

ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ**I. ЛИГНОУГЛЕВОДЫЙ КОМПЛЕКС ДРЕВЕСИНЫ КАК ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ****Г.Н. Кононов, В.Д. Зайцев**

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

kononov@mgul.ac.ru

Статья посвящена истории изучения компонентов лигноуглеводного комплекса древесных растений с точки зрения их строения, функциональной активности и межмолекулярного взаимодействия. Кратко рассмотрены вопросы изучения основных светопоглощающих пигментов — хлорофиллов, благодаря которым фотосинтезирующая деятельность растений приводит к образованию компонентов лигноуглеводного комплекса древесины. История изучения целлюлозы представлена с момента ее обнаружения в древесине А. Браконно в 1818 г., структуры лигнина — с 1838 г., времени его открытия А. Пайеном, а гемицеллюлоз — с момента введения в научный оборот этого термина Э. Шульце в 1891 г. На историческом фоне приведена трансформация представлений о строении этих компонентов лигноуглеводного комплекса от простых низкомолекулярных моделей через олигомерные к сложным высокомолекулярным и надмолекулярным структурам древесинного вещества. Данная статья является первой из научно-исторического цикла готовящихся к печати: II. Анатомия древесины как фактор ее химической активности. III. Пиролиз древесины как метод ее переработки. IV. Биологически активные вещества древесины и экстракционные технологии. V. Гидролиз древесины как путь получения ценных продуктов. VI. Химико-механические процессы в создании древесных конструкционных материалов.

Ключевые слова: фотосинтез, целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, лигноуглеводный комплекс, древесинное вещество

Ссылка для цитирования: Кононов Г.Н., Зайцев В.Д. Древесина как химическое сырье: история и современность. I. Лигноуглеводный комплекс древесины как объект изучения // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 1. С. 74–89. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-1-74-89

«Древесная целлюлоза пропитана инкрустирующими веществами или различно с этими веществами агрегирована»

А. Пайен, 1838 г.

Естественная история фотосинтезирующих организмов огромна. Начавшись более 2 400 млн лет тому назад появлением первых цианобактерий, синтезирующих простейшие углеводы, и продолжившись до 440 млн лет тому назад выходом первых растений на сушу, благодаря появлению в их тканях лигнина, она привела к появлению около 300 млн лет назад первых голосеменных, а спустя 200 млн лет — и покрытосеменных древесных растений, потомки которых и образуют современное дендрологическое многообразие нашей планеты. Прошли многие и многие тысячелетия с тех пор, когда древние люди использовали огонь горящей древесины как источник энергии и, предвосхитив изобретение колеса, поняли что ствол срубленного дерева легче катить, чем тащить, а из него можно изготавливать различные изделия.

На этом фоне история изучения лигнифицированных тканей растений, в первую очередь древесных, выглядит достаточно скромно. Но, тем не менее, прошло уже 200 лет с начала исследования целлюлозы и 180 лет — лигнина — ос-

новных компонентов тканей древесных растений, и самых распространенных биополимеров на поверхности планеты Земля.

Цель работы

Целью работы является рассмотрение методов компонентного анализа лигноуглеводного комплекса древесины на историческом фоне изучения химического строения ее основных компонентов.

Материалы и методы**Фотосинтез как планетарный процесс**

Вся фитомасса на поверхности Земли, включая древесную, образована за счет протекания процессов фотосинтеза — основополагающих в образовании лигноуглеводного комплекса, из которого сформирована основная часть тканей растений, и в первую очередь древесных.

Началом экспериментальных работ в области фотосинтеза считают исследования первооткрывателя кислорода — английского священника Дж. Пристли, проведенные в 1771–1780 гг. [1].

Он обнаружил, что растения способны восстанавливать «хорошие качества» воздуха, испорченные дыханием или горящей свечой, и делать его вновь пригодным для дыхания и горения.

В 1779 г. голландский врач и естествоиспытатель Я. Ингенхаус установил, что растения способны «улучшать» воздух только на солнечном свете и только своими зелеными частями [1].

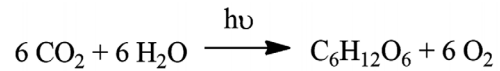
Фотосинтезирующие организмы содержат пигменты, способные поглощать энергию видимого света, запуская тем самым химические реакции фотосинтеза. Основными пигментами являются хлорофиллы, содержащиеся в пластидах клеток, называемых хлоропластами. К.А. Тимирязев писал: «Зерно хлорофилла — тот фокус, та точка в мировом пространстве, в которой живая сила солнечного луча превращается в химическое напряжение».

Зеленый пигмент впервые выделили из листьев в 1817 г. и назвали его хлорофиллом (греч. *chlōrós* — зеленый, *phýllon* — лист) французские химики-фармацевты — Ж. Пельтье и Ж. Каванту. В кристаллическом виде хлорофилл впервые получил русский ботаник И.П. Бородин в 1882 г., а в 1887 г. польские биохимики М. Ненцкий и Л. Мархлевский показали, что основу молекулы хлорофилла составляет порфириновое кольцо. Русский ученый М.С. Цвет в 1903 г., впервые применив метод хроматографии на колонке с мелом и сахарной пудрой, разделил хлорофилл на две фракции — хлорофилл *a* и хлорофилл *b*. В 1914 г. немецкий химик Р. Вильштеттер определил элементный состав хлорофиллов *a* и *b* соответственно как $C_{55}H_{72}N_4O_3Mg$ и $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$ и доказал, что у всех растений, независимо от условий их обитания, хлорофиллы *a* и *b* одинаковы. За эти исследования в 1915 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

Структурные формулы хлорофиллов *a* и *b* были установлены другим нобелевским лауреатом немецким химиком Г. Фишером в 1940 г. А в 1960 г. химики-органики Р. Будворд (США) и М. Штрель (ФРГ) завершили препаративный синтез хлорофиллов, состоящий из 46 стадий, и подтвердили правильность структурных формул, установленных Г. Фишером.

В результате фотосинтеза с участием хлорофиллов и других вспомогательных пигментов из неорганических соединений — углекислого газа и воды — образуются предшественники всех первичных и вторичных метаболитов растений — моносахариды, основным из которых является глюкоза. Факт того, что источником углеродного питания растений является углекислый газ, был доказан шведским ботаником Ж. Сенебье еще в 1782 г., а в 1804 г. его соотечественник Н. Соссюр показал, что в этом процессе участвует и вода.

Точное количественное изучение процесса фотосинтеза было проведено в 1864 г. французским ученым Ж. Бусенго, который предложил общее уравнение фотосинтеза:



Наличие в воде кислорода, выделяющегося при этом, определили наши соотечественники — А.П. Виноградов и Р.В. Тейс лишь в 1941 г. [2].

Целлюлоза — основа лигноуглеводного комплекса древесины

Низкомолекулярные сахара, образовавшиеся в результате фотосинтеза благодаря сложнейшим биохимическим процессам превращаются в большую гамму полисахаридов — основных компонентов древесины.

Первые исследования в области химического состава древесины относятся к началу XIX в. В то время изучался только элементный состав древесины, которую считали индивидуальным соединением, соотношение элементов в котором колеблется в определенном интервале, в зависимости от вида древесного растения. Иногда указывались даже формулы древесины, например $C_{38}H_{24}O_{20}$ [3].

Начало исследования компонентного состава древесины было положено в 1818 г. работой французского исследователя А. Браконно, который установил, что при воздействии концентрированной серной кислоты на древесину образуются сахара. Он писал: «Сахар из древесины есть без сомнения замечательное явление». Из этого факта он сделал вывод, что древесина состоит из полисахаридов. Тогда было выяснено, что клеточная стенка древесных растений содержит полисахарид, устойчивый к действию азотной кислоты и щелочи. Этот полисахарид назвали целлюлозой или клетчаткой (лат. *cellula* — клетка). Результаты первоначальных исследований, касающихся строения и свойств целлюлозы, изложены в его статье, опубликованной в 1819 г. [4, 5].

К началу XX в. Ученые попытались обобщить имеющиеся знания о целлюлозе. Тогда уже была точно известна ее элементарная формула — $C_6H_{10}O_5$ и считалось, что молекула целлюлозы очень велика. Строение целлюлозы не было известно, но на основании экспериментальных данных было установлено, что молекулярная ее масса чрезвычайно высока [6].

Р. Пайен, впервые описавший целлюлозу, полученную им при последовательной обработке частей растений спиртом, эфиром, водой, щелочами и кислотами, полагал, что различные составные части растительного вещества находятся в состоянии тесного сцепления между собой, и химически друг с другом не связаны [7].

Представление о спутниках целлюлозы как веществах, «инкрустирующих целлюлозу» (термин «инкрустирующие» вещества, введенный Пайеном, означает всю сумму примешанных к целлюлозе веществ, подлежащих удалению при получении целлюлозы), поддерживали более поздние исследователи [8].

Э. Хейзер, и в особенности, его ученики, развили представление о нахождении целлюлозы в растительном веществе в свободном (химически не связанном с ее спутниками) состоянии.

