194. *T. Enkvist, C. Majani, H. Tylli.* Acta Polytechn. Scand., Chem. Metallurgy Ser., N 53 (1966).
195. *И. Кавамура, Т. Хи́гуши.* Сб. «Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз». М., «Лесная промышленность», 1969, стр. 196.
196. *K. V. Sarkanen, H.-M. Chang, B. Ericsson.* Tappi, 50, 572 (1967).
197. *A. J. Michell.* Austral. J. Chem., 19, 2285 (1966).

198. *И. М. Скурихин*. Химия природн. соед., № 3, 208 (1967).
199. *Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн*. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии в химии». М., «Наука», 1966, стр. 137.
200. *Д. Д. Маусаия, Г. П. Григорьев*. Труды Ленингр. технол. ин-та целл.-бум. пром., вып. 21, 168 (1968).
201. *Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн*. Ж. физ. химии, 39, 1768 (1965).
202. *К. V. Sarkanen, H.-M. Chang, G. G. Allan*. Tappi, 50, 587 (1967).
203. *А. Н. Завьялов, Ю. В. Глазковский, С. С. Фролов*. Химия древесины, 1, 271 (1968).
204. *Л. Беллами*. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, стр. 250.
205. *К. Наканиси*. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965, стр. 42, 54.
206. *Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн*. Изв. вузов, Лесной ж., № 1, 131 (1968).
207. *Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн*. Изв. вузов, Лесной ж., № 4, 167 (1968).
208. *Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземс*. Химия древесины, 1, 87 (1968).
209. *В. Б. Карклинъ, П. П. Эринъш*. Химия древесины, 7, 83 (1971).
210. *Л. П. Гольман, Л. Г. Матусевич, В. М. Резников*. Химия древесины, 9, 93 (1971).
211. *Г. М. Тельшева, В. Н. Сергеева*. Химия древесины, 3, 105 (1969).
212. *Е. Ф. Головина, З. В. Пушкарева, Е. П. Дариенко*. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии в химии». М., «Наука», 1966, стр. 134.
213. *Л. А. Першина, А. И. Галочкин, Г. Г. Лыжина*. Химия древесины, 1, 325 (1968).
214. *А. А. Соколова, Л. А. Семакова*. Химия древесины, 1, 335, (1968).
215. *Р. Збинден*. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., «Мир», 1966.
216. *А. Эллиот*. Сб. «Успехи спектроскопии». М., ИЛ, 1963, стр. 269.
217. *Л. П. Гольман, В. М. Резников*. Тезисы докладов 5-й Всес. конф. по химии лигнина. Рига, «Зинатне», 1971, стр. 25.
218. *В. М. Никитин, Г. Л. Бурков, В. М. Скачков*. Изв. вузов, Лесной ж., № 1, 121 (1968).
219. *В. М. Никитин, Г. Л. Бурков, Я. В. Никитин, В. М. Скачков*. Химия древесины, 4, 43 (1969).
220. *Н. Hatakeyama, J. Nakano, A. Hatanano, N. Migita*. Tappi, 52, 1724 (1969).
221. *W. Hofman, T. Ostrowski, T. Urbanski, M. Witanowski*. Chem. and Ind., N 4, 95 (1960).
222. *T. Urbanski, W. Hofman, T. Ostrowski, M. Witanowski*. Bull. Acad. Polon. sci., Sér. sci., Chim., géol. et géograph., 7, 861 (1959).
223. *Г. Э. Домбург, В. Н. Сергеева*. Химия древесины, 1, 267 (1968).
224. *Л. С. Глазырина, Н. М. Волошинская, Б. К. Красноселов, А. В. Котельников*. Труды Уральск. лесотехн. ин-та, вып. 19, 166 (1966).
225. *Н. Р. Naveau*. Can. J. Chem., 46, 1893 (1968).
226. *I. Kawamura, D. E. Bland*. Holzfor-schung, 21, 65 (1967).
227. *Р. Г. Жбанков, Н. И. Гарбуз, Ф. Ф. Дербенцев, В. П. Кроткевич*. Ж. прикл. спектроскопии, 4, 442 (1966).
228. *В. Б. Карклинъ, П. П. Эринъш, В. А. Цините, А. К. Шенфельде*. Химия древесины, 7, 107 (1971).
229. *J. Marton, H. E. Sparks*. Tappi, 50, 363 (1967).
230. *D. A. Ramsay*. J. Am. Chem. Soc., 74, 72 (1952).
