

ЛИГНИН

М. И. Чудаков

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	184
II. Пути биохимического синтеза лигнина в растительной клетке	184
III. Получение искусственного лигнина энзиматическим дегидрированием кониферилового спирта	187
IV. Изолирование лигнина и лигнино-углеводные связи	193
V. Аналитические данные	196
VI. Структура лигнина	197
VII. Реакционноспособные группы лигнина и типы связей между мономерами	204

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры природного лигнина, условий его образования и формирования в растительной клетке, а также изыскание путей использования громадного количества лигниновых отходов современной бумажной и гидролизной промышленности является задачей большой научной и народно-хозяйственной важности.

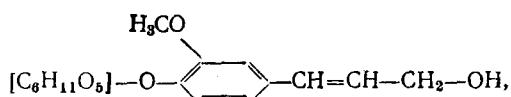
Лигнин составляет $\sim 30\%$ растительных ресурсов, ежегодно возобновляемых в огромных масштабах на земле. Лигнин наиболее важный природный полимер, имеющий ароматическую природу и, таким образом, являющийся потенциальным и богатым источником фенольных продуктов, широко используемых в современной технологии органического синтеза.

За последние десять лет выполнены обширные исследования по химии и биогенезису лигнина, позволившие во многом понять и разъяснить строение этого интересного природного полимера.

II. ПУТИ БИОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛИГНИНА В РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКЕ

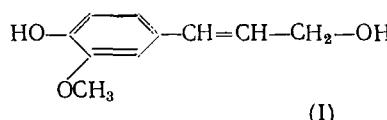
Изучение процесса эволюции растений показывает, что лигнин выполняет для них защитные функции, так как одревеснение начинается у растений в связи с переходом к наземному образу жизни. Ботаники считают, что впервые лигнин появился у *Pteridophyta*. Лигнин отсутствует в водорослях, мхах, нет его и в сфагновом мхе. В небольших количествах он содержится в хвоющих и явно обнаруживается в папоротниках¹.

Процесс одревеснения и образования лигнина в растительной клетке необходимо рассматривать как часть нормального метаболизма. Манская¹ показала, что камбимальная ткань и древесина нового годичного слоя сосны содержат β -глюкозидазу и окислительные ферменты — пероксидазу и полифенолоксидазу. Глюкозид кониферин:

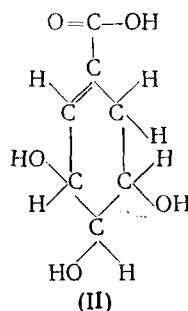


найденный в камбиальном слое хвойных, служит субстратом для окисли-
тельных ферментов. Под действием β -глюкозидазы он расщепляется на
глюкозу и конифериловый спирт, последний, окисляясь и восстановли-
ваясь, может служить промежуточным звеном в цепи реакций, сопро-
вождающих дыхание клеток. При отмирании живых клеток в процессе
одревеснения, окислительные процессы начинают преобладать над вос-
становительными и продукты окисления отлагаются в виде лигнина.
Таким образом, по гипотезе Манской, образование лигнина непосред-
ственно связано с нарушением работы дыхательного аппарата в расти-
тельный клетках. Когда клеточная стенка, и, в частности, область сре-
динной пластиинки, где находится главное количество лигнина, одревес-
неет, прекращается жизнь клетки и деятельность ферментов.

Пути биохимического синтеза лигнина в растениях были подробно
исследованы за последние годы рядом авторов²⁻⁶. Плодотворным ока-
зался метод сравнения принципов синтеза аминокислот бактериями и
лигнинных мономеров растительной клеткой. Как известно, многие ами-
нокислоты белковых мономеров содержат бензольные кольца, например,
фенилаланин и тирозин. Имеющийся ныне экспериментальный материал
показывает, что конифериловый спирт (I) (или его глюкозид конифе-
рин) образуется в растении, по-видимому, такими же промежуточными
этапами, какие имеют место при биосинтезе в микроорганизмах фенил-
аланина или тирозина:

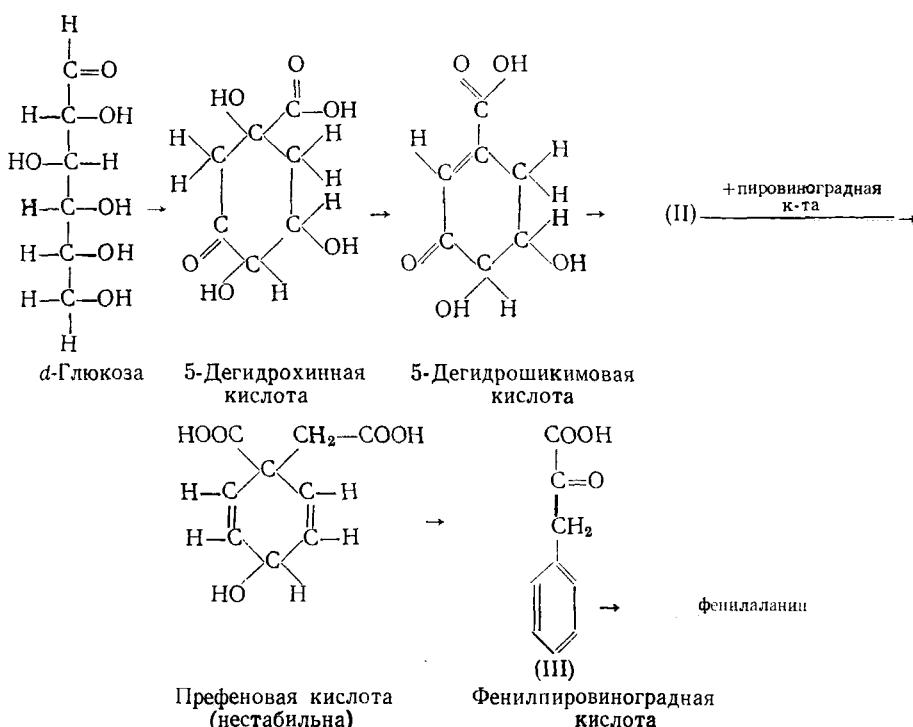


Длительное изучение метаболизма некоторых мутантов *Aerobacter aerogenes* и *Escherichia coli* с участием радиоактивных меченых исход-
ных продуктов привело к выявлению путей биосинтеза ароматических
и, в частности, фенилпропановых соединений, к которым относится фе-
нилаланин и тирозин и мономер лигнина — конифериловый спирт^{7, 8}.
Было показано, что исходя из глюкозы бактерии синтезируют аромати-
ческие аминокислоты, проходя ряд ступеней. Вначале организм превра-
щает линейную молекулу глюкозы через промежуточные этапы в цикли-
ческое соединение — шикимовую кислоту (II), вещество, широко рас-
пространенное в растительном мире⁹:



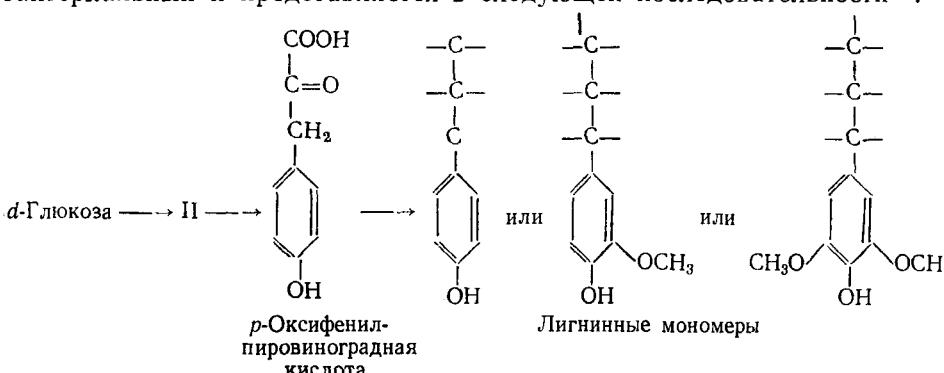
Последняя, после ряда превращений, переходит в ароматическое
соединение оксифенилпироноградную кислоту¹⁰ и далее в ароматиче-
ский предшественник белков.

Схематически процесс биосинтеза ароматических веществ бактериями
можно представить следующими этапами¹¹:

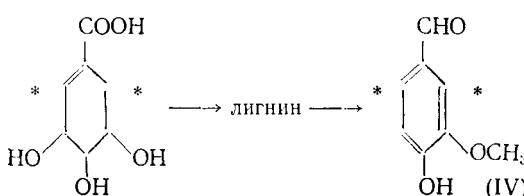


Как видно из схемы, линейная молекула глюкозы (основной продукт фотосинтеза) превращается в циклическое соединение — 5-дегидрохинную кислоту¹², затем в 5-дегидрошикимовую кислоту¹³ и шикимовую. Последняя может конденсироваться с пировиноградной кислотой в нестабильную префеновую кислоту¹⁴, которая при отщеплении CO_2 и H_2O переходит в III. Трансаминированием последней может быть образован фенилаланин¹⁵.

Синтез ароматических мономеров лигнина растениями напоминает бактериальный и представляется в следующей последовательности¹¹:



Доказательства возможности осуществления такой ступенчатой ароматизации шикимовой кислоты были приведены в работах американских биохимиков^{16, 17, 18}. Меченую в позиции 2,6 шикимовую кислоту искусственно вводили через листья в растущий сахарный тростник. После шести дней такого питания растение срезали, выделяли лигнин и из него обычными методами получали ванилин (IV). Было показано¹⁸, что циклогексеновое кольцо шикимовой кислоты переходит непосредственно в ароматическое ядро лигнина, причем меченный радиоактивный углерод (C^{14}) занимает в молекуле ванилина позиции 2,6:



Согласно исследованиям Брауна и Нэйша¹⁹, в качестве предшественей при образовании лигнина можно рассматривать также фенилаланин, коричную кислоту и особенно 4-окси-3-метоксикоричную (феруловую) кислоту, обнаруженную хроматографически в водных экстрактах соломы и пшеницы²⁰.

Для подтверждения указанных предположений, Фрейденберг²¹ осуществил введение радиоактивно меченой феруловой кислоты или фенилаланина в древесину молодой елки. Обработкой спиртом в присутствии соляной кислоты (этанолизом) радиоактивной зоны одревесневших ветвей были получены структурные элементы лигнина. После введения радиоактивно меченого фенилаланина удалось выделить из еловой древесины не только активный лигнин, но и активный кониферин²². Эти результаты показывают, что растения располагают всеми энзимами, которые необходимы для перевода ароматической аминокислоты в замещенный в ядре карбинол. Процесс гидроксилирования ядра, частичное метилирование фенольного гидроксила, параллельно с восстановлением конечной карбоксильной группы протекает, по-видимому, одновременно с ароматизацией и катализируется энзимами типа фенолазы^{23, 24} или метилтрансферазы²⁵. Следует отметить, что последовательность протекания реакций гидроксилирования, метилирования и восстановления до сих пор еще экспериментально не подтверждена.

При использовании *l*-кониферина, полученного из *l*-глюкозы и радиоактивного кониферилового спирта — радиоактивный лигнин не получался²⁶, что возможно объясняется отсутствием в растительной ткани фермента *l*-глюкозидазы.

Наличие клеточносвязанной β -глюкозидазы было показано Фрейденбергом при использовании синтетического глюкозида — индикана. Индикан расщепляется β -глюкозидазой, имеющейся в древесной ткани, на глюкозу и индоксил. Последний при действии воздуха окисляется до индиго. При нанесении индикана на срез древесины обнаруживалось синее окрашивание от индиго²⁷.

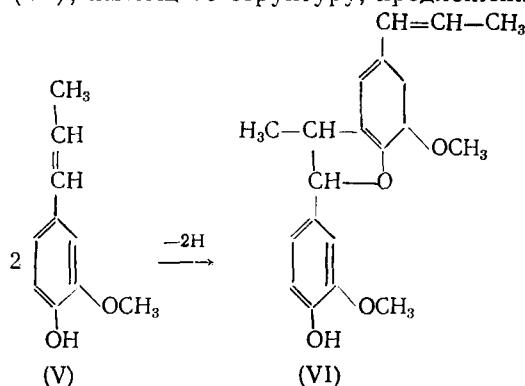
По Фрейденбергу, конифериловый спирт — аглюкон кониферина — происходит из кислоты, имеющей группировку C_6-C_3 , предшественниками которой являются шикимовая и префеновая кислоты. В период вегетации ткань камбия и соседних клеток содержит большое количество глюкозида кониферина²⁸. Он диффундирует в новообразованные клетки, где под действием β -глюкозидазы гидролизуется до глюкозы и кониферилового спирта. Последний, приходя в контакт с лакказой и пероксидазой, трансформируется в лигнин²⁷.

Таким образом, в образовании лигнина участвуют обе энзиматические системы, наличие которых при помощи цветных реакций можно обнаружить в зоне одревеснения^{29, 30}.

III. ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ЛИГНИНА ЭНЗИМАТИЧЕСКИМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА

Изучение направлений биохимического синтеза лигнина в растениях *in vivo* шло параллельно с интенсивными исследованиями промежуточных продуктов, образующихся при энзиматическом окислении кониферилового спирта *in vitro*. Генетическое родство кониферина и лигнина было предположено впервые Тиманом еще в 1875 г.³¹. В дальнейшем эту идею плодотворно использовал Класон³².

На возможность получения продукта, близкого по своим свойствам лигнину, энзиматическим окислением ароматических мономеров указал Эрдтман³³. Он установил, что вещество, полученное Кузиным в 1908 г.³⁴ окислением изоэвгенола (V) грибными оксидазами, было производным фенилкумарана (VI), имеющего структуру, предложенную для лигнина:

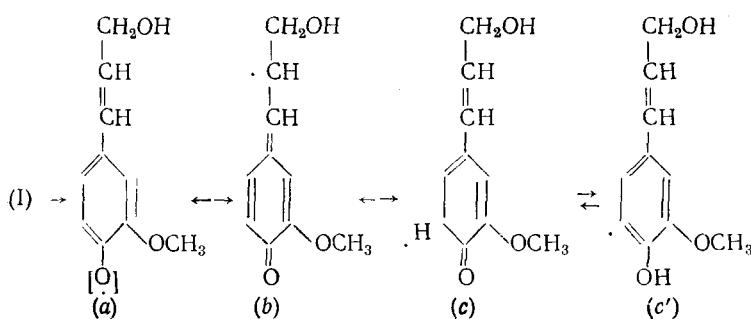


Изучение этой окислительной энзиматической реакции выявило принцип образования лигнина, который по предложению Эрдтмана³³ стали рассматривать как продукт дегидрогенизации гвяцилпропановых производных с окисленной боковой цепочкой.

В течение последних 8—10 лет Фрейденберг с сотрудниками изучал возможность получения лигнина *in vitro*. При пропускании воздуха через разбавленный водный раствор кониферилового спирта (менее 0,5%) в присутствии грибной лакказы при 20° и pH 5,5—6,5 образуется коричневато-серый осадок. При этом расходуется до 80—90% кониферилового спирта. Вместо лакказы грибов может быть применена лакказа камбия, пероксидаза хрена и разбавленные растворы перекиси водорода³⁵. Время, необходимое для образования лигнина, колеблется от нескольких минут до многих часов в зависимости от концентрации энзимов. Из осадка часть низко-молекулярных продуктов может быть экстрагирована бутанолом, а остаток («дегидрополимеризат», «ДНР») представляет собой биосинтетический лигнин, образовавшийся при энзиматической дегидрогенизации кониферилового спирта.