Первые структурные формулы целлюлозы предложили С. Кросс и Е. Бивен. Целлюлоза представлялась в виде циклического соединения с четырьмя гидроксильными группами, способного к дальнейшему образованию цепей альдольного уплотнения. Однако выясненное впоследствии наличие в элементарной молекуле целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$) лишь трех активных гидроксильных групп, способных к реакциям эфиризации, и невозможность получения гидразонов целлюлозы, заставили отказаться от этой формулы [9, 10].

Формула Толленса содержала три гидроксильные группы в элементарной молекуле и не имела кетонных групп. В основу ее построения положен гликозидный остаток. В дальнейшем большую популярность приобрела формула Гри-

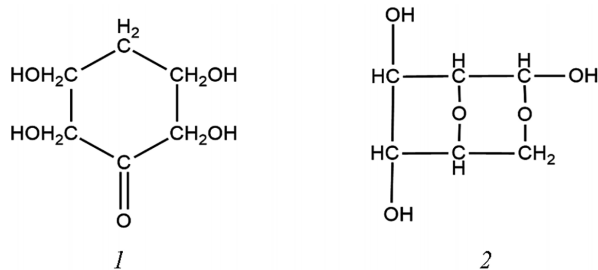


Рис. 1. Целлюлоза как низкомолекулярное соединение согласно формулам Кросса и Бивена (1); Грина и Перкина (2)

Fig. 1. Formulas of cellulose as a low molecular weight compound: Cross and Beven (1); Green and Perkin (2)

на и Перкина, согласно которой целлюлоза представляет собой внутренней ангидрид глюкозы, содержащий ядро гидрофурана (рис. 1) [11].

Сторонники теории малых молекул, выдвинутой М. Бергманом, такие как К. Гесс, П. Каррер, Х. Прингсхейм, Дж. Ирвайн, полагали, что элементарная молекула целлюлозы состоит из небольшого числа остатков глюкозы $C_6H_{10}O_5$, не более четырех, и что высокомолекулярный характер целлюлозы объясняется действием ассоциации (побочных валентностей), которые соединяют малые элементарные молекулы целлюлозы в большие агрегаты — мицеллы. Таким образом, формула

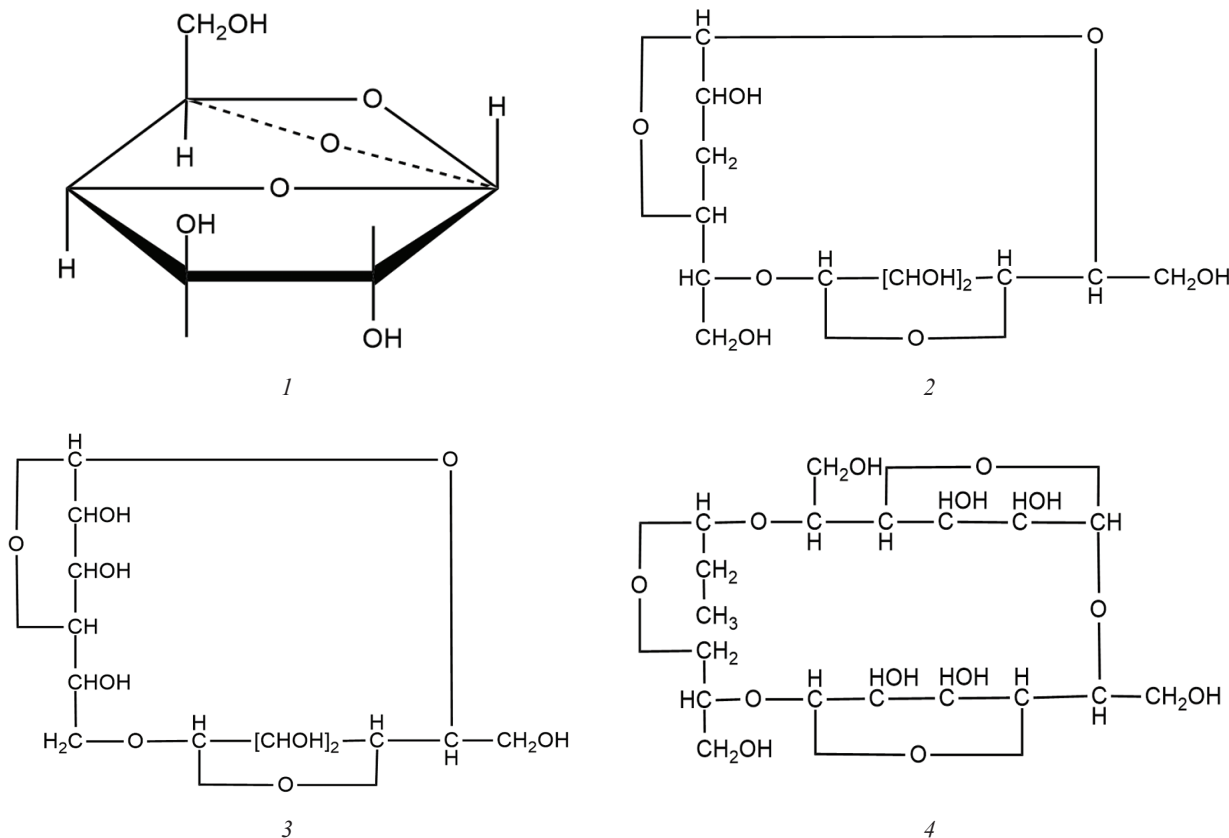


Рис. 2. Целлюлоза согласно формулам сторонников теории малых молекул: Гесса (1), Каррера (2), Прингсхейма (3), Ирвайна (4)

Fig. 2. Cellulose formulas by theory of small molecules: Hess (1), Carrer (2), Pringsheim (3), Irvine (4)

целлюлозы может иметь вид $[(C_6H_{10}O_5)_n]_m$, где n — степень полимеризации остатков $C_6H_{10}O_5$, связанных первичными валентностями, а m — коэффициент ассоциации первичных молекул $(C_6H_{10}O_5)_n$ [7, 12].

Главный сторонник теории малых молекул — К. Гесс полагал, что элементарной формой целлюлозы является ангидроглюкоза ($n = 1$), связанная силами ассоциации в крупные молекулярные агрегаты. Причиной ассоциативной связи молекул ангидроглюкозы Гесс считал амфотерный характер молекул ангидроглюкозы (кислые свойства кислородных мостиков, находящихся в положениях 1–4 и 1–5) (рис. 2) [8, 13].

Теории малых молекул был нанесен удар работами Р. Вильштеттера и И. Цехмейстера (1930 г.), получившими при гидролизе целлюлозы концентрированной соляной кислотой олигосахариды со степенью полимеризации от 2 до 6.

Согласно мицелярной теории строения целлюлозы, выдвинутой М. Ниггели и разработанной Х. Марком и К. Мейером (1932), целлюлоза рассматривалась как олигомерный продукт биосинтеза, соединяющий по 100–150 звеньев ангидроглюкозы в цепи, объединенные силами ассоциации в мицеллы из 40–60 цепей, расположенных параллельно [14].

Высокомолекулярная теория Х. Штаудингера (1937) уже рассматривала целлюлозу как высокомолекулярное соединение линейного строения с числом элементарных звеньев — остатков глюкозы более 2000 (рис. 3) [15].

В дальнейшем, работы Хеурса, Х. Марка, К. Мейера, Х. Штаудингера, К. Гесса, Е. Отта, и наших соотечественников — П.П. Шорыгина, В.А. Каргина, З.А. Роговина, Н.И. Никитина и В.И. Шаркова в теорию строения целлюлозы было внесено много нового, и в настоящее время она представляет собой стройную систему взаимосвязанных данных, отвечающую на многие вопросы [1].

Многие данные о химическом строении макромолекул целлюлозы, и особенно о строении ее элементарных звеньев, в настоящее время являются бесспорными:

- целлюлоза — жесткоцепной полимер стереорегулярного строения с эмпирической формулой $[C_6H_{10}O_5]_n$, или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$;
- элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток D-глюкозы (ангидро-D-глюкоза);
- остаток D-глюкозы, находящийся на одном конце макромолекулы целлюлозы, является редуцирующим (восстанавливающим), поскольку может существовать в открытой альдегидной форме;
- существуют данные о наличии в макромолекуле целлюлозы «слабых», или «чувствитель-

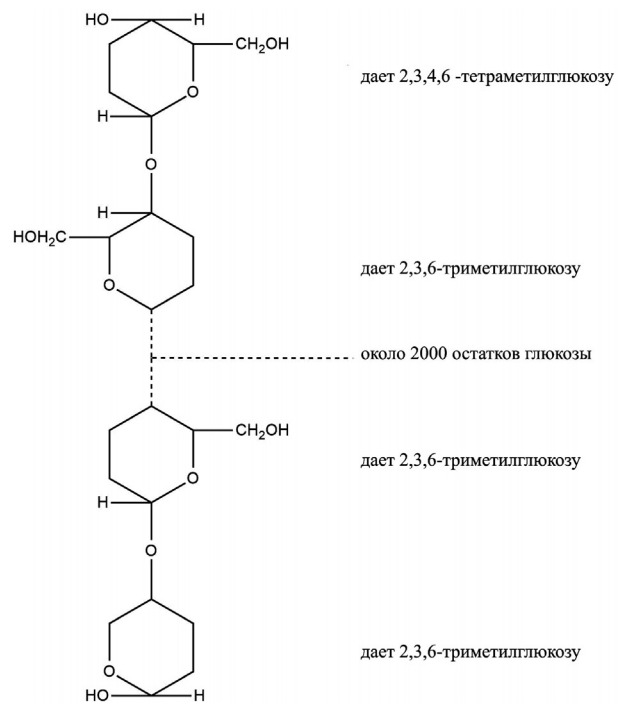


Рис. 3. Структура целлюлозы по Штаудингеру
Fig. 3. The structure of the cellulose by Staudinger

