

УДК 547.992.3

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ЛИГНИНА. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИГНИНА (ОБЗОР)

© А.Ф. Гоготов*, И.М. Лужанская

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1,
Иркутск, 664033 (Россия)
Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83,
Иркутск, 664074 (Россия). E-mail: alfgoga@irk.ru

Обобщены экспериментальные данные и разработанные авторами методики по применению реакции сочетания лигнина с солями диазония для анализа лигнина и его изменений при щелочных варках и биоделигнификации, а также применению спектральных свойств азопроизводных различных лигнинов для определения их при совместном присутствии.

Предисловие

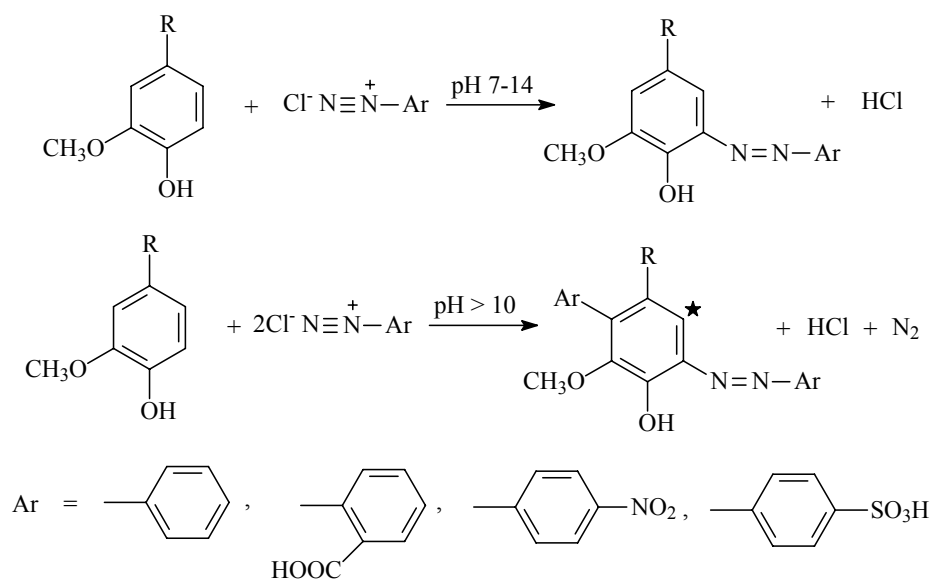
Со времени выхода в свет обзора по азопроизводным лигнина [1] мы пристально следим за научной литературой, касающейся данной тематики. За истекший период, однако, помимо наших работ, появились только тезисы доклада молодых ученых на конференции 1997 г. [2], вышедшие в печать позже и касающиеся перспектив развития реакции азосочетания лигнина, но так и не получившие своего развития в дальнейших публикациях. В 2003 г. защищена кандидатская диссертация [3], посвященная технологическим аспектам обсуждаемой реакции применительно к процессу окрашивания лигноцеллюлозных материалов. Недавно вышел обзор Ю.Г. Хабарова «Методы определения лигнинов» [4], в котором обобщены существующие методы и методики определения лигнина в основном в твердой фазе; о применении же некоторых цветных реакций и, в частности азосочетания, для количественного определения лигнинов в растворах говорится вскользь. Пожалуй, больше внимания в этом обзоре уделяется другой реакции, близкой к сочетанию с солями диазония по характеру образующегося хромофора – реакции нитрозирования, хотя интенсивность окраски, получаемой при азосочетании, существенно превосходит интенсивность окраски нитрозопроизводных лигнина. Появившиеся в последние годы методики оценки структурных особенностей лигнина с применением метода ЯМР-спектроскопии [5] тем не менее, не исключают возможности применения методов классической органической химии для исследования лигнина. Поэтому, несмотря на прошедшие годы, актуальность работ по аналитическим аспектам реакции сочетания лигнина с солями диазония, как одной из наиболее простых и изученных, по-прежнему сохраняется.

Введение

Лигнин в сравнении с целлюлозой, гемицеллюлозами и белками считается одним из наименее изученных природных полимеров. Причиной тому – высокая степень неоднородности этого весьма лабильного полимера, склонного к реакциям окисления и конденсации, многообразие типов связей между мономерными единицами в молекуле. В то же время лигнин, как полимерное соединение с разнообразными функциональными и структурными фрагментами, способен селективно реагировать с различными неорганическими и органическими цветообразующими реагентами с образованием окрашенных соединений и комплексов. Сегодня известно более 100 цветных реакций лигнина. К наиболее изученным из них можно отнести в первую очередь реакцию азосочетания, а также нитрозирования, конденсации с метиленактивными соединениями [6, 7].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Как отмечалось ранее, авторами и разработчиками реакции лигнина с солями диазония являются В.М. Никитин и Т.М. Крошилова [8–10]. Ими впервые и обстоятельно была исследована эта реакция и предложена следующая ее схема:



* – Место возможной реакции арилирования

По данной реакции на примере сульфатного лигнина и ряда наиболее распространенных солей диазония – диазотированных сульфаниловой либо антраниловой кислот, а также диазо-нитроанилинов – разработчиками был сделан ряд выводов, говорящих как о механизме реакции, так и о возможности использования этой реакции для модификации и анализа лигнина, в первую очередь для определения конденсированности ароматической компоненты ФПЕ (фенилпропановой единицы) лигнина [9]. Применительно к теме настоящего обзора наиболее близки следующие выводы:

– показано, что при взаимодействии лигнина с диазосоединениями идет реакция азосочетания. Азогруппа становится в *орто*-положение к фенольному гидроксилу. На каждый свободный фенольный гидроксил присоединяется только от 0,3 до 0,4 азогруппы, что объясняется частичной конденсацией *орто*-положения (положение 5);

– азогруппа замещает водород бензольного кольца только при наличии свободного фенольного гидроксила. При этерификации фенольного гидроксила сочетания не происходит;

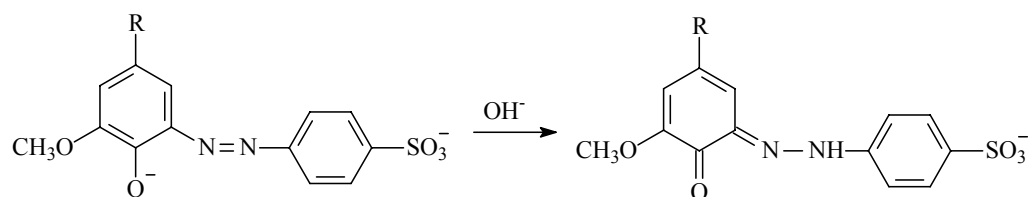
– наряду с реакцией азосочетания при высоких рН среды протекает реакция арилирования, заключающаяся в присоединении к лигнину радикалов диазосоставляющей без азота. При этом выделяется газообразный азот. В результате арилирования к лигнину присоединяется от 0,2 до 0,8 радикала на моль лигнина;

– разные фракции лигнина взаимодействуют с диазосоединениями практически одинаково и дают близкие по составу продукты. Разделение продукта сочетания исходного лигнина также дает однородные по составу фракции, аналогичные продуктам, полученным при сочетании отдельных фракций.

Позднее эта реакция была развита в наших работах [11, 12], когда была исследована природа хромофоров, образующихся при взаимодействии лигнина с солями диазония, кислотно-основные таутомерные превращения полученных хромофоров и определена природа центров в лигнине, участвующих в данной реакции. На основе изученных свойств хромофоров азолигнинов предложен и разработан ряд аналитических методик структурно-функционального анализа лигнинов: 1) анализ неконденсированности лигнина [13, 14]; 2) анализ двухкомпонентных смесей лигнинов [15, 16]; 3) анализ превращений лигнина при щелочных варках и биохимических воздействиях [17–19]; 4) анализ общей неконденсированности ароматического ядра лигнина [20].

Важным фактором, позволяющим применить данную реакцию для анализа лигнина, является: а) образование окраски как результата реакции; б) двухстадийный характер данной реакции азосочетания и в) наличие такого явления, как азофенол-хинон-гидразонная таутомерия, поскольку лигнин является соединением фенольной природы. Фенольная природа лигнина сомнению не подвергается, а азофенол-хинон-гидразонная таутомерия азолигнинов однозначно доказана в работе [11]. Как известно [21], соли диазония широко используются в органической аналитической химии для количественного определения фенолов, поскольку интенсивность образующейся окраски азофенола подчиняется закону Ламберта-Бугера-Бера.

Общая схема таутомерных превращений азолигнина при изменении pH раствора выглядит следующим образом:



В работе [11] приведен дифференциальный спектр поглощения азолигнина – продукта сочетания хвойного лигносульфоната натрия и диазосульфаниловой кислоты (ДСК) при различных pH, снятый относительно исходного лигносульфоната. Для полученного продукта сочетания методом спектрофотометрии четко фиксируются максимумы при $\lambda_1 = 370$ и $\lambda_2 = 490$ нм. λ_1 соответствует азоформе (pH < 7), λ_2 – хинон-гидразонной таутомерной форме азолигнина (в щелочной среде). Снижение pH среды приводит к подавлению максимума в видимой области спектра при 490 нм с одновременным появлением и ростом максимума в УФ-области при $\lambda_{\text{max}} = 390\text{--}370$ нм. Поскольку зависимость между оптическими плотностями фиксируемых максимумов ($\lambda_{\text{max}1}$ и $\lambda_{\text{max}2}$) для различных pH носит линейный характер (коэффициент линейной корреляции $r = 0,977$), были рассчитаны молекулярные показатели поглощения – коэффициенты экстинкции (м.п.п.) – ϵ -азо- и хинон-гидразонной форм азолигнина: $\epsilon_{\text{азо}} = 2988,5 \text{ л} \times \text{моль} \times \text{см}^{-1}$ и $\epsilon_{\text{хг}} = 3165,6 \text{ л} \times \text{моль} \times \text{см}^{-1}$ – они оказались довольно близки по своим значениям. Полученные значения м.п.п. для азолигнина совпадают с литературными данными для азопроизводных индивидуальных фенольных соединений, в частности *n*-крезола [21]. Для спектров азолигнина при различных pH фиксируется изобестическая точка при 425 нм, т.е. точка, где оптическая плотность раствора азолигнина не зависит от pH раствора.

Исходя из полученных значений м.п.п. определены вклад азо- и хинон-гидразонной форм в общее поглощение и константы равновесия для данной температуры хинон-гидразонной таутомерии при различных значениях pH (табл. 1).

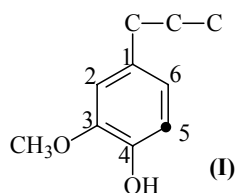
С привлечением дополнительно к спектрофотометрии метода полярографии доказано наличие хинон-гидразонной таутомерии азогрупп в азолигнинах, равновесие которой зависит от pH. Обе формы существования указанных хромофоров в азолигнинах четко проявляются только в дифференциальных спектрах поглощения. В интегральных спектрах четкие максимумы поглощения азохромофоров отсутствуют, поскольку они распределяются среди многочисленных хромофоров исходного лигнина.