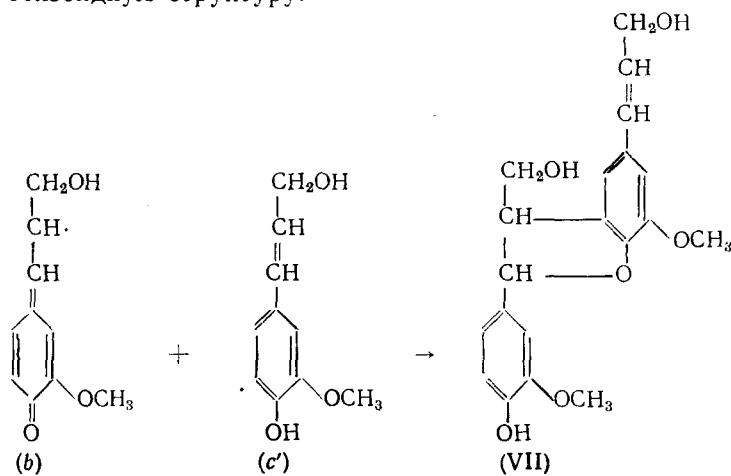
На основании физических и химических исследований биосинтетических и природных препаратов лигнина было высказано предположение о достаточной близости их главных свойств^{36—40}. Исследования с меченым конифериловым спиртом *in vitro* и *in vivo* подтвердили, что конифериловый спирт утилизируется в биосинтезе лигнина^{20, 41—43}. Наиболее важным результатом работ школы Фрейденberга следует считать получение димерных продуктов при энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта *in vitro* и обнаружение их хроматографически в камбимальном соке⁴⁴. Изучение структуры димерных продуктов дает возможность судить о характере связей между фенилпропановыми мономерами в лигнине. Необходимо, однако, подчеркнуть, что нельзя полностью переносить заключения, выведенные из опытов в колбе на процессы, идущие в живой клетке⁴⁵. Пока еще «ни одно природное соединение не было установлено структурно по его биосинтезу, и вряд ли это вообще будет осуществлено, в особенности для столь сложной группы плохо определяемых соединений, как лигнини»⁴⁵.

При энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта и образовании лигнина ДНР участвует система «оксидаз» (главным образом лакказа)^{46—48}. По Фрейденбергу⁴⁹, образование лигнина в еловой древесине начинается с дегидрогенизации кониферилового спирта, причем образующийся радикал (*a*) может быть представлен в нескольких мезомерных и таутомерных формах (*b*), (*c*), (*c'*):

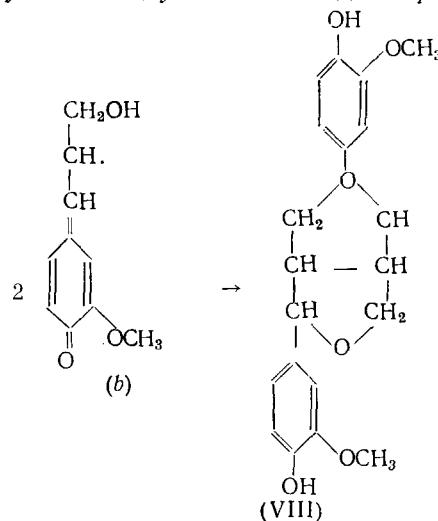


В результате спонтанной димеризации эти мезомерные радикалы стабилизируются, образуя димерные промежуточные продукты — вторичные структурные звенья лигнина. Четыре из них, структура которых окончательно разъяснена, образуют примерно 80% всех этих продуктов. Удалось изолировать следующие промежуточные продукты^{26, 29, 49-51}.

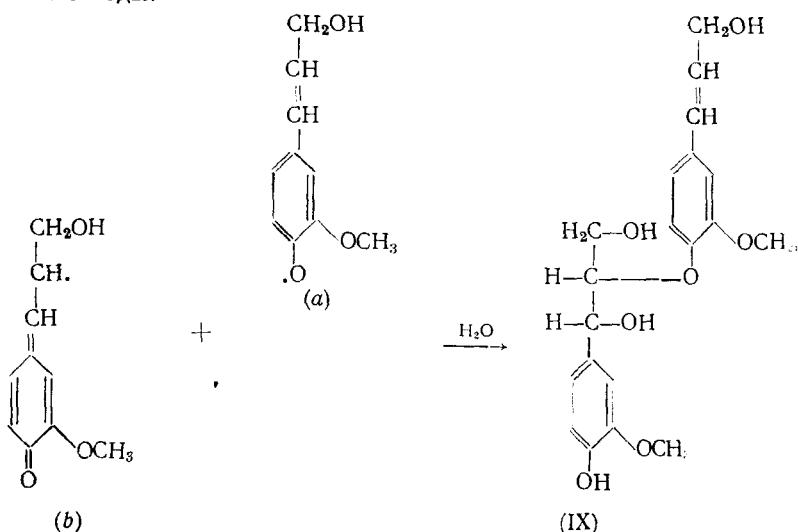
А. Дегидроконифериловый спирт (VII) — примерно, 20% от исходного кониферилового спирта. Образование его может быть разъяснено реакцией конденсации таутомерного радикала (*c'*) с хинонметидом типа (*b*); при этом фенольные гидроксильные группы замыкаются в цикл, образуя бензоидную структуру:



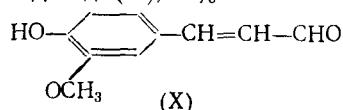
Б. *dl*-Пинорезиноль (VIII) — 20% от исходного кониферилового спирта. Он образуется из двух хинонметидных радикалов (*b*):



В. Гвайцилглицериновый- β -конифериловый эфир (IX) — 30 % и более от исходного кониферилового спирта. Образуется из (b) и (a) с последующим присоединением воды:



Г. Конифериловый альдегид (X), 1 %

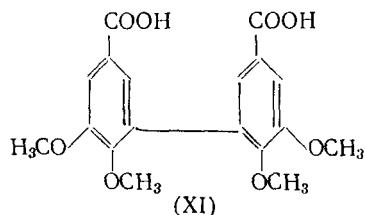


Д. Альдегид дегидрокониферилового спирта, 4 %;

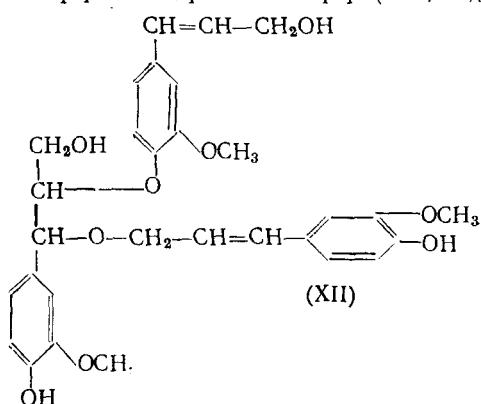
Е. Альдегид-гвайцилглицеринового- β -кониферилового эфира, 3 %;

Ж. Дегидродипинорезинол — дифенильное кристаллизующееся производное, образуется из двух молекул VIII минус два водорода, 4 %.

После метилирования и окисления из него может быть получена дегидродиверратовая кислота (XI), причем взаимное соединение имеет место в 5,5'-положении²⁷.



3. Гвайцилдикониферилглицериновый эфир (XII) 5 %.



И. Гвяцил- β -кониферил- γ -дегидродикониферил-глицериновый эфир, аналогичный (XII).

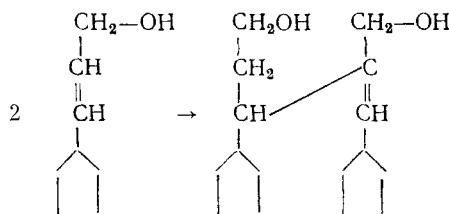
Как указывает Фрейденберг²⁷, выход каждого вещества имеет свой максимум на различных стадиях образования лигнина, поэтому суммирование указанных выше процентов ошибочно.

При непрерывном действии энзимов протекают дальнейшие процессы дегидрогенизации и конденсации с образованием «полимолекулы» лигнина⁴⁹.

Исходный радикал — дегидрогенированный конифериловый спирт — оптически неактивен. Поэтому все димерные промежуточные продукты также неактивны, как и природные и биосинтетические лигнини.

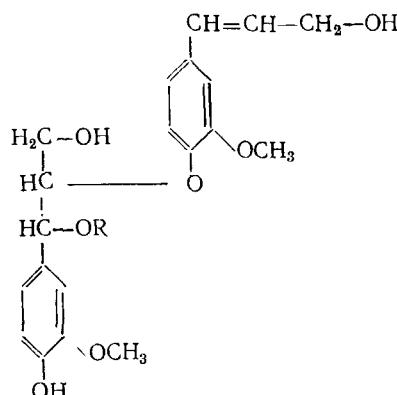
Показанные выше направления комбинаций между различными радикалами не исчерпывают всего многообразия возможных связей. Недавно спектрофотометрически⁵² показана вероятность дифенильных связей в дегидрополимеризатах (ДНР) и природном лигнине.

Возможно образование α — β -связей между двумя боковыми цепочками, которые могут возникнуть в результате димеризации кониферилового спирта или кониферилальдегидной группы⁵⁰:



Не исключена также возможность связей между $a-a'$ -углеродными атомами^{53, 54}. Непосредственное доказательство существования хинон-метидных радикалов пока еще отсутствует. объясняется это, по-видимому, незначительным временем их существования. При помощи спектрофотометрических измерений удалось установить, что полупериод распада их в условиях опыта равен ~ 60 сек.

Если энзиматическое дегидрирование кониферилового спирта проводить в воде, содержащей 30% метанола, то образуется метиловый эфир (XIII a). В присутствии концентрированного раствора сорбита или сахара образуется аддукт димерного структурного звена с полиоксисоединением (XIII b).



где для (XIII) $R=H$; (XIIIa) $R=CH_3$; (XIIIb) $R=C_{12}H_{24}O_{10}$.

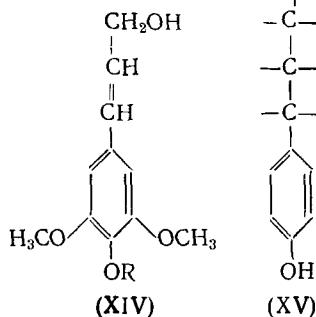
Прямые спектрофотометрические измерения⁵⁵, цветные реакции, образование метилового эфира и аддукта с сахаром (XXIb) могут послужить основанием для признания существования, хотя и кратковремен-

ного, хинонметидных радикалов при энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта.

Получение химического соединения с сахаром важно и для понимания характера возможных связей между ароматическими звеньями лигнина и углеводами.

Энзиматическое дегидрирование кониферилового спирта не приводит к его количественному превращению в биосинтетический лигнин. Это явление объясняется тем, что и сам лигнин подвергается деградации в результате воздействия энзимов лакказы или пероксидазы³⁵. Процесс этот, вероятно, подобен гумификации лигнина и фенольных субстратов в почве. Необходимо также отметить, что дереворазрушающие грибы содержат, преимущественно в мицелии, лакказу и пероксидазу, энзиматическое воздействие которых приводит к разрушению лигнина²⁷. Следовательно, как образование лигнина, так и его распад могут быть вызваны, по-видимому, теми же самыми энзимами.

Если конифериловый спирт рассматривается как исходный структурный элемент для лигнина хвойной древесины (ель), то в состав лигнина лиственных пород входит, кроме него, также синаповый спирт (XIV), а лигнин однолетних растений включает параоксифенильную группировку (XV):



для (XIV) $R = H$; для (XVI) $R = C_6H_{11}O_5$.

Синаповый спирт, встречающийся в древесине лиственных пород в виде глюкозида сирингина (XVI), не образует лигнина. При действии лакказы и пероксидазы на синаповый спирт образуется с выходом 80—90% только сирингорезинол (5:5' диметоксипроизводное пинорезинала) ^{35, 56}.

Фрейденберг считает, что в данном случае промежуточные продукты, содержащие фенилэфирные связи, например, как в VII или IX, не могут образоваться вследствие стерических затруднений²⁷. Таким образом, опытами *in vitro* в известной степени разъяснено, почему лигнин лиственной древесины обязательно включает конифериловый спирт, помимо синапового, в качестве структурного элемента.

Изучение продуктов распада лигнинов, получаемых из различных видов растений показало, что каждый из них построен из мономеров нескольких типов в меняющихся соотношениях. Поэтому термин лигнин относится не к одному соединению, а к группе близких, родственных продуктов¹¹. Многообразие комбинаций, возникающих между отдельными структурными элементами, приводит к образованию не индивидуального конституционно определенного вещества — лигнина, а группы «лигниновых веществ»⁵⁷.

Гимноспермный лигнин (ель, сосна и др.), по Фрейденбергу, является дегидрополимеризатом кониферилового спирта. В ангиоспермных (бук и др.) лигнин образуется в результате дегидрополимеризации кониферилового и синапового спиртов. Монокотиледонные растения (bamбук и др.) имеют, кроме того, существенное количество *p*-оксифенильных структурных звеньев⁵⁸.

IV. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНА И ЛИГНИНО-УГЛЕВОДНЫЕ СВЯЗИ

Выделение природного («прото») лигнина из растительной ткани в его неизменном виде, к сожалению, до сих пор еще не осуществлено. Все имеющиеся методы требуют применения химического, механического или ферментативного воздействия на растительную ткань для его выделения. Правда, Браунсом было показано^{59, 60}, что можно удалить 2–3% от общего количества лигнина при экстрагировании древесины холодным этианолом.

После многочисленных переосаждений препарата было показано, что он ведет себя во многих отношениях как протолигнин, обнаруживает типичные лигниновые реакции и дает производные, идентичные получаемым непосредственно из древесины. Хроматографированием продуктов гидролиза нативного букового лигнина (по Браунсу) было показано, что он не содержит связанных углеводов⁶¹. Однако он существенно отличается от главной части лигнина, например, в содержании свободных фенольных гидроксилов. Экстракцией еловой древесины холодным ацетоном или спиртом можно получить низкомолекулярные вещества типа лигнанов, к которым, по-видимому, относится и растворимый лигнин Браунса³⁷. Поэтому лигнин, выделенный по Браунсу, вряд ли может далее рассматриваться как представитель лигнина в древесине⁶².

Задача выделения природного лигнина из древесины непосредственно примыкает к проблеме лигнино-углеводных связей, вскрытие характера которых составляло предмет многочисленных исследований, суммированных в работе Меруззера, Линдгрена и других^{63–66}. Нерастворимость лигнина в тканях может быть объяснена тремя причинами. Либо он химически связан с каким-либо из компонентов клеточной стенки, либо высокомолекулярен и в силу этого мало растворим, или он в такой степени «инкрустирован» углеводами, что не может быть извлечен органическими растворителями.

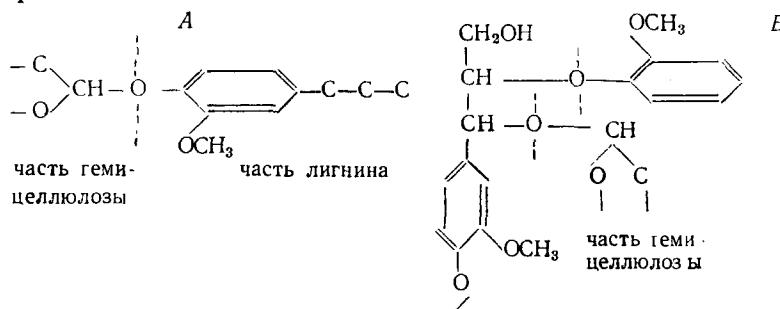
Несостоятельность «инкрустационной» теории была показана работой Браунса и Зейлера⁶⁷. Авторы размалывали измельченную древесину муку с водой до такой степени, что часть ее переходила в коллоидальный раствор. Из этого раствора древесина выделялась в виде мелкого порошка. Она полностью растворялась в медноаммиачном растворе и переосаждалась кислотой. Из такого порошка древесины все же не удалось извлечь лигнин ни этианолом, ни диоксаном. Неудача Браунса может быть объяснена набуханием древесины в воде и возможным образованием дополнительных водородных связей между углеводами и лигнином.