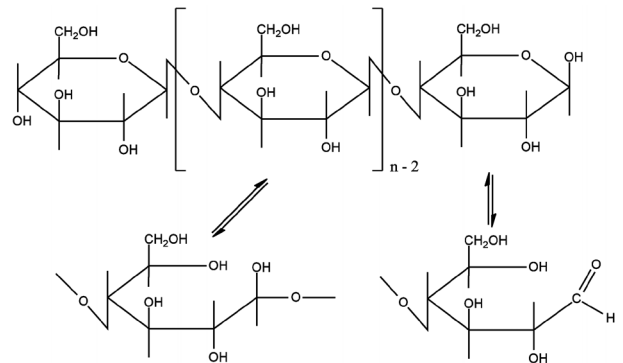


Рис. 4. Структура макромолекулы целлюлозы
Fig. 4. The structure of the macromolecule cellulose

ных», связей за счет присутствия в макромолекуле звеньев с открытой цепью, осуществляющих ацетальные связи с соседней макромолекулой в количестве 1 на 250 звеньев нормального строения (рис. 4);

– макромолекулярная структура и линейность строения целлюлозы были доказаны выделением промежуточных продуктов гидролиза с разными степенями полимеризации, а также очень малым содержанием редуцирующих звеньев;

– за счет конформационных превращений, поворота вокруг гликозидных связей и межмолекулярных взаимодействий макромолекулы целлюлозы могут образовывать аморфные надмолекулярные структуры складчатого типа или даже кристаллические участки, называемые кристаллитами (рис. 5) [1].

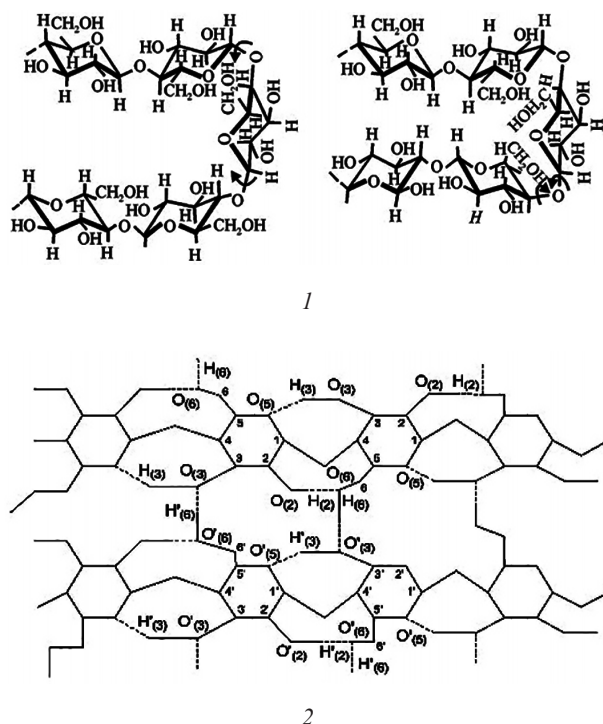


Рис. 5. Надмолекулярные складчатые структуры (1) и кристаллиты (2) целлюлозы

Fig. 5. Supramolecular fold structures (1) and crystallites (2) of cellulose

Гемицеллюлозы — нецеллюлозные полисахариды древесины

Кроме целлюлозы в лигноуглеводный комплекс древесины входит обширная группа нецеллюлозных полисахаридов, называемых гемицеллюлозами. Впервые термин гемицеллюлоза (лат. *hemi* — полу) был использован в работах Е. Шульце в 1891 г. для обозначения компонентов клеточной стенки древесной клетки, способных извлекаться водными растворами щелочей и гидролизаться разбавленными кислотами при кипячении, в отличие от целлюлозы, только набухающей в щелочных растворах и устойчивой к кислотному гидролизу в указанных условиях [16].

Другим исследователем — Л. Уайзом к этому определению гемицеллюлозы было добавлено, что она в том виде, в котором содержится в клеточной стенке, не растворяется в холодной воде и нейтральных органических растворителях, в отличие от растворимых полисахаридов пектиновых веществ и камедей [17].

Ранее считалось, что гемицеллюлоза представляет собой промежуточный продукт биосинтеза целлюлозы, этим и объяснялось происхождение ее названия, которое использовалось в единственном числе [18]. В настоящее время этот термин используется только во множественном числе — **гемицеллюлозы**.

Сравнительно недавно существовало представление о гемицеллюлозах древесины как о гомополимерах — пентозанах, метилпентозанах, гексозанах, полиуроновых кислот. Однако в результате проведения многочисленных работ ученые многих стран мира выяснили, что гомополимерные полисахариды не свойственны для древесины и в ее состав входят смешанные полисахариды разветвленного строения, макромолекулы которых включают в себя остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот. Макромолекулы гемицеллюлоз различаются природой остатков моносахаридов, характером связи между ними, степенью разветвленности, молекулярной массой, полидисперсностью и поэтому чрезвычайно разнообразны.

В разное время и различными исследователями для обозначения гемицеллюлоз были предложены следующие термины:

- полиозы (Штаудингер, Роговин);
- сопутствующие углеводы (Гессе);
- целлюлозаны (Норман).

Однако термин «гемицеллюлозы», предложенный Шульце, и в настоящее время наиболее распространен и признан.

При графическом изображении структурных формул макромолекул полисахаридов гемицеллюлоз применяются международные символы, обозначающие остатки моносахаридов, которые образуют элементарные звенья, характерные функциональные группы (таблица) и типы связей между элементарными звеньями.

В настоящее время определено строение многих гемицеллюлоз, разнообразие которых оценивается сотнями индивидуальных соединений.

В частности, основными представителями гемицеллюлоз древесины хвойных пород являются галактоглокоманнаны, 4-о-метилглюкоронарабоксиланы и арабогалактаны, лиственных пород — 4-о-метилглюкоронксиланы и глюкоманнаны, отличающиеся особенностями строения, в зависимости от принадлежности к той или иной древесной породе (рис. 6) [1].

Лигнин как инкрустирующее вещество

В 1838 г. французский исследователь А. Пайен высказал предположение, что «древесная целлюлоза пропитана инкрустирующими веществами или различно с этими веществами агрегирована». В процессе выделения целлюлозы из древесины он наблюдал растворение этих веществ. При попытке их выделения в чистом виде была получена серия препаратов, загрязненных тем или иным содержанием целлюлозы. Эти препараты получили названия: лигноза, лигنون, лигнереоза, лигнин. Позднее термин «лигнин» был использован для обозначения всего «инкрустирующего материала» (лат. *lignum* — дерево) [19].

**Международные символы для обозначения остатков моносахаридов
и функциональных групп**

International symbols for residues of monosaccharides and functional groups

Остатки моносахаридов, функциональные группы	Структурная формула	Международный символ
D-глюкопираноза		D-Glp
D-маннопираноза		D-manp
D-галактопираноза		D-Galp
D-ксилопираноза		D-Xylp
L-арабафураноза		L-Araf
L-рамнопираноза		L-Rhap
D-глюкуроновая кислота		D-Glap
D-галактуриновая кислота		D-GalAp
4-О-метил D-глюкуроновая кислота		4-O-Me-D-GIAp
Метоксильная группа	$-O-CH_3$	-O-Me
Ацетильная группа	$-O-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$	-O-Ac