Лигнин отличается высокой степенью нерегулярности строения и многообразием связей [22]. Поэтому одной из практически важных характеристик лигнина является показатель реакционной способности фенольных единиц, или иначе количества свободных или занятых «5-х положений» ароматического ядра, или иначе (не)конденсированности того или иного препарата. Значение этого показателя для конкретно взятого образца или типа технических препаратов лигнина предопределяет наиболее рациональные пути его использования. Конденсированность лигнина как фенилпропанового полимера определяется наличием углерод-углеродных связей как в боковой цепочке, так и, ароматическом ядре. При различных термических, химических, ионизирующих и иных воздействиях на лигнин, как изолированный, так и в составе древесины, происходят изменения функционального состава и структуры лигнина, определяемые в первую очередь изменением (чаще всего увеличением) количества C–C-связей в лигнине [23].

Таблица 1. Азофенол-хинон-гидразонное равновесие азолигнинов

pH	Доля азоформы, %	Доля хинон-гидразонной формы, %	Константа равновесия, отн.ед.
4,0	77,4	22,6	3,22
6,0	76,1	23,9	3,00
7,0	73,7	26,3	2,64
8,0	70,8	29,2	2,29
9,0	65,8	34,2	1,82
10,0	62,2	37,8	1,55
11,0	58,9	41,1	1,35
12,0	54,4	45,6	1,13
1 н. NaOH	49,4	50,6	0,92

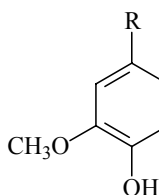
До настоящего времени для количественного определения величины (степени) неконденсированности (СН) лигнина наиболее широко использовался косвенный метод – метод щелочного нитробензольного окисления [22, 24]. По общему выходу ароматических альдегидов и кислот при окислении лигнина судят о степени неконденсированности (СН) или, наоборот, конденсированности препарата. Однако, например, для синрингильных структур метод щелочного нитробензольного окисления больше отражает «конденсированность» боковой цепи фенилпропанового фрагмента, нежели фенольной единицы.



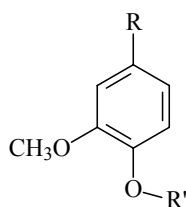
(I)

По филогенетическому происхождению различают лигнины хвойных и лиственных пород древесины, а также однолетних [24]. В составе всех лигнинов присутствуют так называемые гваяцильные лигнины, основу которых составляет гваяцилпропановая структурная мономерная единица (I).

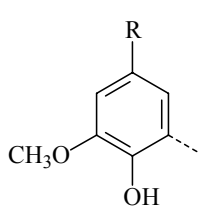
Очевидно, что для гваяцильных лигнинов реакционным центром как в радикальных, так и электрофильных (хлорирование, нитрование и т.п.) реакциях является так называемое «5-е положение» ароматического ядра [22, 25]. Для данной группы лигнинов можно предположить четыре варианта фрагментов, различающихся своей реакционной способностью из-за наличия или отсутствия (блокировки) свободных «пятых положений» в ароматическом кольце фенилпропановой единицы, а также наличия или отсутствия свободного фенольного гидроксила (резко усиливающего реакционную способность отдельных положений ядра при ионизации).



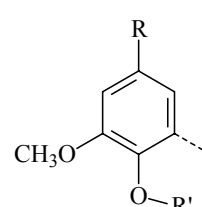
(II)



(III)



(IV)



(V)

Приведенные фрагменты расположены в порядке убывания их реакционной способности (II–V). Между этими фрагментами возможен обратимый или необратимый переход.

Известно, что соли диазония, в том числе и диазотированная сульфаниловая кислота (ДСК), являются специфическими реагентами на фенолы [21], а различные фракции лигнина, независимо от молекулярной массы, как отмечалось выше, реагируют с солями диазония одинаково [9].

Селективность реакции сочетания лигнина с солями диазония позволила ряду авторов предложить использование данной реакции для определения степени сшивки (термин авторов) лигнина. Так, в работе [26] определяли данную характеристику лигнина, сочетая лигносульфоновые кислоты с солями диазония в щелочной среде с последующим выделением и анализом полученного препарата азолигнина на содержание азота и углерода и определением отношения N/C. По данным этих авторов, количество неконденсированных фрагментов в лигносульфонатах составляет 30–45%. Однако еще раньше наиболее близко к созданию приемлемой методики определения свободных фенольных фрагментов в лигнинах подошли авторы в работе [9], проводя сочетание лигнина в щелочной среде с избытком соли диазония в герметичной системе с замером объемов выделяющегося азота, а также выделением полученного азолигнина, его восстановлением в кислой среде подходящим восстановителем (хлориды олова или титана) до аминолигнина и амина исходной диазокомпоненты с последующим анализом выхода амина и содержания азота и углерода в аминолигнине. Данная методика довольно громоздка и трудоемка. По результатам своей работы авторы указывают, что, например, в сульфатном щелочном хвойном лигнине содержание неконденсированных фенольных единиц составляет 30–40%.

Все приведенные авторами методы анализа СН лигнинов имеют один общий недостаток – многостадийность процесса определения и, как следствие, большая затрата времени для получения данной аналитической характеристики препарата лигнина.

Исследование спектральных характеристик азолигнинов [11], линейный характер изменения оптической плотности на первой стадии титрования лигнина солью диазония, наличие точки излома на кривой титрования показали возможность спектрофотометрического анализа азогрупп в азолигнинах путем измерения оптической плотности щелочного раствора азопроизводного при длине волны максимума поглощения хинонгидразонной таутомерной формы азолигнина, на основании чего была предложена спектрофото-

метрическая методика анализа содержания неконденсированных фенольных единиц (структуры типа II) в лигнинах [12]. Подробная методика анализа неконденсированности лигнинов путем фотометрического титрования лигнинов солью диазония в щелочной среде изложена в работах [13, 14]. Сущность разработанной методики заключается в том, что, согласно предложенной схеме данной реакции, при титровании структур типа I (II) в щелочной среде солью диазония на первой стадии происходит линейное возрастание оптической плотности раствора азолигнина вплоть до насыщения свободных «5-х положений» ароматического ядра лигнина. Затем наблюдается излом на кривой титрования, соответствующий протеканию второй стадии реакции – побочной реакции арилирования в щелочной среде при избытке диазокомпоненты (с выделением газообразного азота без образования азохромофора). Контроль процесса титрования осуществляют спектрофотометрически при длине волны 470–500 нм, соответствующей максимуму поглощения в щелочной среде хинонгидразонной таутомерной формы азолигнина. Точка излома, т.е. конверсии характера изменения оптической плотности раствора от расхода соли диазония на титрование лигнина, представляет собой искомую аналитическую характеристику препаратов лигнина – так называемую степень неконденсированности (СН) лигнинов. Определение СН лигнинов ведется графическим методом по графику зависимости $D = f(C_{\text{дк}})$, где $C_{\text{дк}}$ – концентрация (мольная) диазокомпоненты (дк); D – оптическая плотность раствора при λ_{max} хинонгидразонной формы.

На основании предложенной методики анализа была проведена оценка различных препаратов лигнина: а) сульфатного лигнина сосны; б) лигносульфоновых кислот, выделенных из бардьяных концентратов Соликамского ЦБК; в) натронного лигнина сосны; г) лигносульфонатов после оксигидролиза; д) сульфатного лигнина осины; е) гидролизного лигнина Тулунского ГЗ, активированного щелочью; ж) нитролигнина, полученного нитрованием гидролизного лигнина; з) тиосульфатного лигнина осины, а также мягковыведенных лабораторных препаратов лигнинов; и) березы и к) ели (табл. 2) и других препаратов.

Данные таблицы 2 показывают, что на величину «неконденсированности» лигнина существенное влияние оказывают как филогенетическое происхождение взятого на анализ препарата, так и способ его выделения из древесины и способ дальнейшей обработки (модификации). Очевидно, что мягковыведенные препараты лигнинов имеют пониженное содержание структур типа II, поскольку в малоразрушенной молекуле лигнина преобладают структуры других типов (например, структуры типа III), которые в условиях данной реакции с выбранной солью диазония – ДСК – не реагируют.

При этом возникает вполне естественный вопрос: насколько корректна предлагаемая методика?

Анализ точности определения искомой аналитической характеристики на примере модельного соединения гваяцильного типа – ванилина – показывает высокую воспроизводимость первого линейного участка изменения оптической плотности. В таблице 3 приведены величины отклонения (средняя квадратичная ошибка среднего арифметического или стандартное отклонение среднего результата S_x и вероятная относительная погрешность метода ω) при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 2. Результаты анализа неконденсированности препаратов лигнина

Препарат лигнина	Условный моль препарата	Степень неконденсированности	
		мольный %	ммоль ДСК на 1 г препарата
1 Сульфатный лигнин сосны	180	37,5±3,0	2,083
2 Лигносульфоновые кислоты	283	47,0±2,0	1,678
3 Натронный лигнин сосны	180	22,5±2,5	1,250
4 Лигносульфонаты после оксигидролиза	283	25,0±2,5	0,883
5 Сульфатный лигнин осины	180	16,0±1,5	0,833
6 Лигнин осины тиосульфатной варки	180	17,5±1,5	0,972
7 Гидролизный лигнин	180	10,0±1,0	0,556
8 Нитролигнин из гидролизного	283	9,0±1,0	0,318
9 Лигнин механического размола березы	180	8,0±1,0	0,444
10 Диоксанлигнин ели	180	10,4±1,0	0,578
11 Лигнин Пеппера сосны	180	16,0±1,5	0,888
12 Диоксанлигнин лиственницы ядровый	180	17,5±1,5	0,972
13 Этаноллигнин осины	180	16,0±1,5	0,888
14 Бутаноллигнин осины	180	8,0±1,0	0,444
15 Гидротропный сосны	180	14,5±1,5	0,806
16 Хлорлигнин из сульфатного лигнина сосны	180	10,0±1,0	0,556

Таблица 3. Анализ точности титрования ванилина

№ п/п	Концентрация ДК, мольный %	Sx	ω, %
1	0	0	0
2	20	0	0
3	40	0	0
4	60	$2,7 \times 10^{-3}$	$\pm 1,9$
5	80	$4,9 \times 10^{-3}$	$\pm 2,6$
6	100	$4,6 \times 10^{-3}$	$\pm 2,2$

Точность определения «степени неконденсированности» ванилина определяется величиной ошибки в точке, соответствующей насыщению свободных «пятых положений» (100 мол.%). Она равна 2,2%, т.е. точность определения для ванилина $100 \pm 2,2\%$.

Анализ данных математической обработки экспериментальных результатов показало высокую сходимость результатов в области 0–40 мол.%, что и позволило авторам применить предлагаемый метод к анализу различных систем, в том числе и полимерных, содержащих ограниченное количество аналогичных фрагментов, например, к лигнину. На примере щелочного сульфатного лигнина хвойных показано, что точность определения величины «неконденсированности» пятых положений гваяцильного фрагмента полимерной молекулы лигнина составляет 1,3–5,2 отн.% (или ~3,0% от абс. величины данной характеристики).