Вторая причина также невероятна, так как лигнин может быть частично экстрагирован из древесины этианолом в присутствии очень небольших количеств соляной кислоты, которая вряд ли способна осуществить деполимеризацию лигнина.

Наиболее вероятно наличие лигнино-углеводных гидролизуемых связей в древесине. Нагреванием древесины с водой, хлорированием, этианолизом, ацетилированием, сульфитной и сульфатной варкой были выделены соединения, не содержащие свободных углеводов, но освобождающие при гидролизе лигнин и сахара. Поскольку такие продукты были выделены при весьма различных условиях, можно допустить, что часть древесины существует в виде лигнино-углеводного комплекса^{68–71}. В качестве партнера в связях с лигнином многократно идентифицирован главным образом ксилан⁷².

По данным Аалтио и Рошиера⁷³, в древесине, по-видимому, существуют два лигнино-углеводных комплекса: один в срединной пластинке, где сконцентрировано наибольшее количество лигнина, и другой, весьма отличный (по соотношению между лигнином и гемицеллюлозой), во вторичной стенке.

Значительный научный и технологический интерес представляет характер связей, существующих между лигнином и углеводными компонентами растительной ткани. Среди многих предложенных типов следует выделить наиболее вероятные: β -фенилглюкозиды *A* и бензиловые эфиры *B*:



β -Фенилглюкозидные структуры *A* распространены в древесной ткани (кониферин), и, по-видимому, такие связи весьма вероятны для части лигно-углеводных комплексов.

Изучение ультрафиолетовой абсорбции фракций ацетилксилолигнина показало наличие фенилглюкозидных связей в лигнине соломы пшеницы⁷⁴.

Как и все глюкозидные структуры, β -фенилглюкозиды гидролизуются кислотами. Показано также, что такие связи, в противоположность алкил глюкозидам, относительно легко расщепляются и щелочами^{71, 75}.

Возможность существования β -фенилглюкозидных связей была показана и на модельном веществе⁷⁶.

Вполне вероятно, что лигнино-углеводная связь характеризуется и бензильным эфиром *B*. В противоположность обычным эфирам, кислородные связи здесь труднее расщепляются кислотой⁷⁷. Наличие бензильно-эфирных групп в лигнине сейчас доказано многочисленными экспериментами. Реакционная спиртовая гидроксильная группа, стоящая у α -углеродного атома боковой пропановой цепочки структурного звена лигнина, может быть местом образования химической связи с углеводами при биосинтезе лигнина.

Это убедительно показано последними работами Фрейденберга [см. (ХIII*b*)]⁵⁵.

Таким образом, наличие в древесине (и в других растительных тканях) лигнино-гемицеллюозного комплекса вряд ли сейчас может быть подвергнуто сомнению. Химическая природа связей лигнин — углеводы не однозначна. Наиболее вероятны β -фенилглюкозидные структуры и бензильные эфиры.

За последние годы были предприняты попытки изолировать лигнин из древесины без участия кислых или щелочных катализаторов. Интересный метод предложил Асплунд^{77a} — обработку древесины водяным паром при 170—180° в течение 1—1,5 минуты. В этом случае при размягчении срединной пластинки происходит разрыв связей и высвобождение лигнина. Пока еще нет данных о характере полученного препарата; можно лишь предположить, что лигнин, подвергнутый такому, хоть и кратковременному, но сильному термическому воздействию, будет отличаться от природного, нативного лигнина.

Экспериментальными работами показано, что из сильно размолотой древесины лигнин может быть экстрагирован нейтральными растворителями с большим выходом.

За последнее время наиболее успешно это удалось осуществить Бьюркману⁷⁸ и Пью⁷⁹. Пью размалывал древесину в высушеннем со-

стояний и обнаружил, что при размоле происходит сильное расщепление самих углеводов. Бьоркман для сокращения этого процесса проводил размол древесины в виде взвеси в толуоле. Полученная древесная мука не набухала и оказалась менее растворимой в щелочи, чем материал Пью.

Древесина, размолотая по Бьоркману, экстрагируется сначала водным диоксаном, а затем либо водным раствором уксусной кислоты или диметилформамидом. Обе фракции содержат примерно половину лигнина, находившегося в древесине. Диоксанрастворимое вещество лигнина содержало лишь несколько процентов углеводов (главным образом гемицеллюлоз). Первая фракция названа Бьоркманом РДЛ («размолотый древесный лигнин») и соответствует ~30% древесного лигнина.

Вторая фракция, полученная из диметилформамидного экстракта, названа ЛУК («лигнино-углеводный комплекс»): она содержала, примерно, одну часть лигнина на 3—4 части углеводов.

Электрофоретические исследования⁶⁵ показали, что ЛУК состоит из двух фракций с разными скоростями перехода: чистой гемицеллюлозной фракции и лигнино-гемицеллюлозной фракции, в которой весовое отношение между двумя компонентами равно приблизительно 1:1.

Лигнин Бьоркмана нельзя приравнивать протолигнину древесины, так как механическая обработка может вызвать разрушение химических связей между фрагментами лигнинового комплекса. Однако применение сравнительно мягких условий для выделения и значительный выход продукта привели к признанию этого препарата как наиболее подходящего материала для изучения структуры лигнина.

За последние 10—12 лет были применены также биохимические методы выделения лигнина^{80, 81}. При энзиматическом разрушении древесины так называемыми грибками «коричневой гнили» последние уничтожают целлюлозу и другие углеводы, и высвобождают лигнин. Последний становится доступным для экстрагирования нейтральными растворителями.

На основании своих биохимических исследований Норд⁸¹ делает вывод, что лигнин не связан с другими компонентами древесины. Это находится в противоречии с ныне доказанными фактами существования лигнино-гемицеллюлозных комплексов в древесине. Биохимический лигнин, полученный в результате ферментативного воздействия грибков «коричневой гнили» вряд ли идентичен природному. Как показал Фрейденберг²⁷, дереворазрушающие грибы содержат, преимущественно, мицелии, лакказу и пероксидазу, энзиматическое воздействие которых приводит к разрушению не только связей между углеводами и лигнином, но и к деструкции последнего.

Недавно проведенное исследование свойств лигнина, полученного по методу Шуберта и Норда⁸¹ ферментативным расщеплением беловой древесины грибком *Lenzites Saeparia* показало его резкое отличие от природного лигнина (в частности, по содержанию метоксилов). Поэтому нативный характер энзиматически выделенного лигнина в настоящее время справедливо отрицается⁸².

Другие методы экстрагирования лигнина в присутствии катализаторов (кислых или щелочных) приводят к его взаимодействию с экстрагентом⁸³. Доказано присоединение к лигнину алcoxси-группы при получении его экстракцией этанолом с соляной кислотой⁸⁴; фенольной группы при экстракции фенолом⁸⁵ и тиогликолевой кислотной группы в тиогликолевом лигнине⁸⁶.

В производных лигнина, полученных при конденсации соответствующего алкоголя с лигнином, введенные алcoxсильные группы вновь могут быть отщеплены при помощи кислоты⁸⁷. Но для этого прибегают

к сильнодействующим методам, которые могут изменить природу лигнина.

Следует отметить новый метод приготовления этаноллигнина⁸⁸, заключающийся в обработке еловой муки смесью спирта и хлороформа (1:4) в присутствии 0,2 N соляной кислоты при 60°. Таким путем удается выделить 80% лигнина древесины, причем 20% его превращается в эфиррастворимое масло.

Лигнин может быть получен с хорошим выходом при действии на древесину бензилового спирта, содержащего 1—2% соляной кислоты⁸⁹. Учитывая способность бензоксигрупп сравнительно легко отщепляться с образованием толуола при восстановлении в мягких условиях водородом в присутствии палладия, Браунс⁹⁰ предложил таким способом получить лигнин, освобожденный от бензильных радикалов. В какой степени можно будет удалить бензокси-группы, не изменяя лигнин, сказать трудно. Если бы это полностью удалось, то таким путем можно было бы получить продукт близкий, по-видимому, природному лигнину. Гидролитические методы расщепления углеводно-лигниновых связей, дающие возможность получить различные препараты лигнина (соляно-кислотный лигнин Вильштетера⁹¹, «купроксамовый лигнин»⁹², или «периодатный лигнин»⁹³, приводят к резкому изменению его свойств (например, теряется растворимость в органических растворителях). В настоящее время эти методы и получаемые на их основе продукты не могут рассматриваться как вполне подходящие для изучения структуры лигнина.

V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ⁴⁴

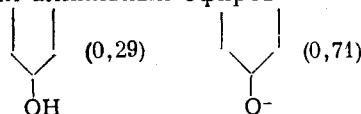
Как было уже указано, лигнин, изолированный Бьюркманом⁷⁸, по своим свойствам и структуре близок к природному. Поэтому приводимые ниже аналитические данные базируются на лигнине Бьюркмана, полученном из хвойных пород (ели) или «гвяциловом лигнине»⁹⁴.

Элементарный анализ лигнина Бьюркмана показывает, что он содержит: 63,84% C, 6,04% H, 29,68% O и 15,75% OCH_3 ⁷⁸. Если учесть, что в этом лигнине содержится 1,9% сахара, то с соответствующей поправкой (для простоты предполагая, что сахара состоят из равных частей гексозанов и пентозанов) получается расчетная формула для фенилпропановой или C_9 -единицы:



Как видно из расчетной формулы, на каждые 0,96 OCH_3 приходится 2,37 атома кислорода или на одну метоксильную группу 2,43 кислорода. Распределение кислорода, не связанного с метоксилом, представляет значительный интерес для понимания характера функциональных групп, присутствующих в фенилпропановой структурной единице лигнина.

Из 2,37 атомов кислорода, присутствующих в C_9 -мономере, один атом кислорода может быть фенольным кислородом гвяцильного ядра. Однако в форме свободного фенольного гидроксила, по данным шведских исследователей, находится только 0,29 кислородных атома^{95, 96}. Следовательно, разница — 0,71 атома кислорода должна присутствовать в блокированных фенольных группах, по-видимому, как кислород простых арил-алкильных эфиров:



Разница между общим кислородом и кислородом, входящим в фенильные гидроксили — 1,37 атома (2,37—1=1,37) относится к алифатическим гидроксилам, карбонильным и эфирным группам.

При ацетилировании лигнина обнаружено присутствие 1,15 гидроксильных групп⁷⁸. Из них 0,29 — фенольные гидроксили. Отсюда, по разности, 0,86 — составляют алифатические гидроксильные группы (первичные, вторичные или третичные).

Содержание карбонильных групп в лигнине Бьюркмана определено волюметрическим методом с использованием борогидрида калия⁹⁷, причем найдено 0,41—0,48 карбонильных групп на одну метоксильную. Исследования, проведенные за последнее время с модельными карбонильными соединениями, близкими по строению лигнину, показали, что гидроксиламиновый метод дает заниженные результаты, в то время, как при использовании борогидрида получаются величины, близкие к теоретическому содержанию карбонильных групп в исследованных продуктах⁹⁷.

Если принять содержание карбонильных групп в лигнине равным 0,41 (эта величина требует, однако, уточнения), то оставшийся алифатический кислород 0,10 (0,51—0,41=0,10) можно отнести к алкил-алкильным эфирным мостикам, так как карбоксильные группы и дифенилэфирные связи в еловом лигнине не доказаны.

На основании приведенного баланса кислорода, формула лигнина Бьюркмана может быть написана так: $C_9H_{7,68}$ (фенольные OH)_{0,29} (алифатические OH)_{0,86} (карбонильный O)_{0,41} (арил-алкильный эфирный O)_{0,71} (диалкильный эфирный O)_{0,10} (OCN₃)_{0,96}.

Молекулярный вес РДЛ Бьюркмана равен примерно 11000, что приблизительно соответствует 60 фенилпропановым единицам.

VI. СТРУКТУРА ЛИГНИНА

Фенилпропановая структурная единица лигнинных веществ (для елового лигнина — гвяцилпропановая) имеет метоксилированное и гидроксилированное ароматическое ядро, а также боковую пропановую цепочку, несущую разнообразные кислородные функции.

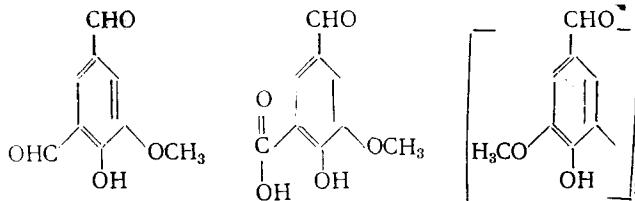
Рассмотрение структуры лигнина древесины целесообразно начать с выявления принципов замещения ароматических ядер и путей их взаимоконденсации.

Методы гидролитического расщепления, принятые при изучении многих растительных полимеров (например, целлюлозы, крахмала) не пригодны для лигнина. Наиболее ценными оказались окислительное расщепление в щелочной среде, расщепление гидрированием, а также расщепление металлическим натрием или калием в жидким аммиаке^{98, 99}.

1. *Окислительное разложение щелочью и нитробензолом*^{100—102} приводит к получению из елового лигнина ванилина, из лиственного лигнина смеси ванилина и сиреневого альдегида.

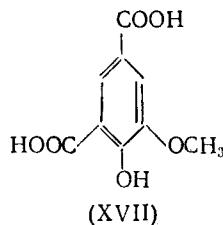
Лигнин соломы¹⁰³ при окислении дает также *p*-оксибензальдегид; последний образуется в небольших количествах и из лигнинов твердых и мягких древесных пород^{104, 105}.

В еловом лигнине найдены¹⁰⁶ и производные ванилина, замещенные в *o*-положении к фенольному гидроксилу:

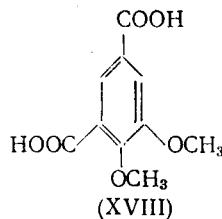


При окислении лигносульфонатов, полученных при сульфитной варке осиновой древесины, в заметных количествах выделена¹⁰⁷ 5-карбо-

ксиванилиновая кислота (XVII)

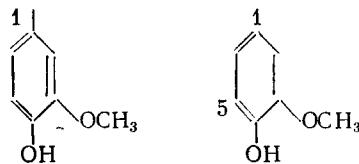


2. При окислительном расщеплении древесной муки или изолированного лигнина перманганатом, после проведенного ранее метилирования диазометаном, образуются кислоты вератровая и изогемипиновая (XVIII) с выходом на лигнин соответственно 4,9 и 0,9%:

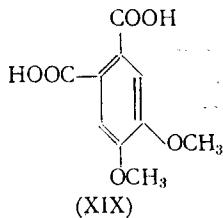


Если лигнин предварительно нагревать с 70%-ной KOH при 170°, затем метилировать диметилсульфатом, и, наконец, окислить перманганатом, то выход изогемипиновой кислоты можно увеличить примерно в 2 раза^{108, 110, 111}.