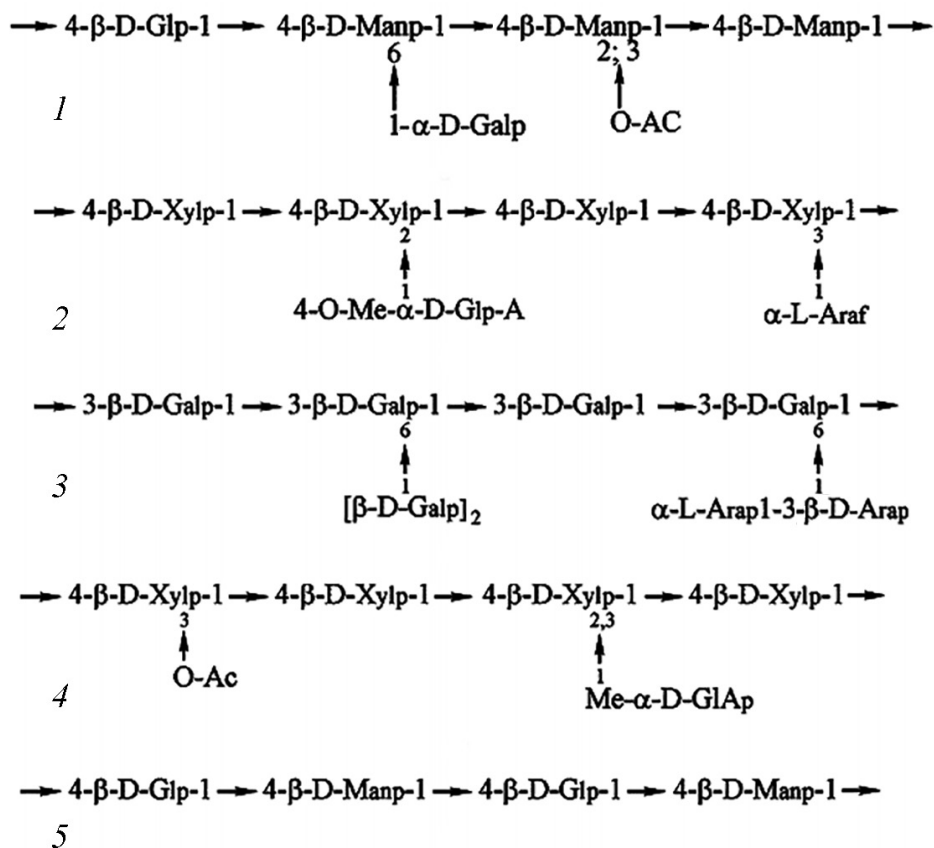


Рис. 6. Структурные формулы основных типов гемицеллюлоз древесины хвойных пород: 1 — галактоглюкманнан, 2 — 4-о-метилглюкоронксилан, 3 — арабогалактан; лиственных пород: 4 — 4-о-метилглюкоронксилан, 5 — глюкоманнан
Fig. 6. The main types of wood hemicelluloses softwoods: 1 — galactoglucmannan, 2 — 4-о-methylglucoronxylan, 3 — arabogalactan; hardwoods: 4 — 4-о-methylglucoronxylan, 5 — glucomannan

Этим соединениям, которые повышают содержание углерода в древесине по сравнению с целлюлозой, согласно его исследованиям, приписывалась формула $C_{35}H_{48}O_{20}$. По мере развития химии древесины понятие «лигнин» приобретало более узкий, конкретный смысл, и в настоящее время под этим термином подразумевается группа родственных высокомолекулярных компонентов древесины, общим признаком которых является нерастворимость в концентрированных кислотах (72%-й серной и 41%-й соляной). Многообразие этих компонентов вследствие отличий в строении, в зависимости от нахождения в древесине той или иной древесной породы, делает целесообразным применение этого термина во множественном числе — лигнины.

По своему распространению лигнины занимают второе место после целлюлозы среди органических соединений на поверхности нашей планеты.

Содержание лигнина является признаком высокой степени организации растений. Так, безусловно, он содержится в высших растениях, начиная с папоротникообразных.

Лигнин придает клеткам растения гидрофобность, позволяющую им сохранять форму при соприкосновении с водой и водными растворами, а также прочность и жесткость, играя роль связующего в древесине как в природном армированном пластике.

Образование лигнина в растительных клетках является следствием их жизнедеятельности с одной стороны, накопление же лигнина в растительной клетке является причиной прекращения ее жизнедеятельности — с другой. Так, окончание процесса лигнификации обычно совпадает с прекращением жизнедеятельности клетки, и лигнин является необратимым конечным продуктом метаболизма в растении [1, 20].

За годы исследования неоднократно высказывалось мнение об отсутствии лигнина в древесине. Предполагалось, что в ней присутствует единый углеводный комплекс, очень лабильный и способный под влиянием различных реагентов трансформироваться с образованием ароматических соединений. И. Гильперт, Г. Шульц, П. Сартен и Л.П. Жеребов в своих работах попытались

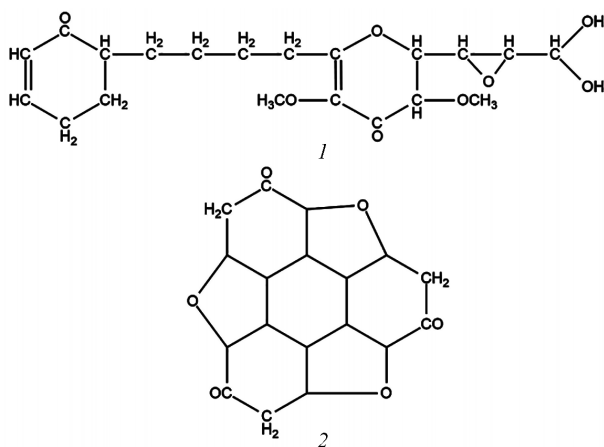


Рис. 7. Формулы лигнина как гидроароматического соединения: 1 — Кросса и Бивена, 2 — Шраута
 Fig. 7. Formulas of lignin as a hydroaromatic compound: 1 — Crosse and Beven, 2 — Šrauta

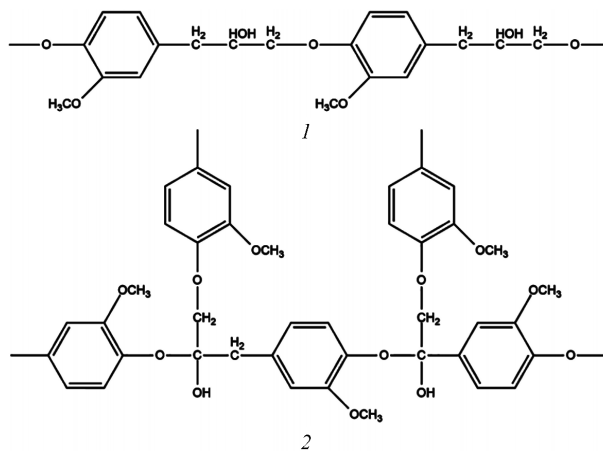


Рис. 9. Формулы лигнина как линейного полимера с простыми эфирными связями: 1 — Гибберта, 2 — Шорыгиной
 Fig. 9. Formulas of lignin as a linear polymer with ether linkages: 1 — Gibberta, 2 — Shorygina

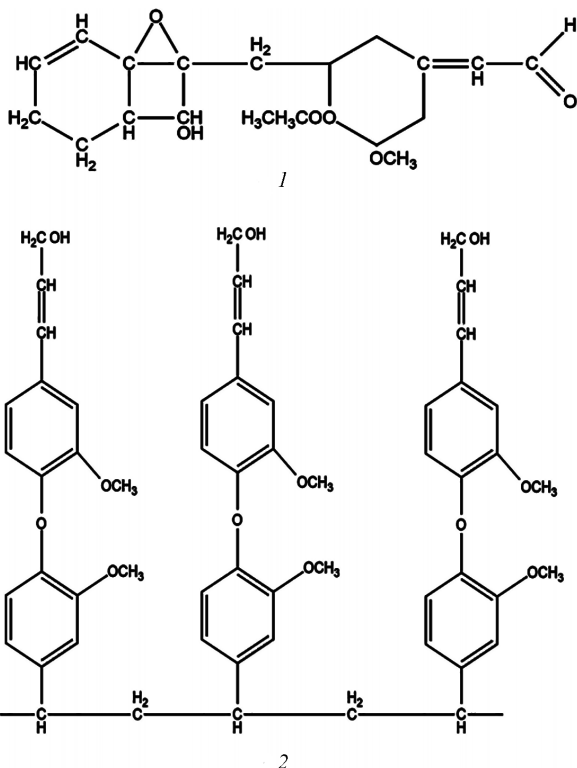


Рис. 8. Формулы лигнина как низкомолекулярного ароматического соединения: 1 — Класона, 2 — Кюршнера
 Fig. 8. Formulas of lignin as a low molecular weight aromatic compound: 1 — Klason, 2 — Kurshner

доказать, что он образуется в момент выделения из древесины, однако изучение УФ-спектров поглощения древесины показали обратное [21].

Первая формула лигнина была предложена в конце XIX в. С. Кроссом и Е. Бивеном. Она представляла лигнин как гидроароматическую структуру и не объясняла многочисленность реакций лигнина, открытых после ее опубликования. Представление о гидроароматиче-

ской природе лигнина заложено и в формуле В. Шраута, опубликованной несколько позднее и выведенной теоретически на основании представления о превращении углеводов в лигнин (рис. 7) [22].

Первой формулой, признавшей ароматическую природу лигнина была формула И. Класона, опубликованная в 1908 г., но она не раскрывала его высокомолекулярного строения. Еще одна формула лигнина, но уже как соединения олигомерно-ароматической природы, была предложена К. Кюршнером (рис. 8) [23].

На основании изучения продуктов этанолиза и гидрогенолиза древесины Х. Гибберт предложил формулу лигнина как линейного ароматического полимера. В работах Н.Н. Шорыгиной по разложению лигнина натрием в жидком аммиаке лигнин представлен как разветвленный полимер. И в первом, и во втором случае лигнин содержит только простые эфирные связи между элементарными звеньями (рис. 9) [24].

Строение макромолекул лигнинов нельзя описать простой комбинацией мономерных единиц с одним или несколькими типами связей, поэтому структура лигнина остается до последнего времени предметом моделирования [25].