Вполне естественно, что определяемая характеристика лигнина существенно различается для различных лигнинов и по этому различию можно судить либо об изменениях лигнина в процессе определенных обработок, либо о наличии тех или иных образцов лигнинов в смеси. Например, изменение СН хвойного лигнина по реакции с ДСК является еще одним подтверждением конкуренции процессов сшивки и деструкции лигнина при щелочной делигнификации в растворах NaOH [17, 27].

Авторы установили, что исследование динамики процессов щелочной варки с применением обсуждаемого метода, учитывающего число реакционных центров в молекуле лигнина, так же как и данные метода гель-проникающей хроматографии, показывает, что процессы полирекомбинации (сшивки) преобладают на ранних стадиях щелочной обработки. При этом процессы внутримолекулярной «сшивки» протекают с заметной скоростью и на достаточную глубину уже при температурах 80–140 °С, т.е. до стадии заметной деструкции лигнина по β-эфирным связям в температурном интервале, в котором увеличение молекулярной массы лигнина методами гель-фильтрации не наблюдается [28].

При более высоких температурах щелочной варки наблюдается конкуренция процессов деструкции лигнина и «сшивки», что отражается на количестве активных «пятых» положений.

Этот метод аналитического контроля позволяет получить дополнительную информацию также о влиянии тех или иных добавок в щелочной варочный раствор на глубину делигнификации древесины [18] (табл. 4). При щелочных варках лигнина с добавкой катализатора КД аминная составляющая катализатора (гидразингидрат) ингибирует окислительные и радикальные процессы в лигнине, в результате чего не наблюдается увеличения степени конденсации лигнина на начальных стадиях щелочной варки.

Помимо методов щелочной делигнификации, метод определения СН лигнина был применен для исследования процессов биоделигнификации [19]. Специфическая реакция лигнина с диазотированной сульфаниловой кислотой (ДСК) позволяет надежно определить незамещенность атомов углерода в 5-м, а также во 2-м и 6-м положениях ароматического кольца, а, следовательно оценить СН ароматических структур в макромолекуле лигнина.

Таблица 4. Характеристики выделенных из щелоков препаратов лигнина

№ п/п	Препарат лигнина	Элементный состав				Содержание ОН _{фен}	Степень неконденсированности	
		С	Н	S	N		мол.%	моль ДСК на 1 г лигнина
1	Сульфатный	63,8	6,8	2,54	–	3,8	36,8	2,04
2	Натронный	64,2	5,6	–	–	3,0	22,8	1,27
3	Натронный-ДДА*	64,5	6,8	–	–	3,2	32,8	1,82
4	Натронный-КД**	62,6	5,8	2,02	1,05	3,5	40,2	2,23
5	Диоксанлигнин	60,5	7,1	–	–	2,8	29,6	1,64

* ДДА – динатриевая соль 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена.

** КД (катализатор делигнификации) – продукт взаимодействия элементарной серы с гидразином в щелочной среде.

Разрабатывая экологические способы варки и отбелки целлюлозы, авторы работ [19, 29, 30] изучили реакции, в которые вовлекается лигнин в процессах биоделигнификации, и показали, что в условиях *in vivo* аналогично щелочной делигнификации протекают два основных конкурирующих процесса: деструкции и конденсации. В цитируемой работе представлены результаты исследования СН лигнина при воздействии на древесину осины базидиомицетом *Phanerochaete sanguinea* в зависимости от длительности инкубирования с использованием реакции лигнина с ДСК, а также метода щелочного нитробензольного окисления (ЩНБО). По данным спектроскопии в видимой области спектра при изменении длительности биообработки древесины грибом *Ph.sanguinea* лигнин претерпевает существенные изменения ароматических структурных единиц, но не теряет способности к взаимодействию с солями диазония. Так, спектры щелочных растворов продуктов взаимодействия биолигнинов с ДСК показывают, что с увеличением показателя ПМД (потеря массы древесины) четкость максимума поглощения хинонгидразонной формы азопроизводного снижается по сравнению со спектром азолигнина исходной (здоровой) древесины.

Определенные показатели СН образцов биолигнинов свидетельствуют, что для лигнина исходной древесины эта характеристика равна 17%. Зависимость изменения степени неконденсированности от ПМД показывает, что начальный период биообработки (до ПМД 6,4%) сопровождается процессами сшивки лигнина, о чем говорит уменьшение величины СН (13,4%). При значительном времени биовоздействия и, соответственно, больших значениях ПМД молекула лигнина подвергается деструкции. Это приводит к появлению неконденсированных фенольных единиц в препарате и увеличению, таким образом, показателя СН. Так, при ПМД 9,6% степень неконденсированности достигает 18%. В дальнейшем, как показывают результаты, СН почти не изменяется (при ПМД 17,2% СН 18%), что может быть следствием динамического равновесия образования новых реакционноспособных структурных фрагментов и их гибели либо вследствие процессов конденсации, либо глубокого окисления. Судя по резкому снижению выхода продуктов ЩНБО лигнина, выделенного из образца древесины с ПМД 6,4%, становится очевидным, что на начальных этапах биовоздействия лигнин претерпевает конденсационные превращения, а с увеличением времени обработки развиваются процессы деструкции, вследствие которых выход продуктов ЩНБО возрастает. По данным ВЭЖХ, в продуктах ЩНБО были идентифицированы ванилин, сиреневый альдегид, ванилиновая и сиреневая кислоты. В связи с тем, что в реакции азосочетания с ДСК принимают участие только гваяцильные фрагменты, а сирингильные структуры в присутствии гваяцильных в слабощелочной среде с ДСК не взаимодействуют, приведены данные суммарного выхода только ванилина и ванилиновой кислоты. Однотипный характер кривых свидетельствует о корреляции данных, полученных различными методами.

Авторы пришли к заключению, что применение двух независимых методов – реакции азосочетания лигнина и щелочного нитробензольного окисления – показало, что биологическое воздействие на молекулу лигнина имеет сложный характер и является частным случаем окислительного воздействия на фенольные полимеры, подчиняясь основным его закономерностям, т.е. конкуренции процессов сшивки фенольных единиц и деструкции полимера на более низкомолекулярные фрагменты. Процессы деструкции лигнина становятся доминирующими при ПМД более 10%.

Известно, что реакция фенолов с солями диазония является основой методов количественного определения содержания фенолов в растворах [21]. Реакция азосочетания лигнина, как полимерного фенола, также была применена с целью разработки методики количественного определения содержания лигнина в растворах [31]. Однако при анализе некоторых технологических растворов целлюлозно-бумажного производства, в частности отработанных черных щелоков, направляемых на дальнейшую переработку [15, 16] в качестве лигнинсодержащего сырья, авторами обнаружено, что цитируемая методика дает в определении лигнина ошибку, часто очень значительную (50% и более). Критический анализ получаемых результатов на примере определения содержания лигнинов в черных щелоках от смешанных варок показал, что величина ошибки носит не случайный характер, а является отражением состава черного щелока, представляющего собой смесь хвойного и лиственного сульфатных лигнинов. Выше было показано, что количества гваяцильных неконденсированных элементов, образующих окрашенные азосоединения при взаимодействии с солью диазония в щелочной среде, для различных препаратов лигнина значительно отличаются и для технических лигнинов располагаются в ряд: сульфатный лигнин хвойных > лигносульфонаты > натронный лигнин хвойных > сульфатный лигнин лиственных > гидролизный лигнин.

На основе данного различия разработана подробная методика анализа двухкомпонентных смесей лигнинов и приводятся конкретные примеры применения предлагаемой методики для анализа модельных смесей и промышленных растворов лигнинов, в частности, черных щелоков сульфат-целлюлозного производства.

В спектрофотометрии вопрос анализа многокомпонентных и, в частности, двухкомпонентных смесей нашел свое решение [21, 32], например, путем образования окрашенных производных лигнина при различных длинах волн максимумов поглощения была предпринята попытка анализа двухкомпонентных смесей лигнинов сточных вод целлюлозно-бумажного производства [33]. Однако предложенная методика сложна, трудоемка и дает несколько завышенные (~8–10%) результаты определения. Для смесей, у которых длины волн максимумов поглощения компонентов практически совпадают, решение вопроса о составе смеси представляет собой сложную задачу и должно включать в себя сочетание нескольких методов решения.

Суть предлагаемого авторами метода [15] заключается в сочетании двух методов определения концентрации лигнина в растворе, когда одним из методов является весовой (из навески взятого на анализ лигнина), а другим, дополнительным – спектрофотометрический, путем фотометрии раствора азопроизводного этого же препарата лигнина: навеска смеси лигнинов растворяется в растворе щелочи – задается весовая концентрация лигнина, с растворенным лигнином проводят реакцию сочетания с солью диазония и осуществляют спектрофотометрическое определение содержания лигнина в растворе, после чего сопоставлением полученных результатов анализа определяется так называемый коэффициент несоответствия полученных концентраций $K = C_{\text{вес}}/C_{\text{спектр}}$. Определение компонентного состава смеси проводится по калибровочному графику зависимости $K = f(c_1 + c_2)$, где K – коэффициент несоответствия концентраций, определенных двумя различными методами (в данном случае – весовым и спектрофотометрическим); c_1 и c_2 – шкала компонентного состава смеси в весовых процентах от 0 до 100 по обоим компонентам, при этом $c_1 + c_2 = 100\%$. Для определения $C_{\text{спектр}}$ проводится построение калибровочного графика $D = f(c)$, где в качестве стандартного препарата лигнина используется образец лигнина, один из компонентов анализируемой смеси. Предлагаемая методика может быть применена для анализа состава смесей лигнинов, поступающих на переработку, на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, где используют различные способы варки целлюлозы – сульфатный и сульфитный (Котласский, Архангельский ЦБК), а также при переработке одним способом древесины хвойных и лиственных пород. Для примера приведены результаты анализа различных отборов сульфатных черных щелоков картонного потока Братского ЛПК (табл. 5).

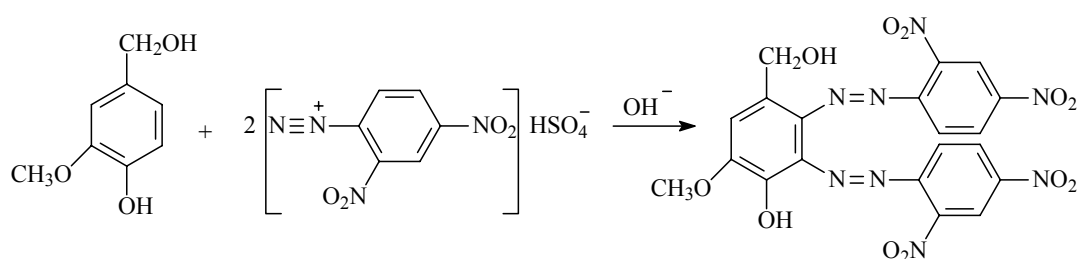
Выше описаны аналитические приложения реакции лигнина с диазотированной сульфаниловой кислотой и показано, что описанная реакция применима для количественной оценки содержания свободных 5-х положений ароматического ядра лигнинового мономерного фрагмента в случае, если фенольный гидроксил неэтерифицирован. В то же время фрагменты с этерифицированным фенольным гидроксильным остатком остаются вне определения. Из химии красителей известно [34], что увеличение положительного заряда на атоме азота и перераспределение абсолютной величины этого заряда среди атомов азота диазониевой группы $[N = \oplus N - Ar]$ приводит к повышению реакционной способности диазонийкатиона. Так, соль диазония – диазо-2,4-динитроанилин – способна реагировать не только с фенолами в щелочной среде как диазо-4-нитроанилин, но и с эфирами фенолов. Известно, что этерификация фенольного гидроксила, как и снижение pH ниже значения pK фенола, резко уменьшает донорные свойства фенольной гидроксильной группы и величину ее σ -константы (σ –0,780 до –0,15) [35].