Экспериментальные данные нитробензольного и перманганатного окисления указывают на существование в природном лигнине гваяцильных остатков, замещенных в 1 и 1,5 позициях:

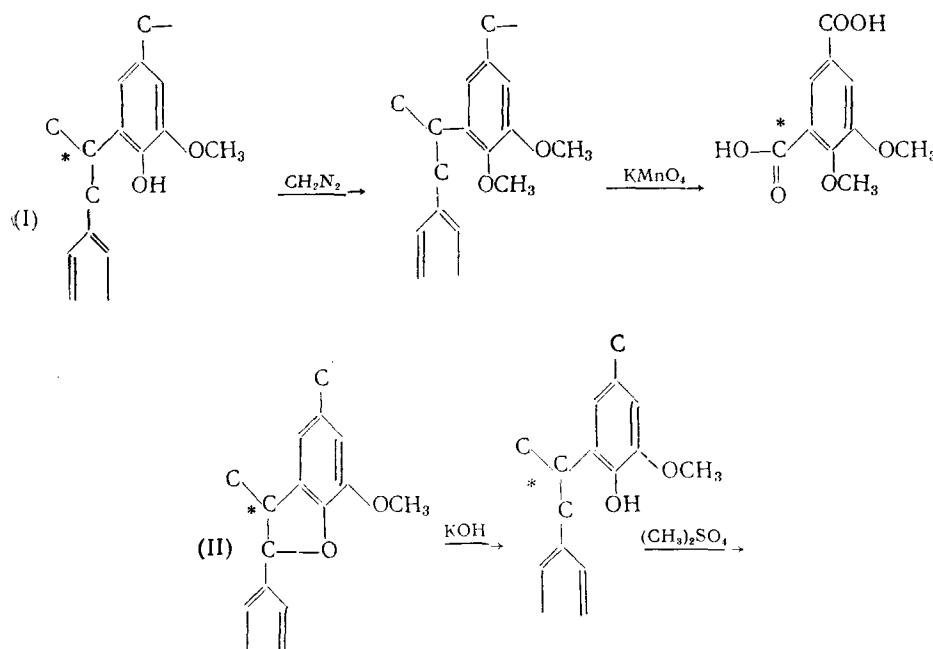


Рихтценхайн¹⁰⁹ при окислении перманганатом метилированного изолированного алкогольного лигнина выделил, кроме изогемипиновой кислоты, также 1,3% метагемипиновой кислоты (XIX):



Однако ему не удалось доказать присутствие метагемипиновой кислоты в протолигнине при окислении древесной муки¹¹². По-видимому, происхождение этой кислоты связано с конденсационными процессами, протекающими в макромолекуле лигнина при его выделении спиртом в присутствии кислых катализаторов.

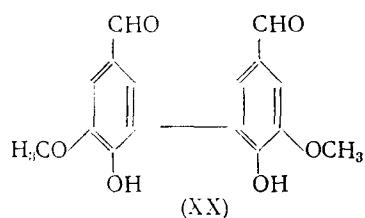
Получение изогемипиновой кислоты может быть объяснено присутствием фенольных ядер, замещенных в орто-положении (см. схему (I) на стр. 199).



Увеличение выхода вератровой и изогемипиновой кислот после жесткой щелочной обработки лигнина (перед метилированием и перманганатным окислением) может быть объяснено или наличием этирифицированных фенольных гидроксилов, омыляемых при действии щелочи, или признанием существования структуры, подобной имеющейся в дегидродиконифериловом спирте. На схеме (II) показано, что при действии крепкой щелочи может произойти разрыв кислородной связи и образование исходного продукта, дающего дополнительное количество изогемипиновой кислоты.

Фрейденберг¹¹³ синтезировал искусственный лиггин из кониферилового спирта, меченого в β -положении боковой цепочки радиоактивным углеродом (обозначен на схеме звездочкой). В обоих случаях окисления перманганатом (т. е. как без, так и с щелочной обработкой) получаемая изогемипиновая кислота была радиоактивной. Таким образом, доказано, что β -углеродный атом связан с ядром соседнего гвяцилового звена.

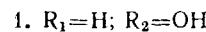
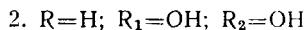
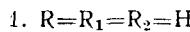
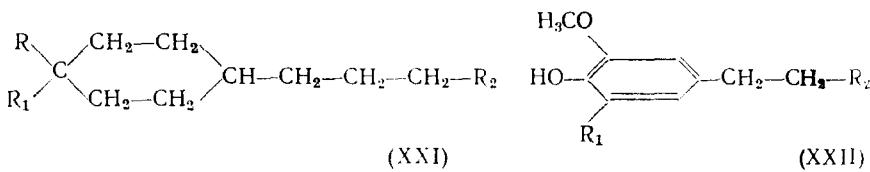
В приведенных выше двух схемах конденсации связи между ароматическими структурными звеньями осуществляются при помощи боковой цепочки. Особый интерес представляет конденсация с образованием дифенильной структуры. Пью¹¹⁴ смог недавно изолировать из лигнина дегидродиванилин (XX) после окисления первого нитробензолом и щелочью в условиях, при которых многочисленные модельные вещества, не содержащие дифенильных связей, такой продукт не могли образовать.



Выход XX составил несколько процентов, из чего можно заключить, что такого рода дифенильные связи достаточно распространены в лигнине.

Присутствие дифенильных структур в природном лигнине подкреплено также спектро-химическими исследованиями⁵². Таким образом, ароматические ядра могут быть связаны как при помощи эфирной связи, так и $-\text{C}-\text{C}-$ связями. Леопольд¹¹⁵ полагает, что два указанных типа связей находятся примерно в равном количестве в молекуле лигнина. Последние исследования показывают, что количество единиц, связанных $-\text{C}-\text{C}-$ связями («конденсированных единиц»), по-видимому, меньше и составляет 30—40 %⁴⁴ общего количества связей.

3. Гидрогенолиз лигнинных препаратов приводит к получению значительных количеств производных пропилциклогексана и замещенных фенолов (XXI), (XXII)^{116—120}.



Идентификация продуктов гидрирования и гидрогенолиза показала присутствие одной свободной или этерифицированной гидроксильной группы в γ - и в β -положениях боковой цепочки фенилпропанового структурного звена лигнина¹²¹.

Недавно проведенное исследование гидрогенизации под давлением сульфатного лигнина¹²² показало, что среди продуктов реакции преобладают водорастворимые и эфирорастворимые фенольные соединения. Изолированы циклогексанол, пирокатехин, гваякол и другие ароматические вещества. Результаты гидрогенизации лигнина, с получением до 50% производных циклогексилпропана, показывают, что большая часть лигнина построена из фенилпропановых производных, так как не может быть сомнения в том, что циклогексильное кольцо образуется в результате гидрогенизации бензольных ядер.

4. Существенный вклад в раскрытие ароматической структуры лигнина был внесен Шорыгиной с сотрудниками. Девятикратной обработкой медноаммиачного лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке при -33° Шорыгина и сотрудники^{123, 124} выделили из низкомолекулярной фракции дигидроэвгенол, а из лигнина осины, кроме того, 1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропан¹²⁵.

Из кислой части продуктов разложения лигнина был извлечен эфиром гидратированный эвгенол [1-(4-окис-3-метоксифенил)-пропанол-2]. Всего в случае медноаммиачного лигнина было получено $\sim 28\%$ мономерных ароматических веществ¹²⁶.

Получение дигидроэвгенола (образующегося в результате гидрирования фенолов) было подтверждено и при расщеплении еловой древесины металлическим натрием в тех же условиях¹²⁵. Хроматографическое исследование выделенных фенолов¹²⁷ показало, что состав их довольно сложен.

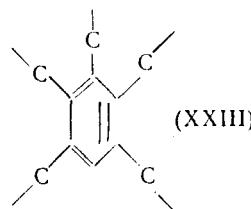
Кроме ранее обнаруженных дигидроэвгенола и 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-2, доказано наличие в продуктах расщепления 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанолов-1 и -3.

Группировка *p*-оксибензилового спирта, чрезвычайно важная для понимания многих реакций природного лигнина (см. далее), обнаруживается обычно косвенными способами. Применение метода разложения лигнина натрием позволило Шорыгиной и сотрудникам впервые доказать присутствие этой группы прямым путем.

Возможность глубокого расщепления лигнина металлическим натрием на мономеры показывает, что ароматические компоненты связаны между собой, в основном, —С—О—С— связями, что, конечно, не исключает и наличия некоторого количества С—С связей между основными единицами лигнина, выделенного из древесины¹²⁸.

Расщепление фенол-эфирных связей лигнина при действии щелочных металлов в жидком аммиаке было подтверждено в работой Фрейденберга¹²⁹.

Кратц⁹⁸, среди предложенных им критериальных признаков лигнина, отграничивающих последний от других веществ древесины, указывает на способность лигнина давать бензолполикарбоновые кислоты при окислении перманганатом¹³⁰. Хотя выход таких поликарбоновых кислот (в частности, пентакарбоновой) из природного лигнина невелик (0,14 %, по данным Кэботта)¹³¹, однако возможность их получения является аргументом в пользу существования в протолигнине небольшого количества систем типа (ХХIII):



Следует отметить, что в результате конденсационных процессов, протекающих при щелочной или кислотной обработке лигнинных препаратов, выход поликарбоновых кислот при окислении щелочным перманганатом резко увеличивается^{131, 132}.

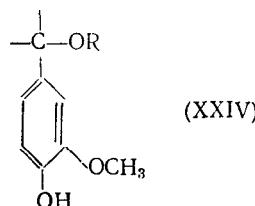
VII. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ГРУППЫ ЛИГНИНА

В категорию реакционноспособных групп лигнина обычно включают три углеродных атома боковой пропановой цепочки, имеющих различные функции и ответственных за большинство типичных реакций лигнина — сульфирование раствором сульфита при различных рН, алкилирование алкоголем и реакции с тиогликолевой кислотой⁴⁴. Необходимо отметить, что и фенольный гидроксил (свободный или этерифицированный), находящийся в пара-положении к боковой пропановой группировке, является важной реакционноспособной группой лигнина, определяющей многие свойства природных и технических лигнинов (например, способность растворяться в щелочах, образовывать соли и пр.).

В последние годы значительный интерес был проявлен к определению содержания фенольных гидроксильных групп в лигнине. Количество их является одним из критериев идентичности искусственных препаратов лигнина и природного лигнина¹³³. Опубликовано несколько различных методов определения фенольных гидроксилов в лигнине¹³⁴⁻¹³⁷. Наибольшее значение среди предложенных методов представляет спектрохимический, который разработала фундаментально исследовала Аулин-Эрдтман¹³⁸. Спектр фенолов сдвинут в область длинных волн, когда их измеряют в ионизированном состоянии, а также в щелочной среде. Если сравнить величину сдвига соответствующей модели со спектром лигнина, то можно сделать заключение о количестве свободных фенольных гидроксилов в исследуемом препарате. Содержание фенольных групп колеблется в зависимости и от препарата лигнина и от метода определения. Поэтому указанное выше количество фенольных гидроксилов (0,29 OH/OCH₃) на фенилпропановую единицу следует рас-

сматривать как приближенное. Сложность молекулы лигнина, наличие стерических факторов приводит в некоторых случаях к недостаточно исчерпывающему выявлению фенольных гидроксилов даже оптическим методом¹³³. Боковая, трехуглеродная, пропановая цепочка лигнинного структурного ароматического звена является важнейшей функциональной группировкой, при помощи которой, в основном, осуществляется взаимное соединение фенилпропановых единиц. Пропановая боковая цепочка является также местом важнейших реакций, наиболее характерных для лигнина. Особо важен углеродный атом пропановой цепочки — α -углеродный атом.

Лигнин содержит несколько типов функциональных групп с различной реакционной способностью относительно реакций сульфирования. Однако гидроксилированный α -углеродный атом (бензиловый) в свободной или этерифицированной форме (XXIV), по-видимому, ответствен и за сульфирование и за реакции с метанолом и соляной кислотой и тиогликолевой кислотой¹³⁹.

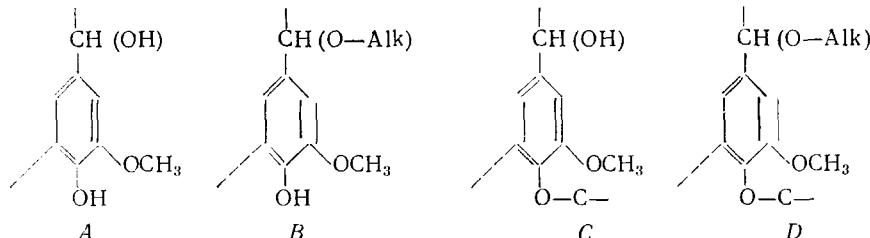


1. R=H; 2. R = алкил

Основная реакция сульфитного процесса получения целлюлозы основана на переводе лигнина в водорастворимую лигносульфоновую кислоту. Процесс делигнификации древесины при сульфитной варке еще недостаточно ясен¹⁴⁰; по Хегглунду¹⁴¹ он протекает в две ступени: в первой ступени лигнин сульфируется в твердом состоянии без растворения, во второй при действии ионов водорода происходит гидролитическое освобождение лигносульфоновых кислот, переход их в раствор с дальнейшим сульфированием до содержания $\sim 0,5$ SO₃H-групп на метоксил. Высказанное Хегглундом предположение о двухступенчатом сульфировании лигнина было подтверждено при бисульфитной варке перидатного лигнина¹⁴².

На основании исследования многочисленных модельных веществ Линдгреном^{143, 144} была разработана весьма вероятная картина сульфирования различных групп, по-видимому, присутствующих в лигнине. Им представлены четыре возможных структурных варианта, имеющих различную способность к реакции сульфирования.

Быстрое сульфирование лигнина, которое наблюдается даже в нейтральном сульфитном растворе, происходит за счет фенольного бензилового спирта *A* и его эфиров *B*. При этом алифатический гидроксил или эфирная группа заменяются на группу — SO₃H.



Группировка, реагирующая медленно в нейтральной среде, но достаточно быстро с кислыми растворами сульфита представлена группой *C*, т. е. гвайцилкарбинолами, этерифицированными у фенольных

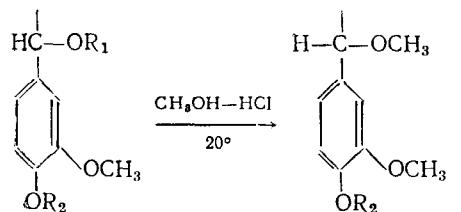
гидроксилов. Структурные элементы, реагирующие только с кислыми растворами сульфита (группа *D*) являются гвяцилкарбинолами, этифицированными как у фенольных, так и у алкогольных гидроксильных групп.

Необходимо считать, однако, вполне возможным, что часть сульфогрупп связана и с другими (не только с бензилуглеродными) атомами углерода лигнинового комплекса.

Весьма существенно, что при сульфитировании (как и при мягком алкилировании) не обнаруживается образования дополнительного количества свободных фенольных гидроксильных групп^{95, 96, 138}. Это означает, что у *α*-углеродного атома находится или свободный гидроксил, или (если он этифицирован) алкильный, но не арильный остаток.

Наличие бензил-алкогольных и бензил-эфирных групп было показано также реакцией со спиртом в присутствии небольших количеств минеральной кислоты. Действием 0,5%-ной метанольной соляной кислоты на лигнин Браунса при комнатной температуре может быть введено до 50% метоксилов от первоначально содержащихся в нем¹⁴⁵.

При метилировании в течение 72 часов в лигнине Бьюркмана было введено дополнительно до 70% метоксилов.

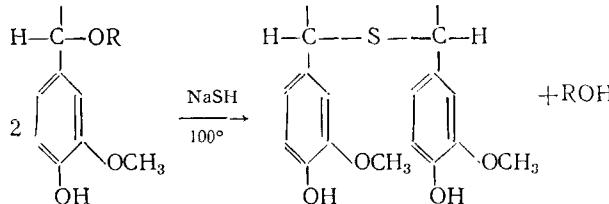


где $R_1 = H$ или $-C-$ алкил; $R_2 = H$ или $-C-$ алкил.