Впервые модель лигнина как линейного полимера, содержащего не только простые эфирные, но и углерод-углеродные связи, включавшая девять гваяцилпропановых единиц, предложил Е. Адлер в 1957 г. (рис. 10) [26].

Большую работу по изучению и моделированию структуры лигнина проводил К. Фрейденберг. Многие стадии биосинтеза лигнина были изучены благодаря проведенному им синтезу искусственного лигнина — дегидрополимера (ДГП), полученного дегидрированием вне растительной клетки в присутствии ферментов — фенолоксидазы, лаказы

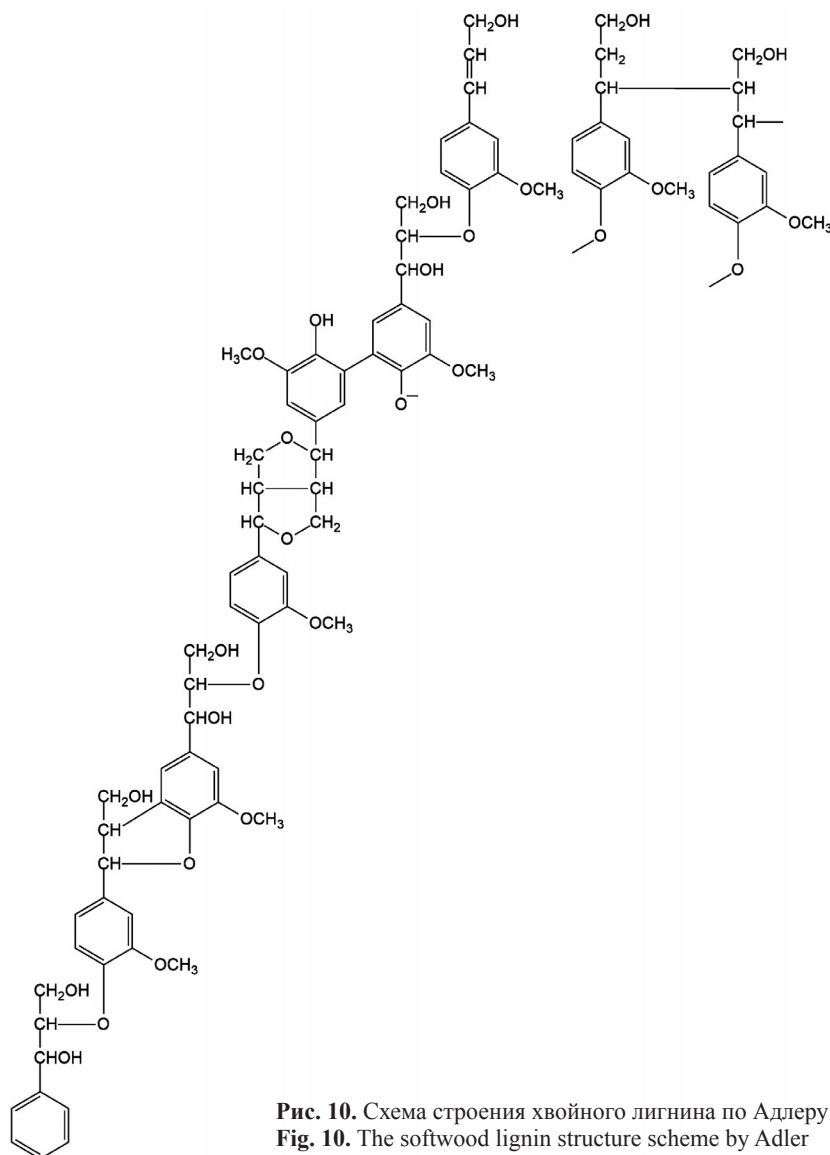


Рис. 10. Схема строения хвойного лигнина по Адлеру
Fig. 10. The softwood lignin structure scheme by Adler

и пероксидазы смеси *n*-кумарового, кониферилового и синанового спиртов в мольном соотношении 7:40:3 с последующим сравнением свойств полученного продукта с лигнином Бьеркмана, выделенным из хвойной древесины. В большинстве случаев свойства оказались идентичными [27].

В результате работ, проведенных в 1964–1968 гг. Фрейденбергом, была предложена схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина, состоящая из 18 фенилпропановых единиц, при этом вся макромолекула, содержала, как предполагалось, более 100 фенилпропановых единиц (ФПЕ). В этой модели 14,5 из 18 представленных ФПЕ — гваяцилпропановые, 2,5-п-оксифенилпропановые и 1-сирингилпропановая структурные единицы (рис. 11) [28].

Состав элементарного звена, по схеме Фрейденберга, соответствовал формуле C₉H_{8,05}O_{2,43}(OCH₃)_{0,92} с молекулярной массой 182,5.

Практически все элементарные звенья схемы отличаются друг от друга, что является характерным свойством лигнина, но для объяснения всех возможных, в том числе и редких, элементов структуры схему следовало бы значительно расширить.

Позднее Фрейденберг опубликовал аналогичную схему строения фрагмента лиственного лигнина. Она состояла из 15 структурных единиц, 7 из которых представлены производными гваяцилпропана и 8 — производными сирингилпропана (рис. 12) [1].

В 1971 г. Х. Нимцем была предложена схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина включающую в себя уже 25 структурных единиц (рис. 13), а в 1991 г. Ж. Сакакибара — схему фрагмента макромолекулы хвойного лигнина, содержащую 28 структурных единиц (рис. 14) [1].

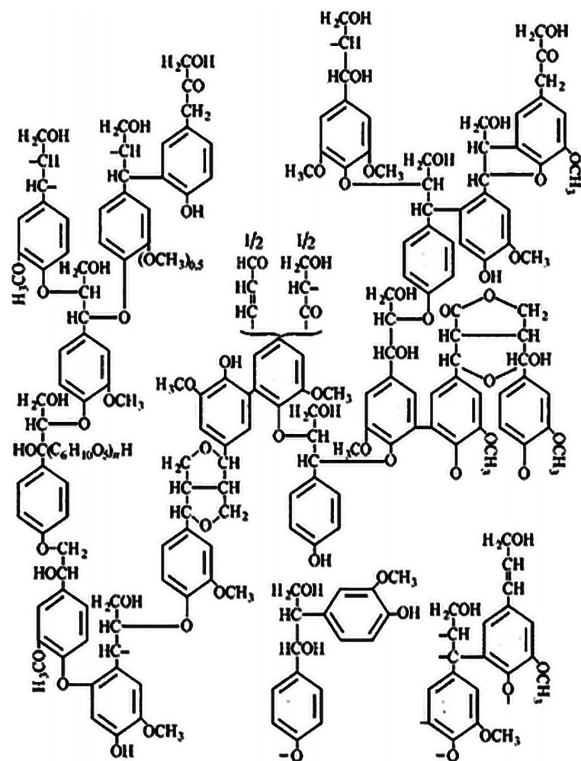


Рис. 11. Схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина по Фрейдбергу
 Fig. 11. Scheme of softwood lignin macromolecule fragment by Freudenberg

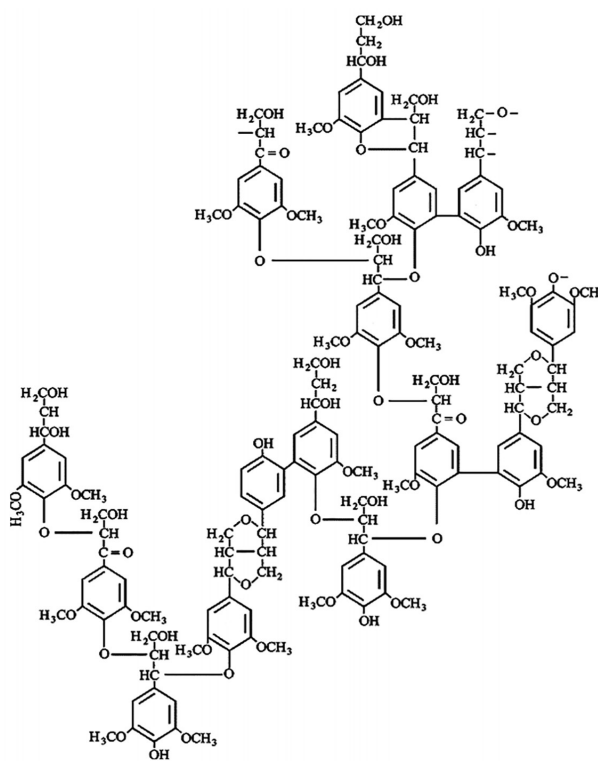


Рис. 12. Схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина по Фрейдбергу
 Fig. 12. Scheme of hardwood lignin macromolecule fragment by Freudenberg