Насыщение свободных 5-х положений ароматического кольца при сочетании в щелочной среде с солью диазония приводит к развитию побочной реакции арилирования, не сопровождающейся образованием новых азогрупп, причем побочная реакция протекает по положениям 2 и 6 ароматического кольца, находящимся в *мета*-положении к фенольному гидроксилу [9]. При несогласованных ориентационных эффектах фенольного гидроксила и *орто*-метоксильной группы гваяцильной мономерной единицы представляет определенный интерес оценить количества неконденсированных 2-х и 6-х положений ароматического ядра, находящихся в *орто*- и *пара*-положении к метоксильной группе мономерного фрагмента – ориентанта донорного типа.

Таблица 5. Определение соотношения лигнинов хвойных и лиственных пород в промышленных черных щелоках сульфат-целлюлозного производства Братского ЛПК

Образец	Содержание лигнина хвойных пород, %	Содержание лигнина лиственных пород, %
Щелок 1	79±1	21±1
Щелок 2	68±1	32±1
Щелок 3	75±1	25±1
Щелок 4	60±1	40±1
Щелок 5	82±1	18±1

В работах [20, 36] представлены результаты фотометрического титрования препаратов технических лигнинов и модельных соединений лигнина высокоактивной солью диазония – диазо-2,4-динитроанилином (ДДНА). Характер кривых титрования внешне полностью повторяет графики с использованием в качестве диазокомпоненты ДСК. ДДНА является одной из наиболее доступных высокоактивных солей диазония, которая способна взаимодействовать с дезактивированным ароматическим ядром. Автор предположил, что, используя эту диазокомпоненту, можно получить дополнительную информацию о конденсированности ароматического ядра лигнина. Для проверки этого предположения было проведено сочетание ДДНА с модельными соединениями лигнина – ванилином, ванилиновым спиртом, метилгваяколом и α -гваяцилпропанолом. Результаты показывают, что, действительно, при азосочетании ДДНА с указанными модельными соединениями расход диазокомпоненты значительно превышает расход ранее описанной ДСК. Это можно объяснить тем, что в реакцию электрофильного замещения вступает не только пятое положение ароматического ядра, активированное ионизированным фенольным гидроксилком, но и одно из положений 2 или 6, которые активируются метоксильной группой, находящейся в положении 3 ароматического кольца. Характерный излом кривой титрования наблюдается при расходе ДДНА 200 мол.% (на примере ванилинового спирта). Предполагаемая схема реакции:



Излом кривой титрования при концентрации соли диазония 200 мольных процентов, по-видимому, связан с тем, что применяемая соль диазония – ДДНА – имеет в своей молекуле два акцепторных заместителя – нитрогруппы. При замещении водорода в ароматическом кольце мономерного гваяцильного фрагмента двумя молекулами данной соли диазония происходит значительная убыль электронной плотности, что приводит к тому, что замещение третьего атома водорода в ароматическом кольце становится невозможным.

Кривые титрования ДДНА получены и для других модельных соединений: ванилина, метилгваякола и α -гваяцилпропанола. Однако положения максимума поглощения полученных азопроизводных существенно зависят от вида заместителя R в положении 1 ароматического ядра (табл. 6).

Столь существенное различие в положении максимумов поглощения азопроизводных в водно-органических щелочных средах объясняется образованием гипотетических резонансных структур хиноидного и неароматического характера по схеме (для ванилинового спирта (VI) и ванилина (VII)):

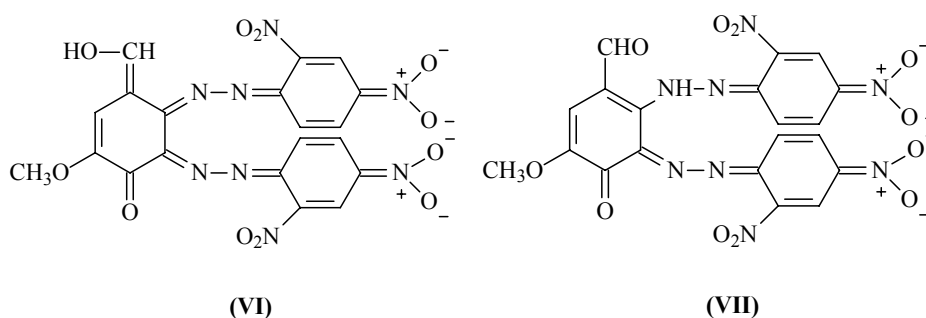


Таблица 6. Влияние заместителя R на положение максимума поглощения азопроизводного

Модельное соединение	R	λ_{max} , нм
Ванилиновый спирт	CH_2OH	590
α -гваяцилпропанол	$CHOH-C_2H_5$	590
Ванилин	CHO	490
Метилгваякол	CH_3	490

В случае ароматических спиртов возможно образование цепи сопряженных нитро-хиноидных структур из 16 атомов; в случае альдегида и метильной группы образование сопряженной структуры оказывается затруднено и цепь сопряжения укорачивается до 10 атомов, что и отражается на положении максимума поглощения резонансной структуры: максимум поглощения претерпевает гипсохромный сдвиг с 590 до 490 нм. Как известно [37], производные 2,4-динитрофенилгидразина – гидразоны – в щелочной среде имеют максимум поглощения в области 470–490 нм независимо от строения карбонильного соединения. Результаты титрования некоторых препаратов лигнина ДДНА представлены, таблице 7 и показывают, что общее количество неконденсированных положений в ароматическом ядре гваяцилпропанового фрагмента лигнина колеблется в пределах 80–120 мольных процентов (из 300), что при сопоставлении с количеством неконденсированных 5-х положений ароматического ядра, определенных титрованием раствором ДСК, значительно больше. По разности получаемых величин при титровании различными диазореагентами возможно определение суммарного количества 2-х и 6-х положений гваяцилпропанового фрагмента, весьма реакционноспособных при проведении реакций лигнина в кислой и слабокислой среде [25]. Так, наибольшее количество свободных положений 2 и 6 наблюдается для органосольвентного лигнина осины и сульфатного лигнина хвойных – 5,660 и 7,211 ммоль ДДНА/1 г лигнина. Наибольшие показатели конденсированности препарата (наименьшие по количеству соли диазония, пошедшей на титрование) наблюдаются для гидролизного лигнина – 4,448 ммоль ДДНА/1 г лигнина. Некоторый разброс данных по количеству свободных 2-х и 6-х положений в ароматическом мономерном фрагменте различных препаратов лигнина говорит о большом влиянии на общий результат содержания наиболее реакционноспособных 5-х положений при неэтерифицированном фенольном гидроксиле. Таким образом, экспериментальные данные показывают, что применение высокоактивных солей диазония, например, таких как диазо-2,4-динитроанилин, позволяет получить дополнительную информацию о конденсированности лигнина, количественно определять и дифференцировать спектрофотометрическим методом неконденсированные положения ароматического ядра лигнинов.

В диссертации [38] изучены некоторые особенности взаимодействия диазосульфаниловой кислоты с различными структурно-функциональными мономерными единицами лигнина.

Исследование любой реакции лигнина обязательно сопровождается исследованием взаимодействия тех или иных реагентов с соединениями, репрезентативно отражающими различные функциональные или структурные особенности этого нерегулярного природного полимера. Исследуя данную цветную реакцию, невозможно обойтись без данных спектрофотометрии, тем более что нами ранее было отмечено наличие таутомерных превращений азолигнинов при изменении pH растворов. В научной литературе практически отсутствует какое-либо систематическое описание спектральных характеристик азопроизводных лигнина и его модельных соединений, хотя по отдельным соединениям, например ванилину, такие сообщения имеются [39].

Мы решили восполнить этот пробел и провели азосочетание диазосульфаниловой кислоты (ДСК) с 29-ю модельными соединениями (в различной степени приближения моделирующих мономерное звено лигнина – МСЛ) в слабощелочной среде при мольном соотношении МСЛ : ДСК 1 : 1 (в некоторых случаях соотношения реагентов менялись до 1 : 2 и 1 : 3). По окончании сочетания раствор азопроизводного разбавляли буферным раствором с определенным pH и подвергали фотометрированию. Результаты спектрофотометрического исследования азопроизводных МСЛ представлены в таблице 8. Конечно, данные по азопроизводным модельных соединений несколько неполны – отсутствуют данные по величинам м.п.п., но тем не менее некоторые особенности исследуемой реакции они раскрывают.

Как следует из таблицы 8, взятые для исследования МСЛ можно условно разделить на несколько групп:

1. Мономерные фенолы без боковой цепочки (фенол, гваякол, сирингол, пирокатехин);
2. Гваяцильный фрагмент с заместителем различной степени окисленности $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ (метилгваякол, ванилиновый спирт, ванилин, ванилиновая кислота);
3. Гваяцилпропановые производные: гваяцилпропан, α -гваяцилпропанол, α -гваяцилпропанон, феруловая кислота, эвгенол, изоэвгенол, а также ацетогваякон;
4. Изомеры ванилина (*орто*-, *мета*-, *пара*-);
5. Ароматические альдегиды с различной степенью метоксилирования и гидроксирования (*пара*-оксибензальдегид, ванилин, сиреневый альдегид, протокатеховый альдегид, вератровый альдегид, а также 5-бромванилин, диформилгваякол, дегидродиванилин);
6. Одноименные кислоты: *пара*-оксибензойная, ванилиновая, сиреневая, протокатеховая, вератровая, галловая).

Как следует из таблицы 8, при сочетании фенола, гваякола и сирингола образуются азопроизводные желтого, оранжевого и малиново-красного цветов.