Браунс⁸⁹ высказал предположение, что такое алкилирование приводит к ацетализации карбонильной группы или, что имеющаяся ацетальная группа переацетилируется. Однако если восстановить борогидридом натрия все карбонильные группы в лигнине, а затем его снова метилировать метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты, то он метилируется, как и прежде, до восстановления. Если учесть отсутствие карбоксильных групп в природном лигнине, единственно вероятным останется представление об алкилировании бензильной группы. Испытание многочисленных модельных веществ типа бензил-алкоголь или бензиловых эфиров при взаимодействии с метанолом в присутствии соляной кислоты приводило к замещению алкогольной или эфирной групп на метоксил, причем скорость реакции различна для отдельных классов и зависит от характера остатков боковой цепочки¹⁴⁵.

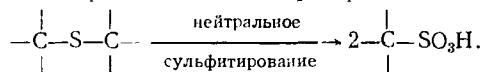
Представление о бензилалкогольной или бензилалкилэфирной группе в лигнине получило дополнительное подтверждение при изучении модельных веществ и лигнина в реакции сульфидирования, происходящей при сульфатной варке целлюлозы¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

Удалось показать, что *p*-оксибензиловый спирт и *p*-оксибензиловый эфир при 100° реагируют с нейтральным раствором сульфидата натрия и образуют соответствующий дифензилсульфид^{146, 147}.

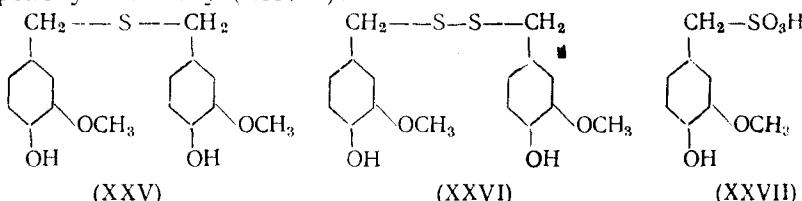


Реакция сульфидирования в таких же мягких условиях протекает и для лигнинов Браунса и Бьюркмана^{149, 150}.

При нейтральном сульфитировании тиолигнинных препаратов и модельных сульфидов образуются лигносульфоновые кислоты, содержащие всю серу в форме потенциометрически титруемых сульфогрупп. Число этих групп точно соответствует количеству, которое можно ожидать, если при сульфитировании тиолигнинных препаратов одна сульфидная группировка переходит в две сульфокислые группы:



Таким образом, в условиях нейтрального сульфитирования тиолигнина происходит полный обмен сульфидных групп на сульфокислые¹⁴⁸. Подобный обмен был показан на модельных опытах. Например, диванилилсульфид (XXV) и диванилилдисульфид (XXVI) при нейтральном сульфитировании быстро переходят с хорошим выходом в ванилилсульфоновую кислоту (XXVII).



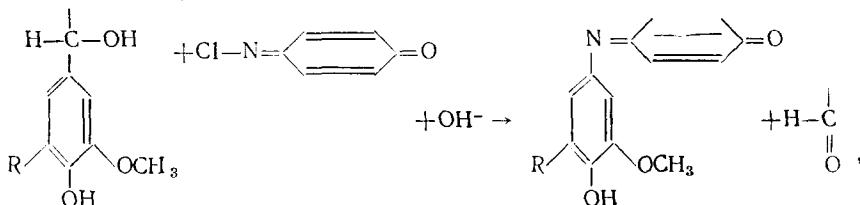
Необходимо отметить, что с этирификацией фенольной гидроксильной группы мягкое сульфитирование полностью блокируется.

Если подвергнуть препараты тиолигнина нагреванию смесью кислот (HJ, HCl и H₃PO₂)¹⁵¹, то они отдают большую часть своей связанной серы в форме H₂S, определяемой йодометрически. Эта реакция расщепления в известной степени специфична для *p*-окси- и *p*-алоксибензилсульфида и дисульфида¹⁵². Аналогичное расщепление наблюдается и для лигносульфоновых кислот.

На основании вышеизложенного, можно с достаточным основанием согласиться с предположением¹⁵³ о том, что в значительной степени реакции сульфирования и сульфидирования протекают на одинаковых реакционноспособных группах лигнина.

Наличие в лигнине группировки бензилового спирта было подтверждено также исследованиями Гирера¹⁵⁴. Он нашел, что хинонмонохлоримид при действии на древесину или изолированный природный лигнин образует синее красящее вещество — гваяцилиндофенол, идентичный продукту, получаемому из свободного гваяколя и хинонмонохлоримида. Эта реакция может происходить при наличии фенольных гваяцилкарбинольных групп в лигнине, причем алкогольный заместитель отщепляется как альдегид в условиях реакции сочетания (в слабо щелочном растворе) с образованием соответствующего индофенола¹⁵⁵.

При обработке елового лигнина удалось изолировать «гваяцилиндофенол» (XXVIII), а из осинового лигнина, кроме того «сирингилиндофенол» (XXIX)¹⁵⁴.

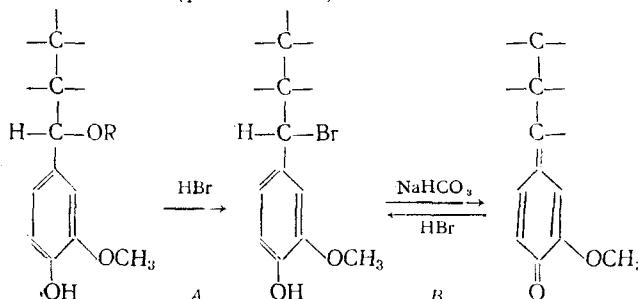


где для (XXVIII): R=H; для (XXIX): R=OCH₃.

Реакция не идет при отсутствии в свободном состоянии фенольного и алкогольного гидроксила. Количественные измерения показали, что в лигнине Браунса примерно каждое седьмое, а в лигнине Бьюркмана каждое четырнадцатое фенилпропановое звено имеет гвяцилкарбинольную структуру¹⁵⁴.

Кроме цветной реакции с хинонимидом были найдены и другие реакции, доказывающие наличие в лигнине *p*-оксибензилалкогольной и *p*-оксибензилэфирной групп.

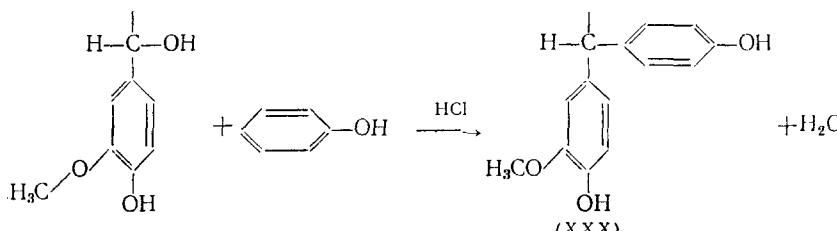
Сравнительно давно было известно¹⁵⁶, что как *p*-оксибензиловый спирт, так и *p*-оксибензиловый эфир при действии HBr очень легко переходят в *p*-оксибензилбромид (реакция A); последний при реакции в эфирном или хлороформном растворе с водным раствором NaHCO₃ переходит в *p*-хинонметид (реакция B):



Наличие хинонметидных реакций (A и B) в растворах легко обнаруживается по изменению кривой абсорбции. Адлер и Стенемур¹⁵⁷, разработав методику проведения «хинонметидных» реакций для различных модельных веществ лигнина, показали, что диоксанхлороформный раствор лигнина Браунса, имевший вначале один максимум кривой абсорбции, после реакции A+B давал новый максимум.

Хроматографическое обнаружение Шорыгиной¹²⁷ группы «бензилового спирта», индофенольная и хинонметидная реакция, а также результаты изучения на моделях реакций сульфирования, сульфидирования, алкилирования солянокислым метанолом — все эти важные исследования убедительно доказывают наличие *p*-оксибензилалкогольных (или эфирных) групп в природном лигнине.

Реакция конденсации лигнина с фенолом в присутствии небольшого количества соляной кислоты также, в известной степени, может быть привлечена для доказательства бензильного углеродного атома. Как известно, при взаимодействии лигнина с фенолом происходит образование феноллигнина, причем фенол присоединяется к гидроксилам лигнина в пара- или орто-положение относительно фенольного гидроксила^{158, 159}.

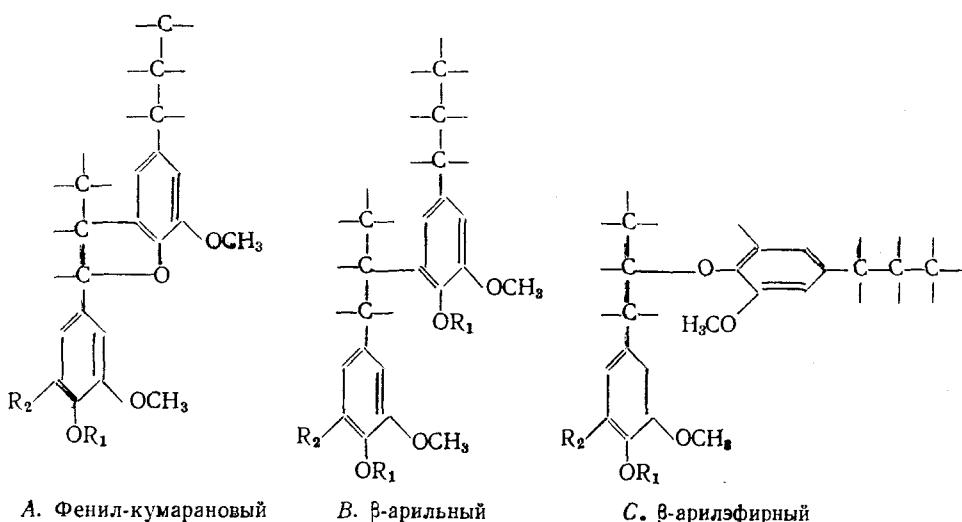


Образование дифенилметановой структуры (XXX) было недавно экспериментально подтверждено¹⁶⁰. Как показал Циглер¹⁵⁵, хинонмонохлоримид отщепляет карбинольную группу из *p*-оксибензилового спирта, а из *p*-оксидифенилметана удаляет метиленовый мостик. Поэтому из соединений с дифенилметановой структурой (XXX) можно ожидать получения двух индофенолов: 1) производного собственно фенола и

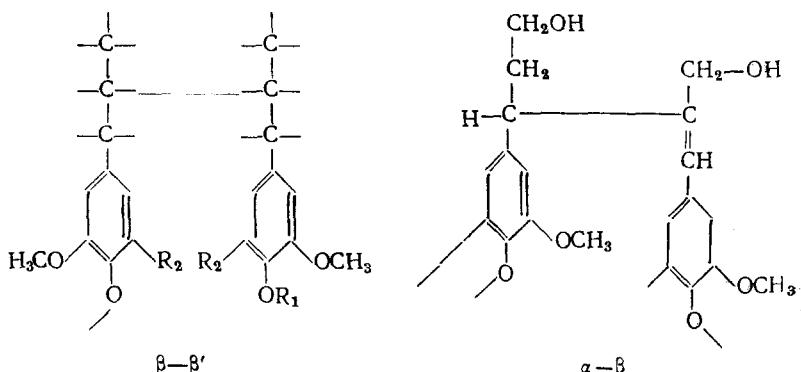
2) «гвяцилиндофенола» типа (XXVIII). Из лигнинов Браунса и Бьюркмана, после взаимодействия с 2,6-ксиленолом, и последующей обработки с хинонмонохлоримидом в слабощелочном растворе удалось выделить и идентифицировать хроматографией на бумаге оба индофенола¹⁶⁰.

Следует отметить, что количественная характеристика реакции между фенолом и «бензильной группой» лигнина не выяснена. Вполне вероятно, что конденсация фенола с гидроксильными группами, идет и у β - или γ -углеродных атомов боковой пропановой цепочки. Не исключена возможность и конденсации с гликолевыми группами боковой цепи¹⁵⁸, хотя количество последних в макромолекуле лигнина, по-видимому, невелико¹⁶¹.

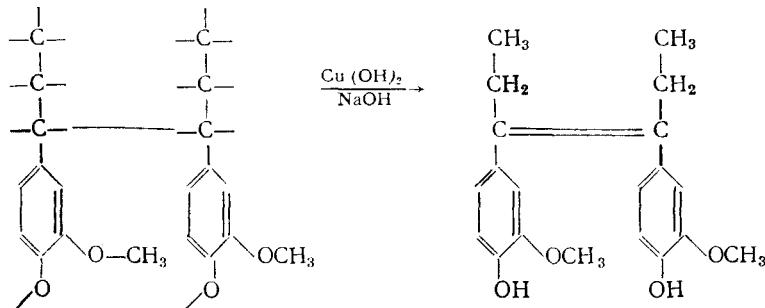
В основных димерных продуктах, полученных Фрейденбергом при энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта и образовании «биохимического лигнина» (VII), (VIII), (IX), (XII), взаимные связи гвяцил-(сирингил)-пропановых звеньев осуществляются при обязательном участии β -углеродного атома боковой цепочки. Изучение процесса дегидрирования кониферилового спирта и ряда модельных соединений^{77, 162, 163} дает основание предполагать в лигнине существование следующих типов связей с участием β -углеродного атома:



Кроме этих трех главных типов следует указать на возможность существования связей между β - β' и α - β -углеродными атомами. Последние недавно были показаны при димеризации коричного спирта¹⁶⁴.



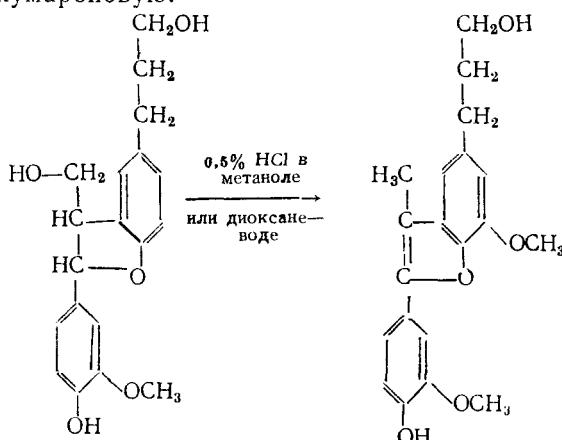
Пирл и Бейер⁵³ предположили существование и α , α' -углеродных связей в лигнине, так как окисление лигносульфоновых кислот щелочной гидрокисью меди приводит к образованию небольшого количества производных стильтбена:



Фенилкумарановая структура (A), рассматривавшаяся в начале 30-х годов как определяющая строение лигнина^{33, 34}, подробно исследованная при реакции сульфитирования¹⁶⁵, как оказалось ныне в связи с последними работами, имеет сравнительно небольшое распространение в лигнинной молекуле. Дегидродиконифериловый спирт, имеющий фенилкумарановую структуру, образуется при биосинтезе лигнина в количестве до 20% от исходного кониферилового спирта.

Для определения распространенности фенилкумарановой структуры, Адлер¹⁶⁶ применил спектрофотометрический метод.

При действии $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$ или HCl в водном диоксане на дегидро-дегидро-диконифериловый спирт или его метиловый эфир было найдено, что насыщенная фенилкумарановая система превращается в ненасыщенную фенилкумарановую:



Фенилкумаран имеет типичный гвайцилпропановый абсорбционный спектр с максимумом около 282 $\text{m}\mu$. Получаемый фенилкумарон обнаруживает как резкое увеличение абсорбции, так и батохромный сдвиг при максимуме около 310 $\text{m}\mu$. Исследование лигнина Бьюркмана, обработанного в течение 24 часов смесью $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$, показало рост абсорбции.