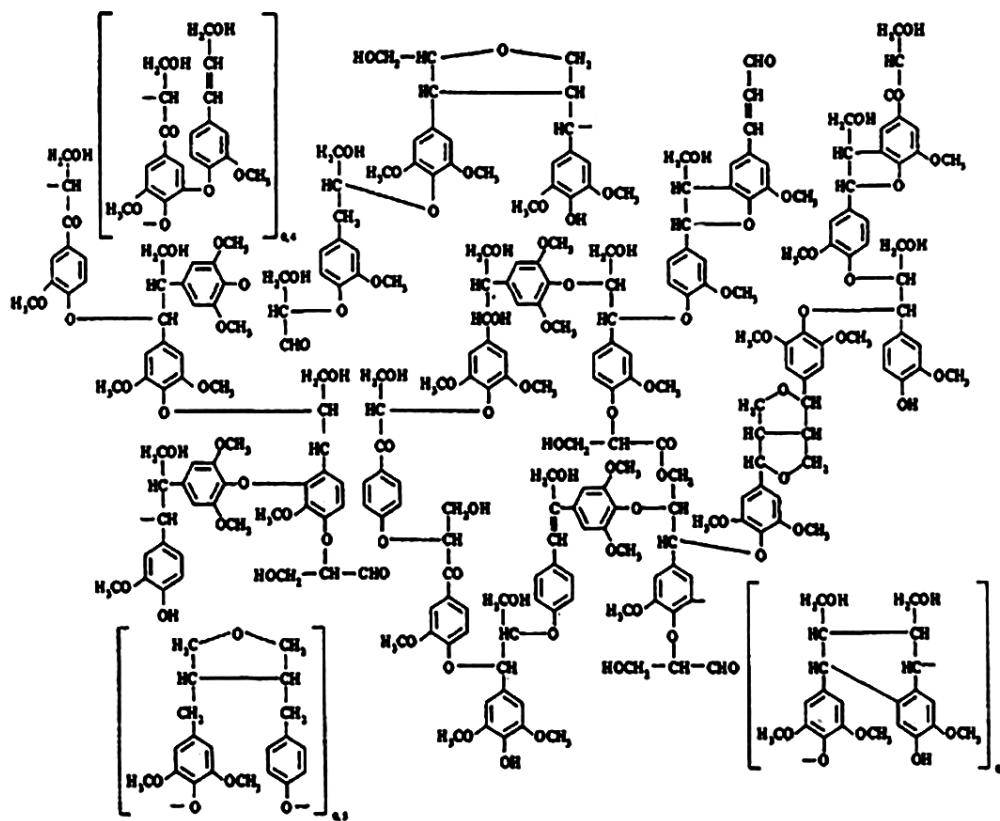


Рис. 13. Модель структуры лигнина бука по Нимцу
 Fig. 13. Beechwood lignin structure model by Nimz

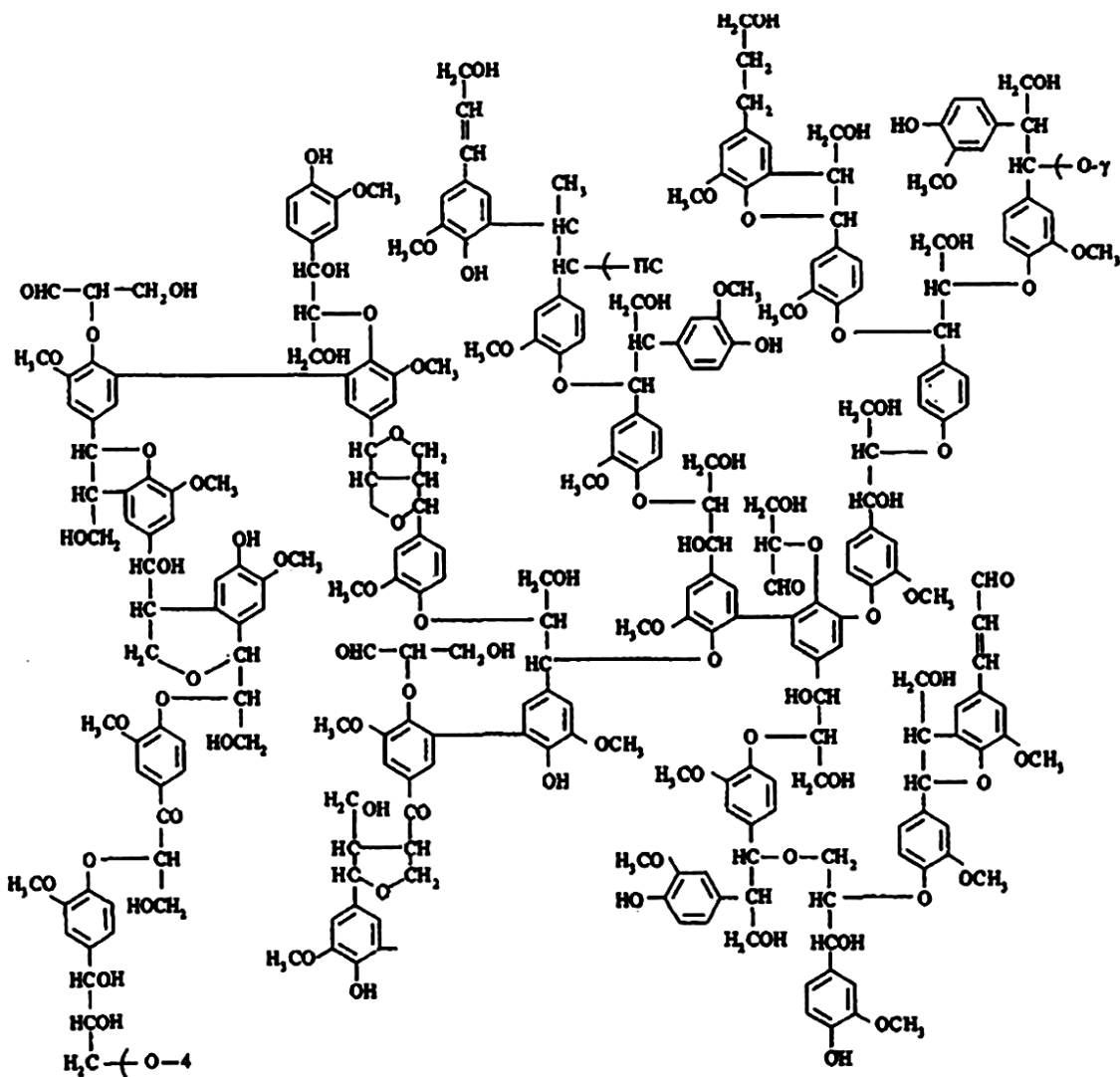


Рис. 14. Модель структуры лигнина ели по Сакакибаре
 Fig 14. Spruce lignin structure model by Sakakibar

Кроме моделей, представляющих собой фрагменты макромолекул лигнинов, построенные случайным сочетанием мономерных звеньев, типов связей и функциональных групп, были предложены большие структурные модели хвойного лигнина, построенные с помощью ЭВМ. Первую такую модель опубликовал Глессер в 1974 г. Она состояла из 80 фенилпропановых единиц. Затем модель расширили и уточнили детали (1981), после чего она уже состояла из 94 структурных единиц с общей молекулярной массой более 17 000 Да (рис. 15). Построение этой модели основано на обширной аналитической информации с использованием как химических, так и современных физико-химических методов анализа: ПМР-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, газовой хроматографии и масс-спектроскопии [29].

Модель количественно отображает почти все известные типы связей между ФПЕ и функцио-

нальные группы природного хвойного лигнина и дает наглядное представление о строении этого сложнейшего природного высокомолекулярного соединения. Порядок расположения отдельных структур в модели был выбран в известной мере произвольно, так как макромолекулы лигнинов не строятся с помощью матриц, обеспечивающих их точное воспроизводство, и при их биосинтезе имеет место элемент случайности.

В результате анализа исследований, проведенных в последнее время, древесинное вещество, состоящее из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, связанных между собой химическими связями и межмолекулярными взаимодействиями, рассматривается как единый лигно-углеводный комплекс, представляющий собой подобие твердого раствора (рис. 16), формирующего физическую структуру древесины (рис. 17) [30].