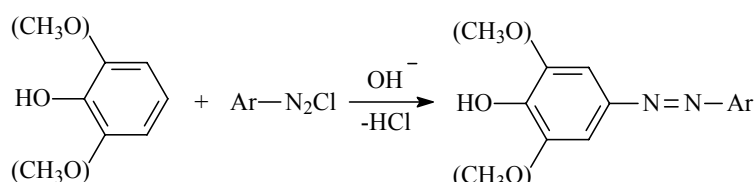
Таблица 7. Характеристика неконденсированности препаратов лигнина

Препарат лигнина	Мольный %		Количество диазокомпоненты, ммоль/г лигнина		Суммарное количество неконденсированных положений 2 и 6
	ДСК	ДДНА	ДСК	ДДНА	
Сульфатный лигнин сосны	37,5	120	2,083	7,211	5,128
Органосольвентный (спирт) лигнин осины	8,0	112	0,444	5,660	5,216
Лигносulфоновые кислоты	47,0	142	1,678	5,070	3,392
Гидролизный лигнин, активированный щелочной обработкой	10,0	80	0,556	4,448	3,892

Таблица 8. Основные спектральные характеристики азопроизводных модельных соединений лигнина

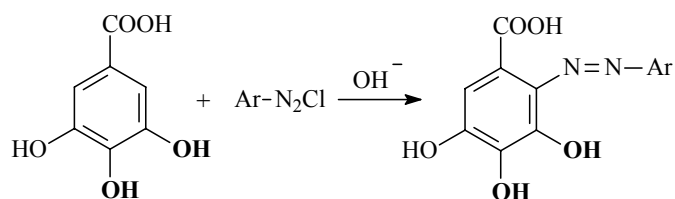
№ п/п	Название модельного соединения	Окраска азопроизводного	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$
1	Фенол	желтая	352	439
2	Гваякол	желто-оранжевая	373	467
3	Сирингол	вишневая	379	495
4	Пирокатехин	коричневая	—	—
5	Метилгваякол(креозол)	малиново-красная	344	490
6	Ванилиновый спирт	оранжевая	369	467
7	Ванилин	желто-оранжевая	365	465
8	Ванилиновая кислота	желто-оранжевая	373	465
9	Гваяцилпропан	красная	343	493
10	α -гваяцилпропанол	малиновая	370	467
11	α -гваяцилпропанон	желто-оранжевая	388	467
12	Феруловая кислота	желто-оранжевая	348	490
13	Изоэвгенол	оранжево-красная	413	465
14	Эвгенол	желто-оранжевая	342	481
15	Ацетогваякол	желто-оранжевая	392	429
16	<i>орто</i> -ванилин	зеленовато-желтая	376	448
17	Изованилин (<i>мета</i>)	желтая	347(403)	пл.467
18	<i>пара</i> -оксибензальдегид	желтая	365	444
19	Сиреневый альдегид	малиновая	375	488
20	Протокатеховый альдегид	коричневая	—	—
21	Вератровый альдегид	—	—	—
22	<i>пара</i> -оксибензойная кислота	желтая	353	440
23	Сиреневая кислота	малиновая	379	495
24	Протокатеховая кислота	коричневая	—	483
25	Галловая кислота	желто-коричневая	413	439
26	Вератровая кислота	—	—	—
27	5-бромванилин	малиновая	400	461
28	Дегидродиванилин	малиновая	366	467
29	Диформилгваякол	желто-оранжевая	—	458

Сочетание происходит в *пара*-положение к фенольному гидроксилу и протекает согласно схемы:



Степень метоксилирования ароматического ядра сильно влияет на окраску и положения максимумов поглощения азопроизводных: с введением одной метоксигруппы в ядро наблюдается смещение максимума в длинноволновую область на 6–21 нм – первый максимум и на 28–29 нм – второй максимум. Несколько своеобразно реагируют с солью диазония пирокатехин и его производные – они, вероятно, окисляются в *орто*-хиноны, поскольку в спектрах пирокатехиновых производных фиксируется пологая ниспадающая кривая без характерных для азогруппы максимумов. В спектре протокатеховой кислоты в щелочной среде

фиксируется небольшое плечо при 483 нм, которое при других значениях pH отсутствует. Интересно, что для галловой кислоты в продукте сочетания характерный максимум азогруппы четко проявляется, что, наверное, можно отнести к влиянию дополнительной, третьей гидроксигруппы по схеме:

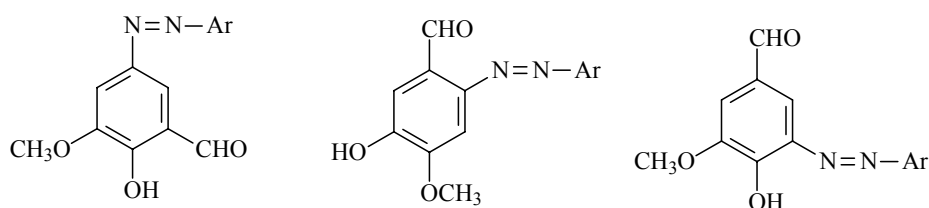


Среди производных гваяцилметанового ряда характерно смещение второго максимума в коротковолновую область по мере увеличения доли кислорода; карбоксигруппа несколько выпадает из этого ряда, поскольку происходит ее вытеснение азогруппой и, в отличие от других членов данного ряда заместителей, образуется *para*-гидроксиазопроизводное, в то время как остальные члены ряда дают при азосочетании *ortho*-азофенольные продукты. Как показывают спектры, для *para*-замещенных производных характерен узкий интервал перехода из азофенольной формы в хинонгидазонную, тогда как для *ortho*-гваяцильных азосоединений переход из одной формы в другую происходит постепенно.

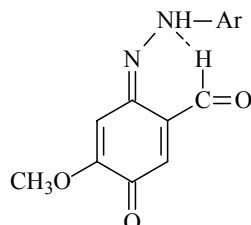
Практически не взаимодействуют с солью диазония производные вератрильного ряда: ни вератровый альдегид, ни вератровая кислота не дают по данным спектрофотометрии продуктов сочетания с ДСК.

Результаты показывают, что наиболее удобными в исследовании спектральных свойств азопроизводных являются модельные соединения со спиртовой группой в боковой цепи; наиболее широко представленные соединения с альдегидной группой в щелочной среде вступают в сопряжение с ароматическим ядром, что приводит к перекрыванию области УФ и ближней видимой [40] и затрудняет проведение расчетов.

Сравнивая спектры поглощения азопроизводных изомеров ванилина, отметим, что два из трех изомеров (*ortho*- и *meta*-) дают при азосочетании *para*-оксиазосоединения:



Спектры поглощения азопроизводного *ortho*-ванилина аналогичны спектрам азогваякола и влияние формильной группы на спектры минимально; спектры азо-*meta*-ванилина несколько более сложные, что, вероятно, связано с близким соседством азо- и формильной групп (*ortho*-положение друг к другу) и возможностью их внутримолекулярного взаимодействия с образованием так называемых квазициклов. Особенно явно образование плеча на кривой поглощения фиксируется при $\text{pH} > 7$, т.е. шестиатомный квазицикл имеет предположительно хиноидную структуру:



Сравнение спектров *ortho*-азованилина, ацетогваякона и пропиогваякона (т.е. влияние длины боковой цепи при α -карбонильном углеродном атоме) показывает, что четкий максимум хинонгидазонной формы азопроизводного фиксируется только для ванилина, т.е. альдегидного соединения. Для кетонных производных наблюдается мощное перекрывание и максимум хинонгидазонной формы при $\text{pH} > 7$ фиксируется в виде плеча на кривой поглощения, причем чем выше pH раствора, тем менее четко фиксируется это плечо.

Весьма различны спектры азозвенола и азопроизводного изоэвгенола: для эвгенола наибольшее поглощение азоформы наблюдается при pH 5, а для хинонгидразонной формы, – естественно, в растворе NaOH, причем повышение pH раствора постепенно увеличивает долю хиноидной таутомерной формы. Для изоэвгенола в спектре азопроизводного наблюдается резкий скачок оптической плотности при pH > 10, что соответствует высокому значению pK изоэвгенола (11,5). Наличие двойной связи в молекуле эвгенола, не сопряженной с ароматическим кольцом, не влияет на спектральные свойства азопроизводного: спектр азозвенола идентичен спектру метил- и пропил-5-азогваяколов; сопряжение двойной связи боковой цепи с ароматическим ядром в изоэвгеноле резко меняет картину спектров азопроизводного, особенно в щелочной среде.

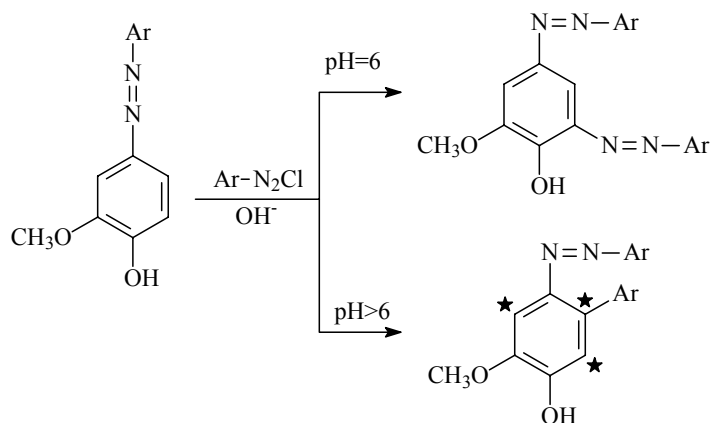
α -гваяцилпропанол, как и ванилиновый спирт, при азосочетании дает производные, спектры поглощения которых весьма близки к спектру азогваякола. Однако различия в кривых поглощения при pH = 7 отвергают предположение о вытеснении спиртовой группы при азосочетании. Спектр азо- α -гваяцилпропанола отличается от спектра азованилинового спирта более резким таутомерным переходом при pH = 7.

Гваякол способен дважды сочетаться с солью диазония, поскольку имеет два незамещенных реакционноспособных положения (*орто*- и *пара*-). Анализ спектров азогваякола – продукта однократного сочетания гваякола с ДСК – показывает, что азофенольная таутомерная форма для данного соединения превалирует при pH < 7. В случае азосочетания гваякола при pH > 7 наиболее вероятно при избытке ДСК получение вместо дисазопродукта арилированного моноазопроизводного.

При сочетании азогваякола с ДСК при pH < 7 (pH 6) получается дисазопродукт, у которого вследствие введения второй азогруппы несколько меняется спектр поглощения: максимум азогруппы $\lambda_{\max 1}$ испытывает гипсохромный сдвиг с 385 до 362 нм, а максимум хинонгидразонной формы $\lambda_{\max 2}$ смещается, наоборот, в длинноволновую область с 465 до 470 нм. При этом изменяется и характер азофенол-хинонгидразонного равновесия: при pH 7-8 происходит сдвиг в сторону азоформы, но даже в кислой среде на кривых поглощения проявляется плечо, соответствующее хинонгидразонной форме, которое отсутствует на кривых поглощения моноазогваякола и для дисазогваякола интенсивность максимумов поглощения несколько ниже, чем для моноазосоединения. Отмеченные эффекты показывают, что введенные азогруппы не вступают в сопряжение друг с другом и проявляют себя по отношению друг к другу как акцепторные заместители.

В отличие от гваякола ванилиновый спирт (ВС) способен к образованию только моноазопродукта при сочетании с солью диазония, поэтому строго выдерживать pH раствора, равный 6 для проведения реакции со вторым эквивалентом соли диазония, не является обязательным. Отмеченные особенности спектров азогваяколов в основном повторяются при азосочетании ванилинового спирта с ДСК при соотношениях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3.