231. *R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, K. Dobriner*. Там же, стр. 80.
232. *L. P. Clermont*. Tappi, 53, 52 (1970).
233. *E. P. Swan*. Pulp Paper Mag. Can., 67, T456 (1966).
234. *К. J. Harrington, H. G. Higgins, A. J. Michell*. Holzfor-schung, 18, 108 (1964).
235. *Н. И. Лазаренко, С. Б. Лебедь, К. А. Мельников, Л. В. Панасюк, В. Г. Панасюк*. Ж. прикл. химии, 42, 2327 (1969).
236. *В. М. Никитин*. Докл. АН СССР, 160, 359 (1965).
237. *A. J. Michell, A. J. Watson, H. G. Higgins*. Tappi, 48, 520 (1965).
238. *Г. М. Тельшева, А. И. Калнинъш, В. Н. Сергеева*. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 6, 745 (1966).
239. *Е. Ф. Головина, З. В. Пушкарева*. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 10, 93 (1967).
240. *В. М. Резников, Г. Д. Понуров*. Ж. прикл. химии, 39, 381 (1966).
241. *E. Adler, H.-D. Becker, T. Ishihara, A. Stamvik*. Holzfor-schung, 20, 3 (1966).
242. *J. Polcin*. Holzfor-schung, 20, 121 (1966).
243. *J. Gierer, B. Lenz*. Svensk Papperstidn., 68, 334 (1965).
244. *В. И. Рыбых, М. Я. Зарубин*. Изв. вузов, Лесной ж., № 1, 145 (1968).
245. *В. А. Круиульков, В. Т. Каплин*. Гидрохим. материалы, 48, 129 (1968).
246. *A. Klemola*. Suomen Kemistilehti, A41, 166 (1968).
247. *A. Klemola*. Suomen Kemistilehti, B41, 152 (1968).
248. *К. V. Sarkanen, H.-M. Chang, G. G. Allan*. Tappi, 50, 583 (1967).
249. *M. R. Azhar, M. Wayman*. Pulp Paper Mag. Can., 71, T81 (1970).
250. *M. Dandárová-Vašátková, J. Polcin, B. Košíková, D. Joniak*. Holzfor-schung, 23, 127 (1969).
251. *А. А. Соколова*. Химия древесины, 1, 63 (1968).

252. Д. Д. Маусаия, Г. П. Григорьев. Ж. прикл. химии, 41, 679 (1968).
253. О. П. Грушников, П. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, серия хим., № 8, 1774 (1967); № 12, 2786 (1968).
254. В. М. Резников, Н. Ф. Сорокина. Ж. прикл. химии, 41, 176 (1968).
255. Г. Э. Домбург, В. Н. Сергеева. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 5, 624 (1967).
256. С. П. Ludwig. Ph. D. Thesis. University of Washington, 1961.
257. D. E. Bland, S. Sternhell. Nature, 196, 985 (1962).
258. С. Н. Ludwig, В. J. Nist, J. L. McCarthy. J. Am. Chem. Soc., 86, 1186 (1964).
259. С. Н. Ludwig, В. J. Nist, J. L. McCarthy. Там же, стр. 1196.
260. D. E. Bland, S. Sternhell. Austral. J. Chem., 18, 401 (1965).
261. D. Gagnaire, D. Robert. Bull. Soc. chim. France, 1968, 781.
262. А. Г. Журавлев, Ю. В. Глазков, И. В. Сенько, В. М. Резников. Тезисы докладов 5-й Всес. конф. по химии лигнина. Рига, «Зинатне», 1971, стр. 22.
263. В. L. Lenz. Tappi, 51, 511 (1968).
264. S. Yokoyama, T. Okamoto, T. Ishii, G. Takeya. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 72, 353 (1969).
265. S. Yokoyama, T. Ishii, G. Takeya, A. Sakakibara. Там же, стр. 346.
266. А. Klemola. Suomen Kemistilehti, B41, 99 (1968).
267. T. Fukuzumi, S. Sakuma, H. Takahashi, K. Tomita, K. Fujihara, Y. Isome, T. Shibamoto. Holzforschung, 20, 51 (1966).
268. А. Björkman, В. Person. Svensk Papperstidn., 60, 158 (1957).
269. E. Adler. Ind. Eng. Chem., 49, 1377 (1957).
270. K. Freudenberg, J. M. Harkin. Holzforschung, 18, 166 (1964).