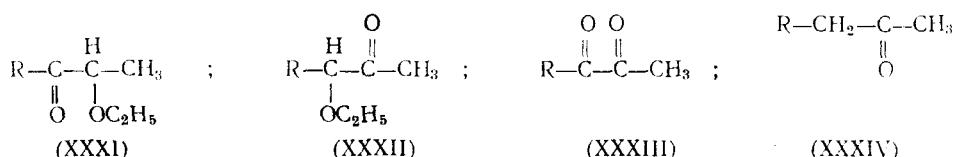
При сравнении с фенилкумароновым максимумом, полученным на модели, оказалось, что в лигнине имеется не более 5—7% фенилкумарановой структуры¹⁵⁴.

Фрейденберг, используя реакции ацетолитического расщепления колец (уксусный ангидрид — уксусная кислота — перхлорная кислота), также пришел к выводу, что природный лигнин содержит сравнительно мало фенилкумарановых циклов.

Возможность существования как фенилкумарановой (тип *A*), так и β -арильной структуры (тип *B*) доказывается получением изогемипиновой кислоты, что было уже отмечено ранее в разделе, посвященном окислительному расщеплению природного лигнина перманганатом калия.

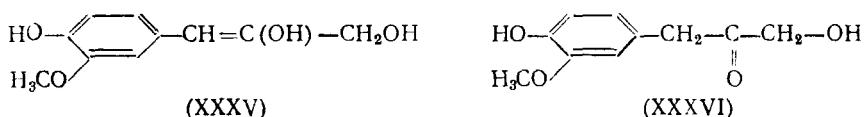
Значительный интерес и важность для понимания характера связей между отдельными мономерами представляют структура β -арилэфирного типа *C*. При биосинтезе лигнина, Фрейденберг выделил среди димерных продуктов с выходом выше 30% гваяцилглицериновый β -конифериловый эфир, имеющий структуру β -арил эфирного типа.

Исследования, выполненные в сороковых годах Гибертом с сотрудниками¹⁶⁷⁻¹⁷¹ показали, что при обработке древесной муки (или выделенных мягким способом лигнинных препаратов) этанолом в присутствии HCl образуется наряду с этаноллигнином четыре кетона:

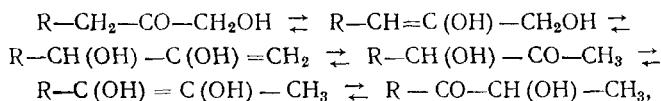


где R = 4-окси-3-метоксифенил для лигнина хвойных пород; или R = 4-окси-3,5-диметоксифенил для лигнина лиственных пород.

Гиберт считал, что природный лигнин хвойных образуется из весьма реакционноспособного β -оксикониферилового спирта (XXXV), являющегося енольной формой кето-спирта (XXXVI).

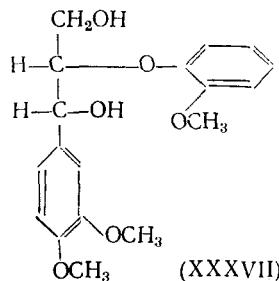


Весьма реакционноспособные боковые цепочки пропилфенольных единиц лигнина, как было им показано¹⁷², претерпевают внутримолекулярные изменения по схеме:



где R = 4-окси-3-метокси- (или 3,5-диметокси)-фенил. В результате таких аллил- и кетоенольных превращений, при этерификации этанолом в присутствии HCl могут возникнуть соединения (XXXI) и (XXXII), а при диспропорционировании R-CH(OH)-CO-CH₃ могут возникнуть — (XXXIII) и (XXXIV).

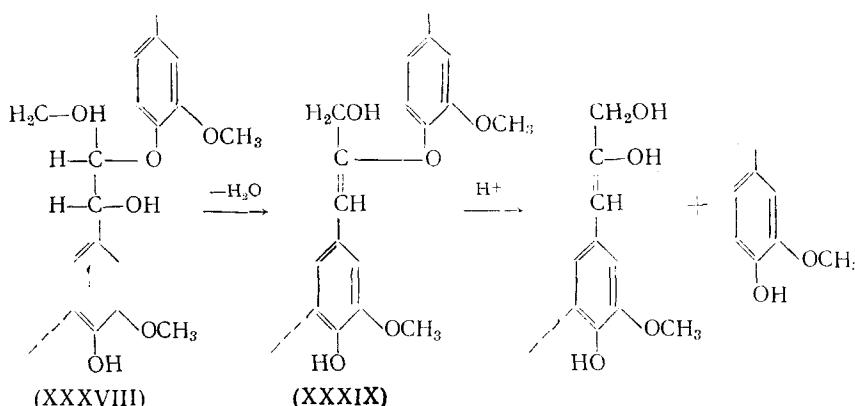
Адлер¹⁶⁶ недавно исследовал в качестве модельного вещества, содержащего β -арилэфирную структуру вератрилглицерин- β -гвяциловый эфир (XXXVII):



Продукт этот при обработке сульфитными растворами или холодным раствором метанола в присутствии HCl превращался в сульфопроизводные или давал метиловый эфир у α -углеродного атома. Но самое главное, он давал, как и лигнин, кетоны Гибберта при этанолизе. Продукты, получаемые при этанолизе лигнина по Гибберту (см. выше)

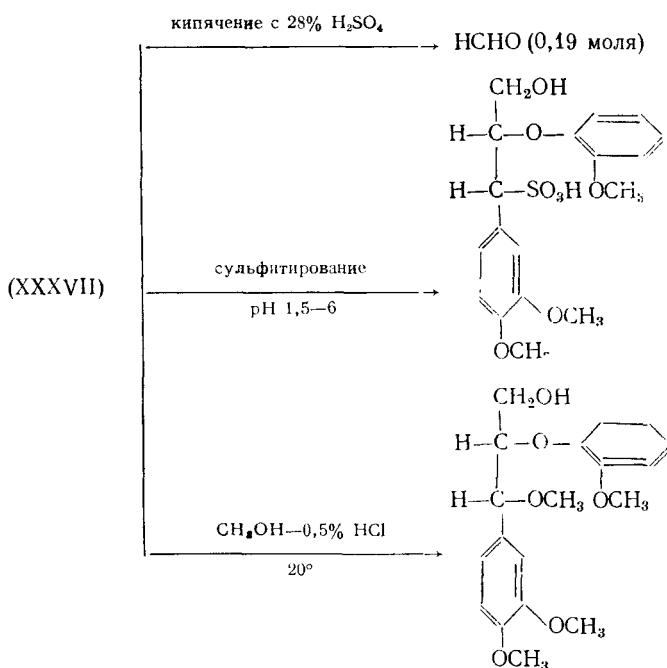
характеризуются значительным содержанием групп $\text{---C}(\text{---CH}_3)$. При нагреве модельного вещества (XXXVII) с 0,2 N хлористым водородом в водном диоксане (1:9) (ацидолиз) освобождался гвяякол, т. е. увеличивалось количество свободных фенольных гидроксилов и образовывались продукты реакции, в которых хроматографически были доказаны кетоны, также имевшие группы $\text{---C}(\text{---CH}_3)$.

Для того, чтобы выявить распространенность β -арилэфирной структуры в лигнине, Адлер¹⁶⁶ воспользовался методом сравнения модельного вещества (XXXVII) и препаратов лигнина в условиях ацидолиза. Были подвергнуты ацидолизу два препарата лигнина: диоксанольно-кислотный лигнин¹⁷³ и лигнин Бьоркмана⁷⁸. В обоих случаях ацидолиз давал растворимую в эфире маслянистую фракцию, содержавшую мономерные «кетоны Гибберта», в дополнение к нерастворимому в воде и эфире твердому веществу. Твердые вещества характеризовались повышенным содержанием свободных фенольных гидроксильных и $\text{---C}(\text{---CH}_3)$ групп. Адлер предполагает, что структуры гвяцилглицерин- β -арилэфира (XXXVIII) в лигнине подвержены кислотному гидролизу. По-видимому, вначале происходит дегидратация, приводящая к энольноарильному эфиру (XXXIX), чувствительному к кислотному гидролизу. Эта реакция выявляет новую фенольную гидроксильную группу в дополнение к оксиконифериловому спирту. Последний подвергается перегруппировкам по Гибберту и дает мономерные кетоны.



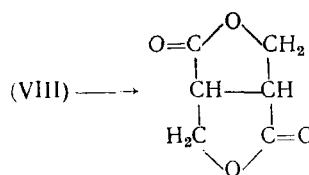
Из сравнения модельных веществ и препаратов лигнина, Адлер¹⁶⁶ заключает, что по меньшей мере от $1/4$ до $1/3$ всех фенилпропановых единиц в еловом лигнине являются гвяцилглицериновыми, несущими β -арилэфирную связь. Такой вывод согласуется и с результатами Фреденберга, достигнутыми при биосинтезе лигнина⁴⁹ энзиматической дегидрогенизацией кониферилового спирта.

Синтетическое модельное вещество — вератрилглицерин- β -гвяциловый эфир (XXXVII), предложенное Адлером, в трех главных реакциях ведет себя подобно лигнину (см. схему на стр. 210):



По этой схеме, соединение (XXXVII) при кипячении с 28% H_2SO_4 дает формальдегид, сульфитируется кислыми растворами и при действии CH_3OH и HCl образует метиловый эфир. Однако продукт этот, в отличие от лигнина, не реагирует с сульфидратом натрия в условиях мягкого сульфидирования^{146–150}. Этот факт еще раз показывает, что моделирование при выяснении структуры лигнина, как и выводы, получаемые при этом, могут иметь лишь относительное значение, так как ни одна модель не может воспроизвести всего многообразия свойств, заложенных природой в макромолекуле лигнина.

Для выяснения наличия в природном лигнине лигнанной структуры, т. е. связей между β -углеродными атомами пропановых боковых цепей (эта структура представлена пинорезинолем (VIII) среди димерных продуктов биосинтеза), была применена¹⁷⁴ реакция расщепления, по Эрдтману¹⁷⁵. Если пинорезиноль метилировать, бромировать, а затем окислить, то должен получиться дилактон диметилолянтарной кислоты.



Однако выделить этот лактон из природного лигнина пока не удалось.

Структуры лигнанного типа, по-видимому, имеются в лигнине, так как природные лигнаны по многим признакам родственны лигнину. Фрейденберг нашел до 20% пинорезиноля среди димерных продуктов биосинтеза. Содержание его в протолигнине древесины требует уточнения.

Третий углеродный (γ) атом боковой пропановой цепочки выявляет свои свойства при реакциях гидрирования, этанолиза и при воздействии горячей концентрированной минеральной кислоты. Получаемые при гидрировании лигнинных препаратов циклогексилпропанолы имеют

первичный спиртовый гидроксил у γ -углеродного атома¹¹⁶⁻¹²⁰; во время этанолиза образуются $\text{—C}(\text{—C}(\text{H}_3)\text{—CH}_3)$ группы. При обработке серной кислотой в результате вторичных реакций получен, правда не с количественным выходом, формальдегид^{174, 176}.

Для доказательства образования формальдегида именно из γ -углеродного атома, Фрейденберг¹⁷⁷, синтезировав бисолигнин из кониферилового спирта с меченым конечным углеродом, показал, что получаемый продукт радиоактивен и действительно возникает за счет γ -углеродного атома. Таким образом, можно полагать, что γ -углеродные атомы боковой пропановой цепочки или свободны, или являются носителями кислородной функции, т. е. связаны с высвобождающимися при химической обработке гидроксильными группами (возможно этифицированными алкилами или арилами). Линдгрен и Микава¹⁷⁸ при помощи цветной реакции обнаружили присутствие небольшого количества корично-алкогольных структурных групп в еловом лигнине.

Высокая активность корично-алкогольной структуры делает невероятным ее присутствие в изолированном лигнине, даже если природный лигнин ее содержит. Поэтому цветные реакции выполнялись на экстрагированных древесных срезах, толщиной $\sim 20 \mu$. После получения цветной реакции (обработка раствором тозилхлорида в пиридине, а затем, после тщательной отмычки, раствором *p*-нитрозодиметиланила и KSCN в водном спирте) абсорбция света этих пластинок определялась спектрофотометром Бекмана.

Конъюгированная относительно ядра двойная связь (т. е. структура боковой цепочки в конифериловом спирте, конифериловом или синаповом альдегидах) является структурным элементом лигнина, встречающимся, по-видимому, в небольшом количестве.

Конифериловый альдегид найден Фрейденбергом⁴⁹ среди димерных продуктов биосинтеза в небольшом количестве (1%).

Для природного лигнина еловой древесины характерна цветная реакция (реакция Визнера) с флороглюцином, дающая красное окрашивание. Адлер^{179, 180} объясняет ее взаимодействием последнего с конифериловым альдегидом, впервые им выделенным с небольшим выходом из древесины. Эти выводы были подтверждены также Кратцлом и Пью^{181, 182}. Количество кониферилальдегидных групп в лигнине очень невелико, примерно, 0,1%¹⁸³, т. е. на каждые 35 фенилпропановых единиц (в лигнине Браунса) или каждые 40—60 единиц в лигносульфоновой кислоте имеется одна подобная структурная единица^{179, 180}.

Если строение фенилпропановых структурных единиц лигнина и, в значительной степени, принципы их взаимосвязи стали ясны, то характеристика боковой цепочки во многом требует дополнительных исследований.

В связи с новой работой по определению карбонильных групп в лигнине боргидридным методом⁹⁷, по которой на каждые две фенилпропановые структурные единицы приходится почти одна карбонильная группа (0,41—0,48 CO/OCH₃), необходимо пересмотреть как распределение кислорода в боковой цепочке, так и имеющиеся представления о ее структуре. Поэтому «проблема боковых цепей» одна из важнейших в химии лигнина¹⁸⁴. Конституция боковых цепей лигнина неясна и трудно поддается определению вследствие их тенденции к перегруппировкам и изменению позиций заместителей в зависимости от метода, используемого при выделении лигнина. Однако после работы Гирера⁹⁷ на роль карбонильных групп в боковой цепочке обращено большое внимание и в дальнейших исследованиях модельные вещества, по-видимому, будут включать как обязательный элемент карбонильную группу в своей пропановой боковой цепочке. Поэтому опубликованные за по-

следние годы схематические структуры лигнина⁴⁴, в которых боковые пропановые цепочки почти лишены карбонильных групп (как это вытекало из ранних исследований), далеки от действительной картины.

За последние годы были выполнены многочисленные исследования, посвященные характеристике физических свойств макромолекулы лигнина¹⁸⁵. Молекулярные веса изучались на растворимых лигнинах и лигнинных производных различными методами^{186, 187}. Получаемые значения колебались в пределах 300—14 000. Размеры молекулы, вероятно, зависят от гидролитической деградации во время изоляции и от конденсации в большие молекулы.

Для лигнинов, растворимых в органических растворителях, молекулярные веса колеблются в пределах 800—10 000. Высокий молекулярный вес найден для лигносульфонатов (20 000—100 000), что объясняется конденсационными процессами, протекающими (вследствие кислотности среды) в начальной стадии сульфирования.

Результаты, полученные на основе измерения диффузии, заставляют рассматривать модель лигнина в виде спутанной спирали¹⁸⁸. Рентгенографическое исследование, выполненное Бехерером¹⁸⁹, отвергло представление Иодля¹⁹⁰ о кристаллитном строении лигнина; последний является типичным аморфным веществом, имеющим трехмерную структуру.