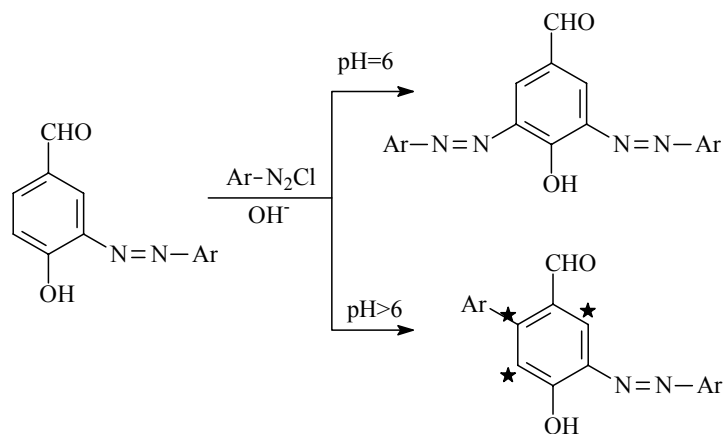
Введение в реакцию дополнительно 1 моль ДСК на 1 моль ВС приводит к снижению интенсивности максимумов поглощения таутомерных форм (для λ_1 : в 1,43 раза для продукта двойного сочетания и в 1,83 раза для продукта тройного сочетания; для λ_2 : в 1,53 и 2,13 раза соответственно) при неизменном характере спектров, т.е. резко меняются соотношения полуширины и высоты максимумов, что приводит к снижению чистоты и яркости окраски.



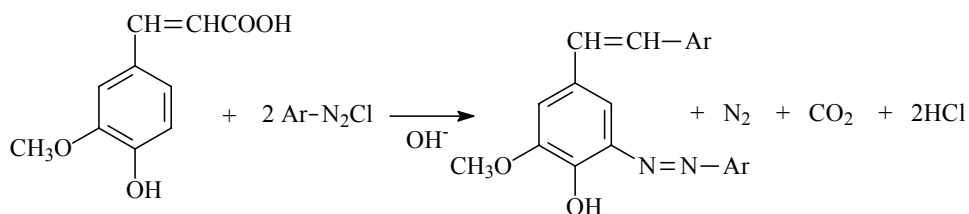
Как известно, *n*-оксифенильные фрагменты также потенциально способны к двукратному сочетанию, так как имеют два свободных *орто*-положения в ароматическом кольце. Нами на примере *n*-оксибензальдегида

(*n*-ОБА) проведено сочетание с ДСК при соотношении *n*-ОБА : ДСК 1 : 1 и 1 : 2 в различных условиях: а) одновременно два эквивалента ДСК в щелочной среде, и б) последовательное сочетание *n*-ОБА с ДСК, причем второе сочетание при pH6.

Результаты показывают, что продукт сочетания 1 : 1 имеет максимумы λ_1 при 365 и λ_2 при 444 нм, причем λ_2 проявляется в виде плеча. При одновременном сочетании двух эквивалентов соли диазония с *n*-ОБА происходит смещение максимумов поглощения λ_1 до 351 и λ_2 до 441 нм, т.е. $\Delta\lambda$ с 79 до 90 нм, а при последовательном сочетании $\lambda_1 = 355$, $\lambda_2 = 455$ нм, т.е. $\Delta\lambda = 100$ нм. Различные условия сочетания, по-видимому, приводят к тому (как следует из спектров), что при одновременном сочетании двух эквивалентов ДСК наблюдается сначала азосочетание в одно из *орто*-положений, а затем арилирование в ядро хинонгидазонной таутомерной формы; при последовательном сочетании (среда: щелочь \rightarrow pH 6) происходит внедрение в *орто*-положения ядра двух азохромов, которые взаимно влияют друг на друга как акцепторные заместители, изменяя спектры по отмеченным выше признакам.



В работе [10] отмечалось, что феруловая кислота (ФК) способна к двукратному сочетанию с солью диазония с образованием в итоге азостильбена с выделением газообразных азота и CO_2 :

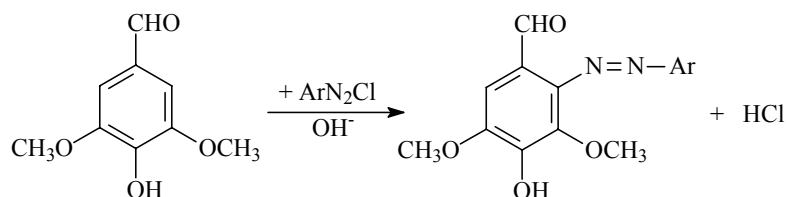


Необходимо отметить, что спектры поглощения при ФК : ДСК 1 : 1 и 1 : 2 весьма близки с тем отличием, что при соотношении 1 : 2 в спектре слабее проявляется плечо при ~ 400 нм (в щелочной среде), по-видимому, за счет сопряжения стильбеновой структуры, если таковая образовалась.

Сравнение спектров азопроизводных *n*-оксибензойной (*n*-ОБК), ванилиновой (ВК) и сиреневой (СК) кислот (различающихся по степени метоксилирования) показывает, что спектры этих соединений совпадают со спектрами соответствующих азофенолов. Метоксилирование ядра приводит к изменению (углублению) окраски азопроизводного в щелочной среде (см. табл.8), а также, смещению равновесий таутомерных форм. Так, если для *n*-ОБК и ВК в кислой среде наблюдается слабовыраженное плечо на кривой поглощения, то для СК и в кислой среде присутствует четко выраженный максимум хинонгидазонной формы. Кроме того, помимо уже отмеченного для азофенолов смещения максимумов поглощения, с увеличением степени метоксилирования наблюдается увеличение оптической плотности азосоединения.

Несколько неожиданным результатом по реакции взаимодействия сиреневого альдегида (СА) с солью диазония. Поскольку азосочетание фенолов происходит в щелочной среде, когда ионизированный фенольный гидроксил ориентирует входящую электрофильную группу в *орто*- или *пара*-положение ароматического ядра формально в случае, если данные положения ароматического ядра замещены, сочетание не должно иметь

места. В отличие от СК, которая сочетается за счет вытеснения находящейся в *para*-положении карбоксильной группы, альдегидная группа СА в данной реакции не вытесняется и азосочетание протекает по нетрадиционному маршруту – в *meta*-положение к фенольному гидроксилу, т.е. в положениях 2 или 6 ароматического ядра. В пользу именно такого замещения говорит факт равномерной убыли оптической плотности азопродукта при снижении рН и отсутствии таутомерных превращений. Последний фактор говорит о том, что диазогруппа не вытесняет имеющиеся в *ortho*- или *para*-положениях молекулы СА заместители. Поскольку в литературе азопроизводные пространственно-замещенных фенолов практически не описаны [40], можно объяснить факт азосочетания СА повышенной электронной плотностью в положениях 2 или 6 ароматического ядра за счет согласованного индукционного эффекта двух метоксигрупп при наличии ионизированного фенольного гидроксила в щелочной среде [41, 42]:



Анализ распределения зарядов в ионизированном СА, проведенный с применением квантово-химических методов [41], показал, что наибольшая электронная плотность фиксируется в положениях 1, 2 (или 6). Поскольку формильная группа достаточно прочно связана с ароматическим ядром и не замещается довольно слабым электрофилом, каковым является диазогруппа применяемой соли диазония, то основным реакционным центром в электрофильных реакциях замещения СА становится положение 2 (или 6). При двукратном сочетании СА с ДСК фиксируются максимумы при $\lambda_1 - 376$ (375-моно) и $\lambda_2 - 481$ (488-моно) нм, но характер спектра становится совершенно иной и вместо максимума λ_2 на кривой поглощения в щелочной среде фиксируется плечо, которое при снижении рН до 7 вырождается.

В подтверждение обнаруженной реакции образования азопроизводных для соединений гваяцильного ряда с замещенным положением 5 ароматического ядра (некоторых аналогов СА, для которого заместителем является группа $-\text{OCH}_3$) были синтезированы продукты сочетания ДСК с 5-Br-ванилином (интермедиат синтеза СА из ванилина), с 5-формилванилином (или диформилгваяколом – ДФГ) и дегидрованилином (ДГДВ). С 5-нитрованилином реакция сочетания с ДСК не отмечена, вероятно, ввиду сильных акцепторных свойств нитрогруппы, которая делокализует слабую электронную плотность положения 2 (или 6) ароматического ядра производного ванилина, дезактивируя их.

В спектре азо-5-Br-ванилина при рН3 фиксируется максимум при 400 нм (λ_1) и четкое плечо при 461 нм (λ_2), которое при повышении рН трансформируется в максимум при 461 нм (λ_2) и плечо при 400 нм (λ_1).

В спектре азопроизводного ДФГ во всем интервале рН фиксируется только один максимум при 458 нм, интенсивность которого падает с уменьшением рН.

Интересно, что экранированный объемным заместителем 5-5¹-ДФГДВ также взаимодействует с ДСК с образованием азопроизводного, которое при рН 12 фиксирует максимум при 467 нм (λ_2) и плечо при 400 нм (λ_1), при рН 10 – плечо при 467 нм (λ_2), а при рН 7–8 максимум при 366 нм и плечо при 467 нм. Возможно, в молекуле ДГДВ происходит вращение вокруг С–С-связи 5-5¹, что и позволяет соли диазония реагировать с данным производным 5-фенилванилина с образованием азопродукта, замещающего в положении, вероятно, 2.

Таким образом, спектрофотометрически проанализированы продукты однократного (в некоторых случаях двух- и трехкратного) сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты с различными модельными соединениями лигнина.

Установлено:

1. Производные вератрола и пирокатехина в реакцию азосочетания с ДСК с образованием азосоединений не вступают. Производные пирогаллола, взаимодействуя с ДСК, образуют азосоединения.
2. Ароматические оксикислоты при взаимодействии с ДСК по аналогии с соответствующими фенолами образуют *n*-оксиазопроизводные вследствие вытеснения солью диазония карбоксигруппы.
3. Длина боковой цепи С₁–С₃ в модельных соединениях практически не отражается на спектральных характеристиках азопроизводных, за исключением карбонилсодержащих соединений (при С_α-атоме), ко-

гда кетоны вследствие сопряжения особенно в щелочной среде вырождают максимум поглощения хинон-гидразонной формы азогруппы.

4. Сочетание гваякола с диазосульфаниловой кислотой при соотношении 1 : 2 дает различные продукты в зависимости от pH, при котором реагирует с азогваяколом второй эквивалент соли диазония: при pH = 6 образуется дис-азогваякол; при pH > 6 моноазогваякол подвержен арилированию.

5. Не подтвердились данные Т.М. Крошиловой о вытеснении боковой цепи α -гваяцил-пропанона диазо-группой при сочетании его с солями диазония: пропаноновый заместитель не вытесняется из ароматического ядра.

6. Впервые обнаружен и описан факт взаимодействия синрингильных производных и производных 5-замещенного ванилина с солями диазония в случае, когда заместитель в *para*-положении к фенольному гидроксилу устойчив к замещению. Реакция протекает по нетрадиционному маршруту в *meta*-положение к фенольному гидроксилу.