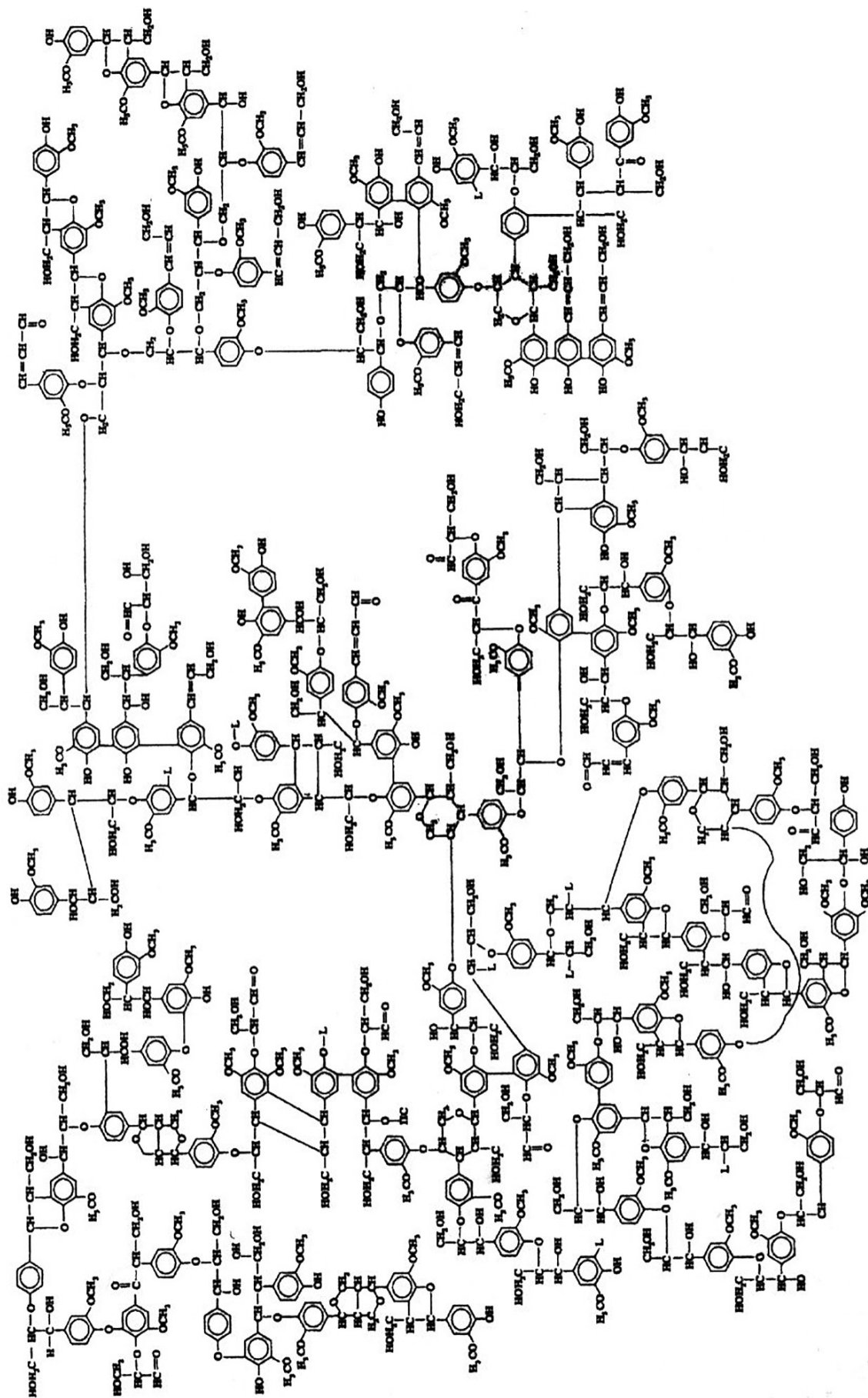


Рис. 15. Компьютерная модель структуры хвойного лигнина по Глессеру
 Fig 15. Softwood lignin computer model structure by Glesser

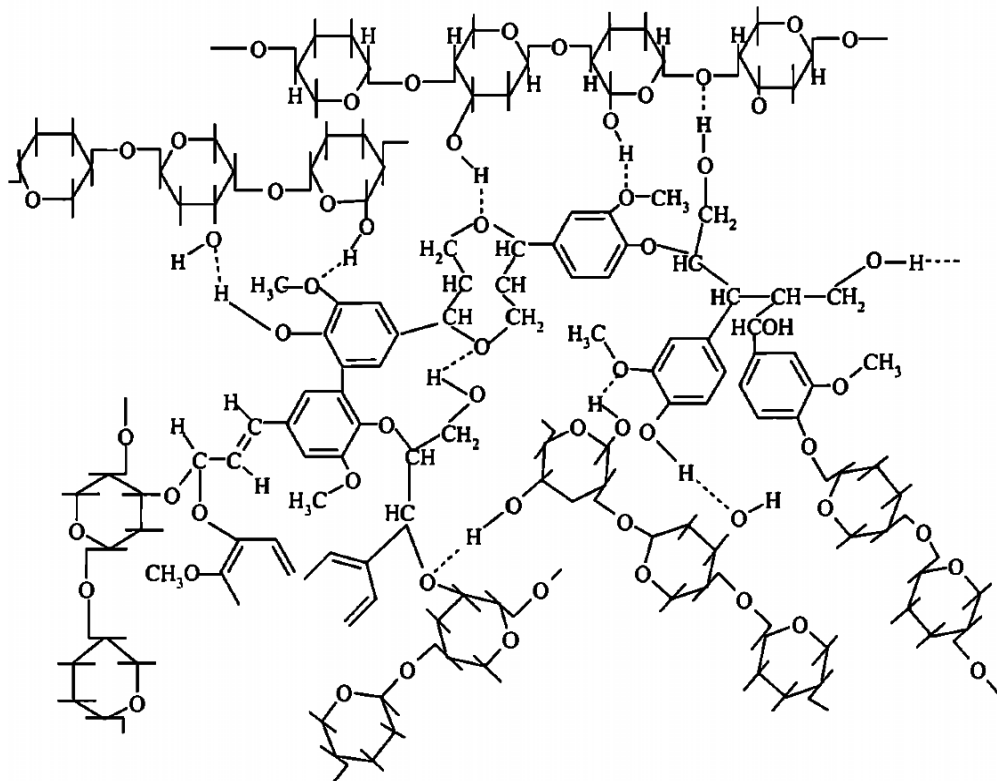


Рис. 16. Схема строения древесины как твердого раствора
 Fig. 16. Scheme of wood structure as a solid solution

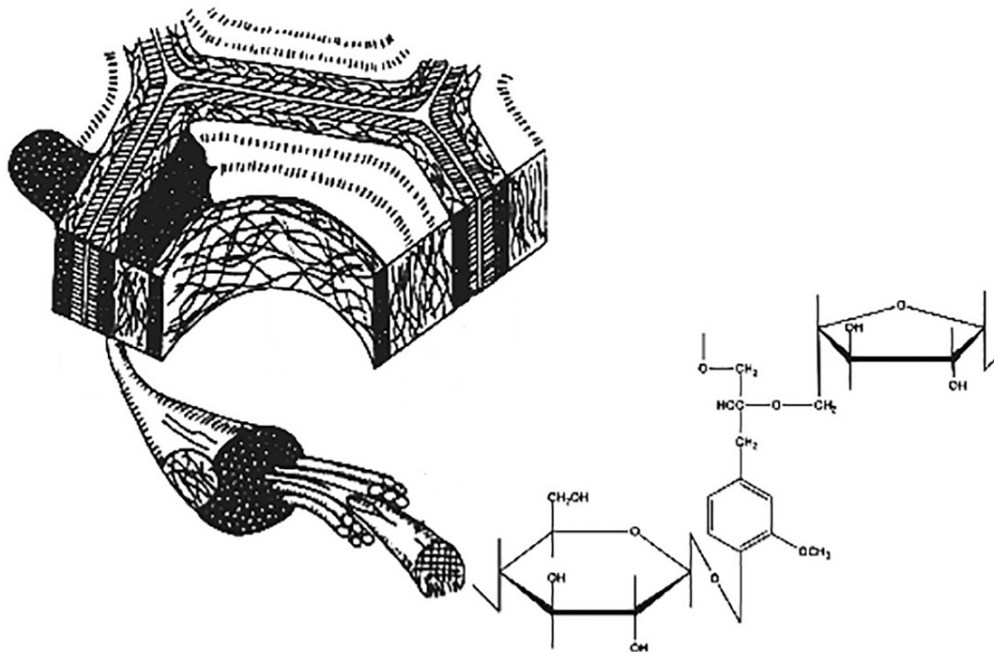


Рис. 17. Химический комплекс физической структуры древесины
 Fig. 17. Chemical complex of the physical structure of wood

Выводы

Многолетние исследования лигноуглеводного комплекса древесины привели к следующим выводам:

1. Все компоненты лигноуглеводного комплекса являются высокомолекулярными соединениями.

2. Целлюлоза является стереорегулярным биополимером, молекулярное строение которого, не зависит от природы исходного материала.

3. Гемицеллюлозы относятся к биополимерам нерегулярного строения, которое напрямую связано с видовой принадлежностью древесинного вещества.

4. Лигнины нельзя отнести к полимерам, а только лишь к высокомолекулярным соединениям, в которых нет закономерного чередования структурных единиц в макромолекуле древесины.

5. Всем полисахаридам древесины характерно образование надмолекулярных структур различного типа.

6. Компоненты лигноуглеводного комплекса в большинстве своем химически или физико-химически связаны между собой, образуя основную часть древесинного вещества, лежащего в основе физической структуры древесины.

Список литературы

- [1] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В 2 т. М.: МГУЛ. 2015, Т. 1. 480 с. Т. 2. 632 с.
- [2] Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М.: МГУЛ, 2002. 259 с.
- [3] Нердлингер Г. Технические свойства древесины. СПб.: Тип. тов. «Обществ. польза», 1868. 444 с.
- [4] Шорыгин П.П. Химия целлюлозы. М.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1936. 419 с.
- [5] Ванин С.И. Древесиноведение. Л.: Гослестехиздат, 1934. 548 с.
- [6] Никитин Н.И. Очерк по химии древесины: с кратким очерком строения древесины Л.А. Иванова. Л.: Науч. хим.-тех. изд-во. Гос. Тип. им. И. Федорова, 1926. 197 с.
- [7] Ушаков С.Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Л.; М.: Госуд. науч.-техн. изд-во химич. литературы, 1941. 504 с.