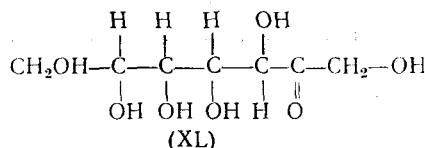
Среди работ, посвященных физико-химическим свойствам лигнина древесины необходимо отметить фундаментальное исследование коллоидной природы и лиофильных свойств лигнина, выполненное Одинцовым¹⁹¹. На многочисленном экспериментальном материале автор вскрыл закономерности набухания растительной клетки в различных средах и роль лигнина в этих процессах, важных для понимания механизма гидролиза древесины.

* * *

Обзор главнейших работ, опубликованных за последние 12 лет, связанных с изучением природы, структуры и свойств лигнина, позволяет прийти к некоторым предварительным выводам и обобщениям. Эти выводы, естественно, не претендуют на исчерпывающий охват широкого и разнообразного материала, подчас спорного и противоречивого. Прежде всего, следует подчеркнуть, что ароматическая природа основной части «полимолекулы»* лигнина не вызывает сомнений.

Ароматические структурные звенья предсуществуют в природном лигнине и они образуются в результате сложных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в живой растительной клетке при участии полифункциональной ферментативной системы, доказанной многочисленными исследованиями.

Наиболее сложные проблемы ассимиляции CO_2 живой клеткой с получением углеводных веществ и дальнейшая трансформация их в ароматические продукты получили новое освещение, когда выяснилась роль фосфорных соединений седогептулозы (XL) в фотохимическом превращении двуокиси углерода в углеводы в живых растениях¹⁹².



1,7-Дифосфат седогептулозы в результате энзиматического воздействия претерпевает замыкание в цикл с последующим превращением

* Под «полимолекулой» Фрейденберг предложил понимать молекулу, образовавшуюся при повторении, не обязательно обычном, единицы мономера.

в ароматические мономеры лигнина, как было показано ранее на схеме (см. биосинтез ароматических веществ бактериями).

Трудно что-либо сказать об очередности в образовании углеводов и циклогексеновых предшественников лигнина, но несомненно их генетическое родство и очевидны химические связи между сформировавшимся лигнином и углеводами в растительной клетке.

В процессе филогенетического развития растения приобретали прочность и жесткость при обязательном участии лигнина. Волокна хлопка, состоящие из чистой целлюлозы, существенно отличаются от волокон древесины, стенки клеток которой лигнифицированы. Электронная микроскопия показала, что в этих клетках жгуты целлюлозы заключены в аморфную массу лигнина и гемицеллюлоз, причем одним из наиболее часто обнаруживаемых веществ этой группы является ксилан¹⁹².

Наличие в древесине лигниногемицеллюлозного комплекса доказано, и, как нам кажется, может быть привлечено для объяснения трудностей выделения неизмененного природного ароматического лигнина из растительной ткани.

Лигнин не единообразно распределен в растительной клетке. В препаратах, выделенных методом Бьюркмана из еловой древесины, имеется несколько фракций, отличающихся не только по содержанию остаточных углеводов, но, по-видимому, и по степени конденсации собственно ароматического лигнина, входящего в состав комплекса. Это доказывается получением различных по молекулярному весу лигносульфоновых кислот и вытекает из самого факта постепенной лигнификации клетки, проходящей во времени.

Связи лигнина с углеводами, как было показано, не однозначны. Помимо легкогидролизуемых β -фенилглюкозидных и труднее расщепляемых бензильноэфирных связей, возможно существование прочных $-\text{C}-\text{C}-$ связей между лигнином и углеводами. Косвенное доказательство этому можно найти в работе Кратцля с сотрудниками¹⁹³, показавших, что метанол, внедренный в лигнин, может частично образовывать помимо бензилалкогольных групп стабильные $-\text{C}-\text{C}-$ связи.

Весьма убедительные и эффективные исследования Фрейденберга по биосинтезу лигнина на основе кониферилового спирта вскрыли важные закономерности в принципах конденсации ароматических мономеров. В последней работе, опубликованной недавно¹⁹⁴, он получил в результате энзиматического дегидрирования кониферилового спирта в присутствии сахаров новый класс углеводных соединений — эфиры сахаров лигнинных структурных звеньев. Еще ранее Зигель¹⁹⁵ привел данные об участии целлюлозы в окислительной полимеризации эвгенола при образовании из него лигнина. Эти работы показывают, что образование лигнина в растительной клетке из ароматических мономеров протекает при обязательном участии углеводов, которые в прежних исследованиях Фрейденберга игнорировались.

В свете его последних экспериментальных данных¹⁹⁴ кажутся вполне вероятными выводы Трайнарда¹⁹⁶ о том, что углеводные компоненты, входящие в состав молекулы лигнина, не связаны с полизонной цепью.

Однако в качестве ароматического мономера при формировании лигнинных веществ отнюдь не следует рассматривать только конифериловый спирт. Получены лигнины и на основе других фенилпропановых мономеров феруловой кислоты, коричной кислоты, эвгенола.

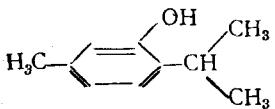
Возможность получения кониферина из фенилаланина²² представляется важным аргументом для обоснования вероятного подобия исходных веществ, принимающих участие в формировании белка и стенок живой растительной клетки. Присутствие небольшого количества азота в составе лигнина сейчас может быть объяснено возможным участием фенилаланина или тирозина при биосинтезе кониферина и затем лигнина в клетке.

Образование лигнинных веществ на основе фенилпропановых мономеров, не содержащих метоксилов (коричная кислота, фенилаланин) указывает на то, что процесс метоксилирования, по-видимому, является последним этапом в формировании ароматических предшественников лигнина.

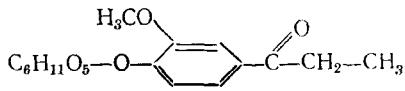
Обнаружены неметоксилированные ароматические ядра и в сформировавшемся лигнине. Так, Смит¹⁹⁷ из лигнина осины выделил 6,9% оксибензойной кислоты, присоединенной, по его мнению, при помощи сложно-эфирных связей к алифатическим гидроксилам боковой цепочки молекулы лигнина. Учитывая высокую реакционную способность гидроксильной группы у α -углеродного атома, можно вполне допустить, что к нему присоединяются не только углеводные остатки (аддукты с сахаром, полученные Фрейденбергом, или остатки кониферилового спирта) но и ароматические мономеры.

Энзиматическая система лигнификации растений отнюдь не универсальна, а строго специфична.

При введении в растущую ткань, меченого ванилина не образуется лигнина с радиоактивными свойствами. Следовательно, ванилин не усваивается при биосинтезе лигнина. Характерно, что все меченные ароматические мономеры, испытанные в качестве предшественников лигнина методом введения (имплантация) в растущую ткань и дававшие соответствующие лигнинные препараты имели боковую пропановую цепочку. Однако не всякая фенилпропановая единица может быть усвоена при биосинтезе. При прорастании делигнифицированной ткани еловой коры на тимоле (XL I) или на пропиогвайяконглюкозе (XL II) характерная для лигнина цветная реакция с флороглюцином не обнаруживается; зато при культивировании той же ткани на средах, содержащих кониферин, она отчетливо доказывается¹⁹⁸.



(XL I)



(XL II)

Биохимические исследования лигнификации должны привести к точной характеристике участвующих энзиматических систем с разграничением их функций.

Порядок связей между ароматическими предшественниками лигнина, как можно видеть из приведенного обзора, не однозначен. Это объясняется наличием высокоактивных функциональных боковых группировок и реакционноспособных позиций в фенольном ядре, обладающих большими потенциальными возможностями для конденсации. В отличие от других природных и синтетических полимеров, «полимолекула» лигнина обладает нерегулярной структурой⁴⁹. Однако нерегулярность не равнозначна хаосу или случайности в принципах конденсации мономеров. Лигнин, как и другие природные полимеры, имеет свой порядок строения. Он более сложен и труднее распознаем.

Принципы моделирования лигнинных реакций, нашедшие широкое применение в химии лигнина за последние 12–15 лет, раскрывшие многие особенности лигнина, имеют все же ограниченную ценность.

Необходим критический подход при попытках, пользуясь методом аналогии, перенести на лигнин закономерности, найденные на моделях.

«Полимолекула» лигнина, выделенного по Бьюркману, обладает молекулярным весом 11–12 тысяч. Ее коллоидные свойства, стericеские факторы значительно суживают применимость обычных методов, в том числе и оптических, для определения функциональных групп (например, фенольных гидроксилов, карбонилов). Все это требует раз-

работки новых методов и реакций, специфичных для главнейших структурных элементов.

Перспектива дальнейших работ в области химии лигнина будет, по-видимому, включать как главную проблему — раскрытие природы неароматических групп, в частности, боковой пропановой цепочки. Ее лабильность, склонность к перегруппировкам, обусловливает разнообразие функций кислородных атомов, связанных с углеродными атомами боковых цепей. Внутримолекулярные изменения в них были показаны в исследованиях Гибберта¹⁶⁷⁻¹⁷¹ и приведены нами ранее. Кислород, по схеме Гибберта, может быть в боковой цепочке в виде карбонила, спиртового или енольного гидроксилов. Постулировать какую-то одну определенную структуру боковой пропановой цепочки, как нам представляется, неправильно, так как это противоречит фактам ее чрезвычайной изменчивости.

Вполне возможно допустить, что значительные расхождения в аналитических данных (при определении карбонильных групп, фенольных и кислых спиртовых — енольных групп) имеют своим источником природу боковых пропановых цепочек, меняющуюся в зависимости от условий опыта.

Важно отметить, что на трех углеродных атомах боковой цепочки осуществляется большинство конденсационных процессов, приводящих к получению «полимолекулы» лигнина, нерегулярность структуры которой в значительной степени объясняется природой боковых цепей. Они являются местом образования не только простых эфирных, но и углерод-углеродных связей между собой и с арильными остатками ($\alpha - \alpha^1$; $\alpha - \beta$; β -арильные связи и т. д.).

Боковые цепи ответственны и за дополнительные конденсационные процессы, протекающие в «полимолекуле» лигнина при многих технически важных способах переработки древесины (гидролиз древесины, целлюлозно-бумажное производство).

Наличие и количество двойных связей в боковых цепях еще недостаточно выяснено. Путем измерения ядерного магнитного резонанса в препаратах искусственного лигнина двойных связей доказать не удалось. Вацек считает, что их содержание ниже 0,1 на фенилпропановую единицу⁶².

Ароматический остов лигнина строится на основе трех гидроксилированных (в положении пара относительно боковой цепи) бензольных ядер, в различной степени метоксилированных (4-окси; 4-окси-3-метокси; 4-окси-3,5-диметоксифенильные ядра). Они встречаются в различных соотношениях, но преобладающей, особенно в лигнине хвойной древесины, является гваяцильная (4-окси, 3-метокси) группировка.

Ароматические ядра лигнинов в результате направляющего влияния фенольного гидроксила имеют активные главным образом 5 и частично 6 позиций. В 5 позиции ядра происходит как образование дифенильных структур, так и присоединение к β -углеродному атому боковой цепочки соседнего звена. Фенольные гидроксилы обусловливают образование фенил-эфирных и глюкозидных связей.

На основании исследований Фрейденберга и Адлера, можно считать, что господствующей формой связи фенилпропановых звеньев в природном лигнине является β -арилэфирная, представленная в гваяцилглицериновом — β -конифериловом эфире (IX).

В настоящее время еще нет достаточных оснований для того, чтобы представить «полимолекулу» лигнина, пользуясь обычной символикой органической химии. Речь может идти о частных деталях, о фрагментах картины, имеющей еще много белых пятен.

Большие успехи в изучении лигнина, достигнутые за последние годы, дают основание предполагать, что задача раскрытия структуры этого природного феномена близка к своему окончательному разрешению.

ЛИТЕРАТУРА

- С. М. Манская, Усп. совр. биол., **44**, вып. I, 19 (1957).
- F. F. Nord, G. De Stevens, Naturwiss., **39**, 479 (1952).
- G. De Stevens, F. F. Nord, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **39**, 80 (1953).
- G. Eberhardt, W. J. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2835 (1956).
- G. Eberhardt, E. E. Nord, Arch. Biochem. a. Biophys., **55**, 578 (1955).
- G. Eberhardt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2832 (1956).
- B. D. Davis, F. F. Nord, Adv. Enzymol., **16**, 2471 (1955).
- G. Ehrensvard, Ann. Rev. Biochem., **24**, 275 (1955).
- M. Hasegawa, S. Joshida, T. Nakagawa, Kagaku (Tokyo), **24**, 421 (1954).
- W. J. Shubert, S. N. Acerbo, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **79**, 251 (1957).
- F. F. Nord, W. J. Schubert, Scientific Amer., **199**, No. 4 (1958).
- U. Weiss, B. D. Davis, E. S. Mingoli, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5572 (1953).
- J. J. Salamon, B. D. Davis, там же, **75**, 5567 (1953).
- B. D. Davis, Science, **118**, 251 (1953).
- G. H. Beaton, G. Ozawa, I. R. Beaton, R. W. McHenry, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **83**, 781 (1953).
- S. A. Brown, A. C. Neish, Nature, **175**, 688 (1955).
- J. Baddiley, G. Ehrensvard, E. Klein, L. Reio, E. Saluste, J. Biol. Chem., **183**, 777 (1950).
- G. Eberhardt, W. J. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2835 (1956).
- S. A. Brown, A. C. Neish, Canad. J. Biochem., **33**, 948 (1955); Nature, **175**, 688 (1955).
- H. Börner, Naturwiss., **43**, 129—130 (1956).
- K. Freudenberg, Angew. Chemie, **68**, 508 (1956).
- K. Freudenberg, Ind. Eng. Chem., **49**, 1384 (1957).
- S. V. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod, B. B. Brodie, J. of Biol. Chem., **208**, (1954); B. B. Brodie, J. Axelrod, F. Shore, S. V. Udenfriend, там же, **208**, 741 (1954).
- H. S. Mason, F. F. Nord, Adv. Enzymol., **16**, 105 (1955).
- R. U. Byerrum, J. H. Flockstra, L. I. Dewey, C. D. Ball, J. Biol. Chem., **210**, 633 (1954).
- K. Freudenberg, H. Reznik, W. Fuchs, M. Reichert, Naturwiss., **42**, 29 (1955).
- K. Freudenberg, A. Sakakibara, Ann., **623**, 129 (1959).
- Ф. И. Корчемкин, Биохимия, **14**, 258 (1949).
- K. Freudenberg, B. L. Zechmeister, Fortschr., Chem. org. Naturstoffe. (Wien.) **II**, 43 (1954).
- K. Freudenberg, Angew. Chemie, **68**, 84 (1956).
- F. Tiemann, B. Mendelson, Ber., **8**, 1136 (1875).
- P. Klasen, Sv. Kem. Tidskr., **9**, 135 (1897).
- H. Erdtman, Biochem. Ztschr., **258**, 172 (1933); Lieb. Ann., **503**, 283 (1933).
- H. Cousin, H. Herissey, C. r., **147**, 247 (1908); Bull. Soc. Chim. France (4), **3**, 1070 (1908).
- K. Freudenberg, J. Harkin, M. Reichert, T. Fukuzumi, Ber., **91**, 581 (1958).
- K. Freudenberg, Fourth Int. Congr. Biochem., Vienna, Sept. 1958, Sympos. II.
- K. Freudenberg, L. Knopf, Ber., **90**, 2857 (1957).
- K. Freudenberg, F. Niedercorn, Ber., **91**, 591 (1958).
- K. Freudenberg, Ind. Eng. Chem., **49**, 1384 (1957).
- K. Freudenberg, Ružicka-Festschrift, Croat. Chem. Acta, **29**, 189 (1957).
- K. Freudenberg, L. Zechmeister, Progr. Chem. Org. Nat. Prod., **II**, 43 (1954).
- K. Kratzl, G. Billek, Monatsch. Chem., **84**, 413 (1953); **85**, 845 (1954).
- K. Kratzl, G. Billek, A. Graf, W. Schweers, Monatschr. Chem., **87**, 60 (1956).
- E. Adler, Ind. Eng. Chem., **49**, 1377 (1957).
- H. Erdtman, там же, **49**, 1358 (1957).
- С. М. Манская, Усп. совр. биол., **23**, 203 (1947).
- H. S. Mason, M. Gronin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 491 (1955).
- S. M. Siegel, Physiol. Plantarum, **6**, 134 (1953); **8**, 20 (1955).
- K. Freudenberg, J. Polymer Sci., **29**, 438 (1955).
- K. Freudenberg, H. Schlüter, Ber., **88**, 617 (1955).
- K. Freudenberg, W. Eisenhut, Ber., **88**, 626 (1955).
- G. Aulin-Erdtmann, L. Hegbom, Sv. Papperst., **59**, 363 (1956).
- I. A. Pearl, D. L. Beuer, Tappi, **39**, 171 (1956).
- E. Adler, S. Häddroth, Sv. Papperst., **52**, 321 (1950).
- K. Freudenberg, G. Grion, J. Harkin, Angew. Chemie, **70**, 743 (1958).
- K. Freudenberg, R. Kraft, W. Heimberger, Ber., **84**, 472 (1951).
- Н. Н. Шорыгина, Т. В. Изумрудова, Хим. наука и пром., **6**, 747, (1959).
- K. Kratzl, Mikrochim. Acta, **1956**, No 1—3, 159.