7. Чем более метоксилировано ароматическое ядро модельного соединения, тем более интенсивную и глубокую окраску имеет его азопроизводное.

8. Чем более восстановлена (донорна) молекула модельного соединения лигнина, тем более длинноволновый и хорошо разрешенный максимум поглощения имеет его азопроизводное. Для окисленных производных (кетонных, карбокси) максимум поглощения азопроизводного смещен в коротковолновую область спектра.

9. В спектрах *para*-оксиазопроизводных модельных соединений лигнина наблюдается узкий интервал pH таутомерного перехода из азофенол- в хинонгидразонную форму; для *ortho*-оксиазопроизводных таутомерный переход при изменении pH происходит постепенно.

На примере модельного соединения лигнина – α -гваяцилпропанола – приведены данные о влиянии выбора соли диазония на положения максимумов поглощения продукта азосочетания (табл. 9).

Как свидетельствуют данные таблицы 9 все испытанные соли диазония можно разделить на несколько групп: 1. Производные анилина и бензидина; 2. Производные нафтиламина; 3. Прочие аминопроизводные.

Первую группу анилинов можно подразделить на две подгруппы: а) производные с донорными заместителями (№2–5 таблицы) и б) анилины с акцепторными заместителями (№7–13).

Для соединений с донорными заместителями можно отметить малое влияние заместителя на изменение положения максимумов поглощения таутомерных форм, хотя вид заместителя и его положение относительно азогруппы влияют на оттенки окраски раствора получаемого азосоединения. Спектры азопроизводных анилина и бензидина полностью совпадают. Это вполне объяснимо, поскольку ранее отмечалось [1, 34], что бензидин используется в химии красителей в качестве разделяющей группировки для различных хромофоров. В нашем случае разделяющая группировка разделяет совершенно одинаковые хромофоры – пропанолзамещенные фенилазогваяколы.

Таблица 9. Спектральные и цветовые характеристики азопроизводных α -гваяцилпропанола

№	Амин диазокомпоненты	Окраска азопроизводного	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$
1	Анилин	желто-оранжевая	364	459
2	3-оксианилин	красно-коричневая	376	435
3	4-метоксианилин	темно-оранжевая	370	455
4	4-метиланилин	желто-оранжевая	368	459
5	N,N-диметил-4-аминоанилин	грязно-серая	373	455
6	4,4'-диаминодифенил (бензидин)	желто-оранжевый	364	459
7	2-карбоксиианилин	желто-оранжевая	360	439
8	4-карбоксиианилин	темно-оранжевая	361	483
9	2-нитроанилин	темно-оранжевая	362	459
10	3-нитроанилин	красно-коричневая	370	465
11	4-нитроанилин	темно-вишневая	382	505
12	2,4-динитроанилин	темно-фиолетовая	379	565
13	4-сульфоанилин	красно-коричневая	370	467
14	1-нафтиламин	красно-коричневая	390	476
15	Чикаго-СС-кислота	красно-коричневая	358	460
16	γ -кислота	оранжево-коричневая	387	490
17	АШ-кислота	темно-красная	348	526
18	Амино-Ц-кислота	оранжево-красная	379	481
19	1-аминоантрахинон	красно-коричневая	463	521

На примере азопроизводного 3-оксианилина отчетливо фиксируется резкий таутомерный переход из азоформы в хинонгидазонную в интервале pH 5–7, при pH 8 поглощение хинонгидазонной формы максимально. Дальнейшее повышение pH приводит к снижению интенсивности максимума и его некоторому bathochромному сдвигу (с 435 до 463 нм).

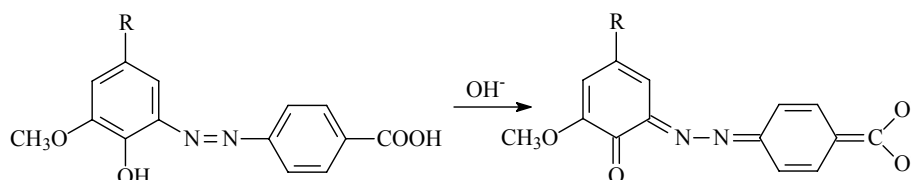
Для *n*-метоксизамещенного азопроизводного таутомерный переход наблюдается в интервале pH 7–8, причем при pH 8 обе таутомерные формы имеют примерно равное поглощение. Изменение pH из кислой среды (0,1 н HCl до pH8) сопровождается не только уменьшением интенсивности поглощения максимума азоформы, но и некоторым смещением максимума поглощения в длинноволновую область (от 370 до 388 нм).

Для *n*-метильного заместителя характерно очень слабое влияние на спектральные характеристики фенилазопроизводного: наблюдается практически полная идентичность спектров поглощения для анилина и *n*-толуидина.

Как известно [34], группа (CH₃)₂N- является одним из наиболее сильных доноров электронной плотности. Однако полученное с таким заместителем в *n*-положении азопроизводное имеет плохоразрешенный спектр, где в только в сильнокислой среде (0,1 н HCl) фиксируется максимум азоформы при 373 нм, а при других pH данный максимум перекрывается. В 0,1 н кислоте на кривой поглощения фиксируется, помимо отмеченного максимума, слабовыраженное плечо, соответствующее хинонгидазонной форме, которое с повышением pH (вплоть до 0,1 н NaOH) так и остается более четко выраженным плечом, не переходящим в максимум.

Для группы анилинов с акцепторными заместителями очевидно сильное влияние на характер спектра, положение и интенсивность максимумов поглощения того фактора, где по отношению к азогруппе находится заместитель. На примере *орто*- и *пара*-карбоксиазопроизводных видно, что *пара*-положение карбоксильной группы предпочтительнее, поскольку эти азопроизводные имеют более длинноволновый и более интенсивный максимум поглощения хинонгидазонной формы. Интересно, что для *орто*-COOH-заместителя присутствие хинонгидазонной формы в кислой среде (0,1 н HCl) фиксируется на спектре в виде плеча, а уже при pH 3 в спектре наблюдается четкий максимум λ₂ при 481 нм, который с повышением pH растет по интенсивности, смещаясь в 0,1 н NaOH до 439 нм.

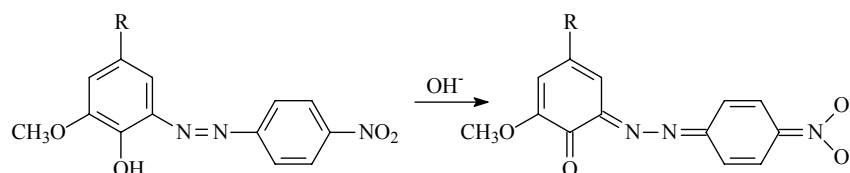
Для *пара*-COOH-производного характерно присутствие в интервале pH до 5 только азоформы, при pH 7 на кривой поглощения появляется плечо максимума λ₂, при pH 8 исчезает максимум азоформы λ₁ и наблюдается резкое возрастание интенсивности максимума λ₂ хинонгидазонной формы при дальнейшем увеличении pH; положение максимума λ₂ для азопроизводного *n*-аминобензойной кислоты более длинноволновое, чем в случае антралиновой кислоты. Отмеченные факты можно, на наш взгляд, проиллюстрировать следующей схемой превращений:



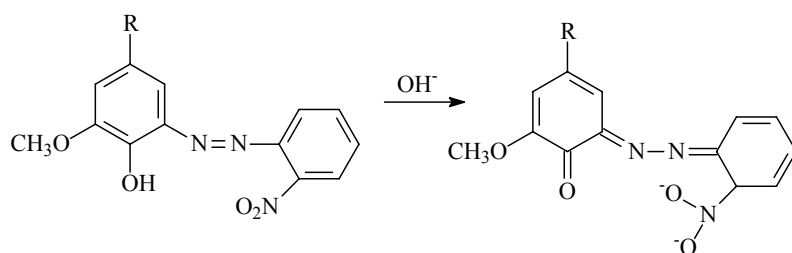
Как известно [138], нитрогруппа в ароматическом ядре является одним из самых сильных акцепторов. Результаты показывают (табл. 9 № 9–11), что положение нитрогруппы относительно азогруппы влияет на положения максимумов поглощения обеих форм азопроизводного, причем в ряду *орто*-, *мета*-, *пара*-положение λ₁ (азо) : 362, 370, 382 нм; положение λ₂(хг) : 459, 465, 505 нм.

У всех производных нитроанилинов таутомерный переход азоформы в хинонгидазонную наблюдается в интервале pH 7–8. При pH 7 фиксируется два максимума (λ₁ и λ₂), а при pH 8 – только λ₂.

Необходимо отметить, что при pH < 5 для *орто*-NO₂-производного фиксируется в спектре только азоформа, в то время как на кривых поглощения *мета*- и *пара*-NO₂-производных в этом интервале pH хинонгидазонная форма фиксируется в виде плеча (у *мета*- слабее, чем у *пара*-). Интенсивность максимума хинонгидазонной формы λ₂ наибольшая для *пара*-производного, по-видимому, вследствие образования в щелочной среде хиноидной нитроформы:



Большая интенсивность максимума λ_2 для *орто*-производного, чем для *мета*-, возможно, имеет такое же объяснение:



Мета-замещенные производные хиноидных форм образовывать не могут.

Интенсивный длинноволновый максимум азопроизводного *n*-нитроанилина является главным фактором, благодаря чему это соединение используют в спектрофотометрическом анализе фенолов [21, 39].

Среди нитропроизводных анилина особое место занимает 2,4-динитроанилин. Выше уже отмечалось, что диазотированный 2,4-динитроанилин (ДДНА) относится к высокоактивным солям диазония, способным реагировать не только с фенолами, но и с их эфирами. При сочетании ДДНА с α -гваяцилпропанолом в спектре при pH = 7 фиксируются два максимума (565 и 459 нм) и одно плечо при 379 нм, при pH < 7 – максимум при 459 нм и плечо при 379 нм, при pH > 8 фиксируется только максимум азопроизводного при 565 нм. Наличие интенсивного максимума продукта сочетания ДДНА в щелочной среде имеет то же объяснение, что и в случае *n*-нитроанилина. Акцепторные заместители в ядре диазокомпоненты облегчают переход азопроизводного в хиноидную таутомерную форму [21, 34].

Таким образом, при использовании в качестве диазокомпонент *n*-нитроанилина и 2,4-динитроанилина образуются азопроизводные, имеющие максимумы поглощения в щелочной среде в области более 500 нм (505 и 565 нм соответственно), что определяет применение указанных аминов для аналитических исследований.

При переходе к аминам нафталинового ряда получены азопроизводные с максимумами поглощения таутомерных форм, близкими к аналогичным характеристикам производных анилина (см. №14–18 таблицы 9) за исключением АШ-кислоты, которая образует азопроизводные темно-красного цвета с максимумом поглощения в интервале pH 7 – 0,1 н NaOH при 526 нм. Однако интенсивность длинноволнового максимума низка. В то же время ранее показано [1], что на основе АШ-кислоты могут быть получены моно- и дисазосоединения, пригодные для модификации лигнина по окраске, придания лигнину иных, чем ему свойственно от природы, окрасок. Анализ спектральных характеристик азопроизводных на основе аминаофталинов показал, что применение указанных соединений нерационально ни для модификации лигнина, ни для анализа данного объекта.