59. F. E. Brauns, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2120 (1939); J. Org. Chem., **10**, 211 (1945); Am. Chem. Soc., **68**, 1721 (1946).
60. M. A. Buchanan, F. E. Brauns, R. L. Leag, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1297 (1949).
61. J. Kawamura, T. Higuchi, J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan), **9**, 454 (1953); C. A., **48**, 1675 (1954).
62. A. Wacek, Öster. Chem. Ztg., **60**, 33 (1959).
63. J. W. T. Merewether, Holz-Forsch., **11**, No. 3, 65 (1957).
64. B. O. Lindgren, Sv. Papperst., **61**, 18B, 669 (1958).
65. B. O. Lindgren, Acta Chem. Scand., **12**, 3, 447 (1958).
66. A. Björkman, Ind. Eng. Chem., **49**, 1395 (1957).
67. E. E. Brauns, H. Seiler, Tappi, **35**, 67 (1952).
68. P. Traynard, A. M. Aygoud, A. Eymery, Assoc. Techn. Ind. Papiere Bull., **45**, (1953).
69. P. Traynard, A. Eymery, Holzforsch., **9**, 172 (1955).
70. J. Kawamura, T. Higuchi, Res. Bulletin Fac. Agr., Gifu Univ. (Japan), **2**, 67 (1953); C. A., **46**, 9841 (1952); **47**, 4079 (1953); **48**, 1675 (1954).
71. A. Hayashi, J. Tachi, Nippon Nogli-Kagaku Kaishi, **30**, 442 (1956).
72. E. Aaltio, Ann. Acad. Sci. Fenniae, ser. A, **11**, No 88 (1958).
73. E. Aaltio, R. H. Roshier, Paperi ja Puu, **36**, 157 (1954).
74. A. Hayashi, J. Tachi, Tappi, **41**, 9, 173A (1958).
75. J. W. McKinney, Paper Trade J., **122**, 4, 68 (1946).
76. S. Häggroth, B. Lindberg, Sv. Papperst., **59**, 870 (1956).
77. E. Adler, B. Lindgren, там же, **55**, 563 (1952).
- 77a. H. Schmidt, Zellst. u. Papier, **1**, 3 (1956).
78. A. Björkman, Nature, **174**, 1057 (1954); Sv. Papperst., **59**, 477 (1956); **60**, 243, 329 (1957); A. Björkman, Person, там же, **60**, 158, 285 (1957); Ind. Eng. Chem., **49**, 9, 1395 (1957).
79. J. Pew, Tappi, **40**, 553 (1957).
80. М. И. Чудаков, ДАН, № 6, 783, (1948); ЖПХ, 22, вып. 4 (1949).
81. F. F. Nord, W. L. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **72**, 977 (1950).
82. H. Grohn, W. Deters, Holzforsch., **13**, 1, 8 (1959).
83. H. G. Arlt, J. K. Sarkanen, C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 9, 1904 (1956).
84. B. Holmberg, S. Runius, Sv. Kem. Tidskr., **37**, 189 (1925).
85. A. Wacek, H. Däubner-Rettenbacher, Monatsschr. Chem., **81**, 266 (1950).
86. B. Holmberg, Ing. Vetenskapsakad. Handl., **1934**, No 131.
87. E. Hägglund, T. Rosenquist, Biochem. Ztschr., **179**, 376 (1926).
88. H. G. Arlt, J. K. Sarkanen, C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1904 (1956).
89. F. E. Brauns, The Chemistry of Lignin (1952).
90. F. E. Brauns, Das Papier **23/24**, 446 (1953).
91. R. Willstätter, L. Zechmeister, Ber., **46**, 2401 (1913).
92. K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, Ber., **62**, 1814 (1929).
93. P. F. Ritchie, C. B. Purves, Pulp a. Paper Mag. Can., **48**, 74 (1947); W. J. Wald, P. F. Ritchie, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1371 (1947).
94. S. F. Kudzin, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4619 (1954).
95. S. Hernestam, Svensk Kem. Tidskr., **67**, 37 (1955).
96. E. Adler, S. Hernestam, Acta Chem. Scand., **9**, 319 (1955).
97. I. Gierer, S. Söderberg, Acta Chem. Scand., **13**, 127 (1959).
98. K. Kratzl, G. Billek, Holzforsch., **10**, 6 (1957).
99. М. И. Чудаков, Н. И. Никитин, С. И. Сухановский, Хим. наука и пром., № 4, 408 (1957).
100. K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler, Ber., **73**, 167 (1940).
101. K. Freudenberg, W. Lautsch, Naturwiss., **27**, 227 (1939).
102. K. Freudenberg, H. F. Müller, Ber., **71**, 1621 (1938).
103. R. H. J. Creighton, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **66**, 37 (1944).
104. D. E. Bland, Nature, **164**, 1093 (1949).
105. D. E. Bland, G. H. W. E. Cohen, Austral. J. Sci. Res., **A3**, 642 (1950).
106. B. Leopold, Acta Chim. Scand., **6**, 38 (1952).
107. J. A. Pearl, D. L. Beyer, Tappi, **33**, 508 (1950).
108. K. Freudenberg, A. Janson, E. Knof, A. Haag, Ber., **69**, 1415 (1936).
109. H. Richtzenhain, Sv. Papperst., **53**, 644 (1950); Acta Chem. Scand., **4**, 206, 589 (1950).
110. K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek, F. Klink, Ber., **71**, 1810 (1938).
111. K. Freudenberg, M. Meister, E. Flickinger, Ber., **70**, 500 (1937).
112. H. Richtzenhain, Ber., **83**, 488 (1950).
113. K. Freudenberg, F. Niederkorn, Ber., **89**, 2186 (1956).
114. J. C. Pew, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1678 (1951); **74**, 2850 (1952); **77**, 2831 (1955).
115. B. Leopold, Pulp a. Paper Mag. Can., **55**, No 3 (1954).
116. B. E. Harris, J. D'Janni, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1467 (1938).

117. W. Lautsch, Cellulosechem., **19**, 69 (1941); Brennst. Chem., **23**, 265 (1941).
118. W. Lautsch, G. Piazolo, Ber., **74**, 1891 (1941).
119. C. P. Brewer, L. M. Cooke, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **70**, 57 (1948).
120. E. E. Harris, H. Adkins, Paper Trade J., **107**, 20, 38 (1938).
121. J. M. Pepper, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **70**, 67 (1948).
122. J. Halmekoski, T. Enquist, Suomen Kemistilehti, No 2, 53 (1956).
123. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, ЖОХ, **17**, 2058 (1947); **18**, 528 (1948); 1199 (1950).
124. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина, ЖОХ, **19**, 1658 (1948); ДАН, **64**, 689 (1949).
125. А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина, ЖОХ, **23**, 9 (1953); **23**, 4 (1953).
126. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели и А. Ф. Семечкина, Гидролизн. пром., № 2 (1949).
127. А. Ф. Семечкина и Н. Н. Шорыгина, ЖОХ, **28**, 3265 (1958).
128. Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН СССР, 1951, стр. 311.
129. K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo, Ber., **74**, 1891 (1941).
130. D. E. Read, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **74**, 120 (1952).
131. J. M. Cabott, C. B. Purves, Pulp a. Paper Mag. Can., **57**, 151 (1956).
132. М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. Г. Акимова, ЖПХ, **32**, 608 (1959).
133. K. Freudenberg, K. Dall, Naturwiss., **42**, 22, 606 (1955).
134. S. Hernestam, Sv. Kem. Tidskr., **67**, 37 (1955).
135. O. Goldschmid, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3780 (1953); Analyt. Chem., **26**, 1421 (1954).
136. H. Brockmann, G. Meyer, Ber., **86**, 1514 (1953).
137. J. P. Butler, T. P. Czepiel, Analyt. Chem., **28**, 1468 (1956).
138. G. Aulin-Erdmann, Sv. Papperst., **55**, 745 (1952); **56**, 91 (1953); **57**, 745 (1954); Naturstoffe, **11**, 43 (1954).
139. B. Holmberg, Sv. Papperst., **39**, 113 (1936).
140. S. Rydholm, S. Lagergren, Sv. Papperst., **62**, 103 (1959).
141. E. Häggglund, The Chemistry of Wood, N. Y., 1952.
142. W. J. Brickmann, J. M. Cabott, C. B. Purves, Pulp a. Paper Mag. Can., **60**, 2, T55 (1959).
143. B. Lindgren, Acta Chem. Scand., **5**, 603 (1951).
144. B. Lindgren, Sv. Papperst., **55**, 78 (1952).
145. E. Adler, J. Gierer, Acta Chem. Scand., **9**, 84 (1955).
146. J. Gierer, B. Alfredsson, там же, **11**, 1516 (1957).
147. H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 50 (1954).
148. J. Gierer, B. Alfredsson, Sv. Papperst., **62**, 434 (1959).
149. E. E. Brauns, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2120 (1939).
150. A. Björkmann, Sv. Papperst., **59**, 477 (1956); **60**, 157 (1957).
151. C. L. Luke, Ind. Eng. Chem., Anal. ed., **15**, 602 (1943).
152. J. Gierer, B. Alfredsson, Ber., **90**, 1240 (1957).
153. T. Enquist, E. Häggglund, Sv. Papperst., **53**, 85 (1950).
154. J. Gierer, Acta Chem. Scand., **8**, 1319 (1954); Ber., **89**, 257 (1956).
155. E. Ziegler, K. Gartler, Mh. Chem., **79**, 637 (1948); **80**, 759 (1949).
156. K. Auwers, O. Müller, Ber., **35**, 114 (1902).
157. E. Adler, B. Stenemur, Ber., **89**, 291 (1956).
158. М. И. Чудаков, ЖПХ, **29**, 1418 (1956).
159. B. Leopold, J. L. Malmstrom, Acta Chem. Scand., **5**, 936 (1951).
160. J. Gierer, XIV Kongress für reine und angewandte Chemie, Zürich, 1955, Vortragsreferate, стр., 231.
161. B. O. Lindgren, A. Saeden, Acta Chem. Scand., **6**, 963 (1952).
162. E. Adler, B. Lindgren, U. Saeden, Sv. Papperst., **55**, 245 (1952).
163. E. Adler, S. Illner, там же, **55**, 238, (1952).
164. K. Freudenberg, O. Ahenau, Mh. Chem., **87**, 1, 1—7 (1956).
165. K. Freudenberg, M. Meister, E. Flickinger, Ber., **70**, 500 (1937).
166. E. Adler, J. M. Pepper, E. Ericsoo, Ind. Eng. Chem., **49**, 1391 (1957).
167. L. Brickmann, W. Hawkins, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **62**, 8, 2149 (1940); **63**, 2149 (1941).
168. M. Kulka, W. Hawkins, H. Hibbert, там же, **63**, 2371 (1941).
169. H. Hibbert, Biochem. Rev., **11**, 183, (1942).
170. L. Mitchell, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **66**, 602 (1944); J. Gardner, H. Hibbert, там же, **66**, 607 (1944).
171. J. Gardner, Canad. J. Chem., **32**, 532 (1954).
172. L. Mitchell, T. Evans, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **66**, 604 (1944).
173. E. Adler, E. Ericsoo, Acta Chem. Scand., **9**, 34 (1955).
174. K. Freudenberg, в книге L. Zechmeister «Fortschr. Chem. org. Naturstoffe» (Wien), Bd. 11, 43, (1954).
175. H. Erdmann, J. Gripenberg, Acta Chem. Scand., **1**, 71 (1947).
176. K. Freudenberg, G. Dietrich, Lieb. Ann., **563**, 146 (1949).
177. K. Freudenberg, F. Bittner, Ber., **86**, 155 (1953).

-
178. B. Lindgren, H. Mikawa, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 826 (1957).
179. E. Adler, E. Björquist, S. Häggroth, там же, **2**, 93 (1948).
180. E. Adler, L. Elemer, там же **2**, 839 (1948).
181. K. Kratzl, F. Rettenbacher, *Mh. Chem.*, **80**, 622 (1949).
182. J. C. Pew, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1678 (1951); **74**, 5784 (1952).
183. K. Kratzl, *Mikrochim. Acta*, **1956**, No 1—3, 159.
184. A. Wacek, K. Kratzl, *J. Polymer Sci.*, **III**, No 4 (1948).
185. D. Goring, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **58**, No 5, 165 (1957).
186. V. Felicetta, A. Ahola, J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1899 (1956).
187. S. Gross, K. Sarkapen, C. Schuerch, *Anal. Chem.*, **30**, 518 (1958).
188. J. Gordon, a. S. Mason, *Can. J. Chem.*, **33**, 1477, 1491 (1955).
189. G. Becherer G. Voigtlaender-Tetzner, *Naturwiss.*, **42**, 577 (1955).
190. R. Jodl, *Brennst. Chem.*, **23**, 163, 175 (1942).
191. П. Н. Одинцов, Докторская диссертация, АН Латв. СССР, Рига, 1957.
192. Э. Л. Херст, из книги «Перспективы развития органической химии» стр. 163, ИЛ, М., 1959.
193. D. E. Bland, G. Billek, K. Gruber, K. Kratzl, *Holzforsch.*, **13**, 6 (1959).
194. K. Freudenberg, G. Grion, *Ber.*, **92**, 1355 (1959).
195. S. M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 1753 (1956).
196. P. Traynard, A. Ayroud, *Bull. Soc. Chim. France*, No 3, 345 (1954).
197. D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2347.
198. O. Häartel, A. Wacek, S. Merallia, *Holzforsch.*, **12**, 33 (1958).

Гос. НИИ гидролизной
и сульфито-спиртовой
промышленности