1-аминоантрахинон, примененный для синтеза азопроизводного, будучи присоединен по реакции азосочетания к модельному соединению лигнина, по-видимому, является настолько малоподвижной стабильной хромофорной системой, что только в кислой среде (где существует азогруппа) на спектре фиксируется плечо при 521 нм при основном максимуме 463 нм, которое в щелочной среде исчезает, оставляя только яркий высокий максимум при 463 нм, свойственный исходному аминоантрахинону.

Таким образом, исследование влияния строения диазокомпоненты на цветовые и спектральные характеристики азопроизводных показало:

1. Для получения азопроизводных, имеющих максимумы поглощения в области ближнего УФ и в видимой области спектра, необходимо использовать производные аминов, содержащие сильные акцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и т.д.)
2. Применение анилина и его метил-, метокси- и оксизамещенных позволяет получать азопроизводные в основном оранжевого, красного и коричневого цветов с оттенками.
3. Нафталиновые аминопроизводные не имеют каких-либо преимуществ перед соединениями бензольного ряда в плане модификации хромофорного состава лигнина и его анализа.
4. Применение полиядерных соединений (типа антрахинона и других полициклических красителей), содержащих аминогруппу в качестве диазокомпоненты позволяет получать окрашенные производные, имеющие окраску исходного полиядерного соединения в области pH > 8. При более низких pH в спектре фиксируется и азогруппа, полученная из аминогруппы и лигниновой компоненты.
5. Для анализа с использованием реакции азосочетания лигнина, имеющего в видимой области спектра остаточное поглощение хромофоров, наиболее приемлемыми реагентами являются производные нитроанилина, образующие азопроизводные, имеющие максимумы поглощения таутомерных форм в области более 500 нм.

На основе полученных результатов по спектрофотометрическому исследованию реакции азосочетания модельных соединений лигнина с различными диазокомпонентами можно сделать следующий общий вывод:

Для того чтобы положение максимумов поглощения таутомерных форм азопроизводных находилось как можно в более длинноволновой области, необходимо, чтобы азосоставляющая (лигнинная компонента) была как можно более восстановлена, т.е. максимально проявляла по отношению азогруппы донорные свойства, в то время как соль диазония должна содержать максимально возможно большее количество акцепторных группировок.

Заключение

Таким образом, представленный материал с учетом [1] показывает, что многовариантная реализация реакции сочетания лигнина с солями диазония в действительности подтверждает предсказание одного из ее разработчиков – *Виктора Михайловича Никитина* – об универсальности данной реакции применительно к лигнину [8, 43]: как метода его модификации и как метода его исследования. Многочисленные экспериментальные данные показали, что физико-химические характеристики используемой соли диазония позволяют придать лигнину новые, совершенно не свойственные исходному лигнину качества, а спектральные характеристики получаемых азолигнинов позволяют получить дополнительную информацию о строении лигнина, о неконденсированности его *n*-оксифенильных и гваяцильных структурных единиц. Применение диазотированного 2,4-динитроанилина (ДДНА) позволило оценить неконденсированность не только обусловливаемую так называемым «5-м положением», но и оценить наличие свободных 2-х и 6-х положений ароматического ядра фенилпропанового мономерного фрагмента лигнина. Поскольку химия азокрасителей, как раздел современной органической химии и химии красителей, непрерывно развивается, ее новые достижения, например еще более высокорекреационноспособные соли диазония, могут быть применены, и наверняка в будущем будут применены, к обсуждаемой реакции и принесут новую дополнительную информацию о строении лигнина, его реакционной способности.

В завершение считаем своим долгом выразить глубокую благодарность всем, с кем довелось разрабатывать эту замечательную реакцию лигнина – сотрудникам Сибирского НИИ целлюлозы и картона (г. Братск) С.А. Стрельской, Ф.М. Гизетдинову, сотрудникам кафедры химии древесины Ленинградской (ныне Санкт-Петербургской) Лесотехнической академии Ф.Я. Рубиновой, Н.Е. Рихтер, Т.Ф. Андреевой, Л.П. Бичевой, А.Ф. Терпуковой, нашим критикам и оппонентам – к.х.н. Н.Г.Московцеву, д.х.н. И.П. Дейнеко, а также тем, кто практически опробовал предложенные методики. Особые теплые воспоминания и благодарности, увы, ныне покойным д.х.н., профессору Э.И. Чупке, познакомившему нас с этой реакцией, и д.х.н., профессору В.М. Никитину, из рук которого была подхвачена эстафета по дальнейшей разработке этой реакции. Выражаем благодарность к.х.н. Л.А. Долматовой (Красюк) – последней по времени аспирантке проф. В.М. Никитина, занимавшейся реакцией азосочетания лигнина и в дискуссиях с которой рождались идеи по развитию этой реакции, доктору химии Г.Ф. Закису (ГосНИИ ХД – Латвия), любезно предоставившего авторам большинство модельных соединений лигнина, использованных в работе и д.х.н., профессору В.А. Бабкину, в лаборатории (лаборатория химии древесины ИрИХ СО РАН) и при поддержке которого завершалась работа над этой реакцией.

Список литературы

1. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. Синтез свойства и применение: (Обзор) // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 39–52.
2. Буторин С.А. Химическая модификация лигнина // Молодежь и современный мир: Мат. Читинской обл. науч. студ. конф., Чита, 28–29 апреля 1997 г. Чита, 1997. С. 152–153.
3. Галактионова Ю.А. Применение скрытых диазосоединений для крашения бумажной массы: Дис. ... канд. техн. наук, Красноярск, 2003. 101 с.
4. Хабаров Ю.Г. Методы определения лигнинов // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2004. №3. С. 86–102.
5. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.
6. Лебедев К.К. Цветные реакции и гетерогенность одревеснения // Сб. тр. ЦНИЛХИ. Горький, 1965. Вып. 16. С. 36–52.
7. Цветные реакции лигнифицированных материалов / Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс // Химия лигнина. М., 1964. С. 45–79.
8. Никитин В.М. Взаимодействие ароматических диазосоединений с лигнином // ДАН СССР. 1965. Т. 160. №2. С. 359–363.

9. Крошилова Т.М. Азосочетание лигнина и модельных соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1967. 158 с.
10. Крошилова Т.М., Никитин В.М. Азосочетание модельных соединений лигнина // Химия древесины. Рига, 1968. №2. С. 101–106.
11. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. 1. Хион-гидразонная таутомерия азолигнинов // Химия древесины. 1985. №5. С. 66–69.
12. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Новая методика анализа лигнина // Химия древесины. 1985. №5. С. 110–111.
13. А.с. 1223098 СССР. Способ определения содержания неконденсированных фенольных единиц в лигнинах / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская, Н.М. Бородина, С.А. Стрельская // Б.И. 1986. №13. С. 181.
14. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Азопроизводные лигнина. 2. Спектрофотометрический метод анализа неконденсированности лигнина по реакции с солью диазония // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №3. С. 279–285.
15. А.с. 1269008 СССР. Способ определения состава смеси лигнинов / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская // Б.И. 1986. №41. С. 177.
16. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Азопроизводные лигнина. 3. Спектрально-весовой метод анализа двухкомпонентных смесей лигнинов // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 75–81.
17. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Фотометрический метод анализа превращений лигнина при щелочной варке // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. №5. С. 519–521.
18. Козлов И.А., Маковская Т.И., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А., Дерягина Э.И. Изменения конденсированности лигнина в процессе модифицированных щелочных варок // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. №6. С. 605–608.
19. Гоготов А.Ф., Дьячкова С.Г., Медведева С.А., Бабкин В.А. Конденсационные превращения лигнина при биохимических воздействиях // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. №5. С. 497–500.
20. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. 4. О применении высокоактивных солей диазония в анализе лигнинов // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 83–88.
21. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 359 с.
22. Лигнины: Структура, свойства и реакции: Пер. с англ. / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М., 1975. 632 с.
23. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
24. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции: Пер. с англ. М., 1988. 512 с.
25. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
26. Psotta K., Forbes C.P. Lignosulphonate Crosslinking Reactions. 1. The reactions of Lignosulphonate Model Compounds with Diazonium Salts // *Holzforschung*. 1983. Bd. 37. H. 2. S. 91–99.
27. Лужанская И.М. Кинетика ингибированного окисления древесины в условиях щелочной варки с предгидролизом: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1989. 189 с.
28. Лужанская И.М., Сергеев А.Д., Чупка Э.И. Механизм действия синергических композиций при ингибировании окислительных превращений лигнина в условиях щелочных варок // Тез. докл. 7-я Всес. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1987. С. 102–103.
29. Медведева С.А., Волчатова И.В., Бабкин В.А. Пути биотрансформации лигнина и ароматических соединений грибами *Phanerochaete sanguinea* и *Trametes villosus* // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №4. С. 321–332.
30. Соловьев В.А., Малышева О.Н., Малева И.Л., Саплина В.И. Изменение химического состава древесины под действием лигнинеразрушающих грибов // Химия древесины. 1985. №6. С. 94–100.
31. А.с. 798564 СССР. Способ количественного определения лигносульфонатов / А.С. Масленников, М.А. Масленникова // Б.И. 1981. №3. С. 148.
32. А.с. 580265 СССР. Способ определения лигнина в растворах химической переработки целлюлозосодержащих материалов / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин // Б.И. 1977. №42. С. 72.
33. Пальмова С.Б., Хабаров Ю.Г. Определение сульфатного лигнина и лигносульфоновых кислот при совместном присутствии // Химия древесины. 1987. №4. С. 80–82.
34. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1984. 680 с.
35. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований: Пер. с англ. / Под ред. Б.А. Порай-Кошица. М.; Л., 1964. 180 с.
36. Гоготов А.Ф. Диазотированный 2,4-динитроанилин как реагент для оценки общей неконденсированности ароматического ядра лигнина // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. №2. С. 199–200.
37. Кунитика Санго, Судзуки Хитоми. Окислительная конденсация // *Успехи химии*. 1965. Т. 34. Вып. 12. С. 2144–2171.
38. Гоготов А.Ф. Реакции лигнина с азотсодержащими реагентами: Дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1998. 488 с.
39. Боголицын К.Г., Хабаров Ю.Г. УФ-спектроскопия лигнина // Химия древесины. 1985. №6. С. 3–29.
40. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. Л., 1972. 352 с.
41. Гравитис Я.А., Слежис Я.Я., Дзелме Ю.Р. и др. Реакционная способность простейших мономерных соединений лигнина // Химия древесины. 1979. №6. С. 65–70.
42. Семенов С.Г., Шевченко С.М. Об электронном строении и реакционной способности ванилина // Химия древесины. 1987. №1. С. 86–89.
43. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М., 1981. 189 с.