- [8] Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников. Л.: ОНТИ-Госхимтехиздат, 1934. 620 с.
- [9] Марк Г. Физика и химия целлюлозы. Л.: ОНТИхимтеорет, 1935. 402 с.
- [10] Васечкин В.С., Мишин А.Д. Химическая переработка древесины. Свердловск. М.: Гослестехиздат, 1933. 264 с.
- [11] Гейзер Э. Химия целлюлозы. М.: Изд. Техн. эконом. совета бум. пром-ти, 1923. 189 с.
- [12] Даванков А.Б. Лабораторные работы по химии целлюлозы и целлюлозным пластикам. М.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1939. 236 с.
- [13] Адамкович Е.С. Химия древесины с основами органической химии. Свердловск; М.: Гослестехиздат, 1936. 203 с.
- [14] Роговин Г.А., Шоригина Н.Н. Химия целлюлозы. М.; Л.: ГХИ, 1953. 678 с.
- [15] Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935. 554 с.
- [16] Демьянов Н.Я., Прянишников Н.Д.. Общие приемы анализа растительных веществ. М.; Л.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1934. 340 с.
- [17] Хаулей Л.Ф., Уайз Л.Е. Химия древесины. М.; Л.: ГНТИ Красный печатник, 1931. 250 с.
- [18] Перельгин Л.Н. Древесиноведение. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1949. 375 с.
- [19] Сергеева А.С. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1954. 139 с.
- [20] Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1951. 496 с.
- [21] Уайз Л., Джан Э. (ред.) Химия древесины. В 2 т. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1959. Т. 1. 608 с. Т. 2. 557 с.
- [22] Фукс В. Химия лигнина. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. 368 с.
- [23] Шеттле И.Г. Химия лигнина. М.–Л.: Гос. изд-во легкой пром., 1937. 159 с.
- [24] Тольский П.А. Очерки по химии лигнина. М.; Л.: Гослестехиздат, 1933. 70 с.
- [25] Хеглунд Э. Химия древесины. М.: Гос. лесное техн. изд-во, 1933. 268 с.
- [26] Никитин В.М. Лигин. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961. 316 с.
- [27] Адлер Е. Новейшие исследования структуры и реакций лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: по материалам междунар. симп. в Гренобле. М.: Лесная пром-сть, 1969. С. 36–46.
- [28] Фрейденберг К. К вопросу о химии и биогенезе лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: по материалам междуна. симп. в Гренобле. М.: Лесная пром-сть, 1969. С. 3–13
- [29] Lignin: properties and materials. Eds. W.G. Glasser, S. Sarkanen. Washington: American Chemical Society, 1989, 545 p.
- [30] Физическая химия лигнина / под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 489 с.

Сведения об авторах

Кононов Георгий Николаевич — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), чл.-корр. РАЕН, ученый секретарь секции «Химия и химическая технология древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, kononov@mgul.ac.ru

Зайцев Владислав Дмитриевич — аспирант МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), kelertak@bk.ru

Поступила в редакцию 28.08.2019.

Принята к публикации 15.11.2019.

WOOD AS A CHEMICAL RAW MATERIAL: ITS HISTORY AND MODERNITY

I. LIGNOHARBOHYDRATE COMPLEX OF WOOD AS AN OBJECT OF STUDY

G.N. Kononov, V.D. Zaitsev

BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

kononov@mgul.ac.ru

The natural history of photosynthetic organisms is enormous. The appearance of the first cyanobacteria that synthesize the simplest carbohydrates, when the first plants reached the land, started more than 2,400 million years ago, which continued 440 million years ago, due to the appearance of lignin in their tissues, led to the appearance of the first gymnosperms about 300 million years ago, and angiosperm woody plants, the descendants of which form the modern dendromovariety of our planet. Many and many millennia have passed since those times when the ancient people used the fire of burning wood as an energy source and, anticipating the invention of the wheel, realized that the trunk of a felled tree was easier to roll than pull, and various products could be made from it. Against this background, the history of the study of lignified plant tissues, primarily woody, looks quite modest. But nevertheless, 200 years have passed since the beginning of the study of cellulose and 180 years of lignin, the main components of the tissues of woody plants, and the most common biopolymers on the surface of the planet Earth. The article is devoted to the history of the study of the components of the lignohydrocarbon complex of woody plants in terms of their structure, functional activity and intermolecular interaction. The issues of studying the main light-absorbing pigments, chlorophylls, due to which the photosynthetic activity of plants leads to the formation of components of the lignoharbohydrate complex of wood, are briefly discussed. The history of the study of cellulose is presented from the moment of its discovery in wood by A. Brakonno in 1818, the structure of lignin from 1838 — the time of its discovery by A. Payen, and hemicellulose from the moment of its introduction into scientific circulation of the term Schulz in 1891. The transformation of ideas about the structure of these components of the lignohydrocarbon complex from simple low-molecular models through oligomeric to complex high-molecular and supramolecular structures of wood matter is presented on the historical background. This article is the first of the scientific and historical series being prepared for publication: II. Anatomy of wood as a factor of its chemical activity. III. Pyrolysis of wood as a method of its processing. IV. Biologically active substances of wood and extraction technologies. V. Hydrolysis of wood as a way to obtain valuable products. VI. Chemical and mechanical processes in the creation of wood construction materials.

Keywords: photosynthesis, cellulose, hemicellulose, lignin, lignocarbhydrate complex, timber substance

Suggested citation: Kononov G.N., Zaitsev V.D. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e: istoriya i sovremennost'. I. Lignouglevodnyy kompleks drevesiny kak ob'ekt izucheniya* [Wood as a chemical raw material: its history and modernity. I. Lignoharbohydrate complex of wood as an object of study]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2020, vol. 24, no. 1, pp. 74–89. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-1-74-89

References

- [1] Kononov G.N. *Dendrokhiya. Khimiya, nanokhimiya i biogeokhimiya komponentov kletok, tkaney I organov drevesnykh rasteniy. V 2. [Dendrochemistry. Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of cell components, tissues and organs of woody plants. In 2 v., v. 2]*. Moscow: MSFU, 2015, v. 2, 626 p.
- [2] Kononov G.N. *Himiya drevesiny i eyo osnovnykh komponentov* [Chemistry of wood and its main components]. Moscow: MSFU, 2002, 259 p.
- [3] Nerdlinger G. *Tekhnicheskie svoystva drevesiny* [Technical properties of wood]. St. Petersburg: Typ. partnership «Societies benefit», 1868, 444 p.
- [4] Shorygin P.P. *Himiya cellyulozy* [Chemistry Cellulose]. Moscow: Editing chemical literature GONTI NKTP, 1936, 419 p.
- [5] Vanin S.I. *Drevesinovedenie* [Wood science]. Leningrad: Goslestekhzdat, 1934, 548 p.
- [6] Nikitin N.I. *Ocherk po himii drevesiny: s kratkim ocherkom stroeniya drevesiny L.A. Ivanova* [Essay on the chemistry of wood: with a brief sketch of the structure of wood L.A. Ivanova]. Leningrad: Scientific. Chem.-tech. Publisher, State Type of Them. I. Federov, 1926, 197 p.
- [7] Ushakov S.N. *Efiry cellyulozy i plasticheskie massy na ih osnove* [Cellulose ethers and plastics based on them]. Leningrad-Moscow: State scientific and technical publishing house chemical literature, 1941, 504 p.
- [8] Hess K. *Himiya cellyulozy i eyo sputnikov* [Chemistry of cellulose and its satellites]. Leningrad: ONTI-Goskhimtekhhizdat, 1934, 620 p.
- [9] Mark G. *Fizika i himiya cellyulozy* [Physics and chemistry of cellulose]. Leningrad: ONTI Himteoret, 1935, 402 p.
- [10] Vasechkin V.S., Mishin A.D. *Himicheskaya pererabotka drevesiny* [Chemical wood processing]. Sverdlovsk-Moscow: Goslestekhzdat, 1933, 264 p.
- [11] Geysler E. *Himiya cellyulozy* [Cellulose chemistry]. Moscow: Publishing House of the Technical and Economic Council of the paper industry, 1923, 189 p.
- [12] Davankov A.B. *Laboratornye raboty po himii cellyulozy i cellyulozным plastikam* [Laboratory work on the chemistry of cellulose and cellulosic plastics]. Moscow: Editing chemical literature GONTI NKTP, 1939, 236 p.
- [13] Adamkovich E.S. *Himiya drevesiny s osnovami organicheskoy himii* [Chemistry of wood with the basics of organic chemistry]. Sverdlovsk-Moscow. Goslestekhzdat, 1936, 203 p.
- [14] Rogovin G.A., Shorigina N.N. *Himiya cellyulozy* [Cellulose chemistry]. Moscow-Leningrad: GHI, 1953, 678 p.

- [15] Staudinger G. *Vysokomolekulyarnye organicheskie soedineniya. Kauchuk i cellyuloza* [Macromolecular organic compounds. Rubber and cellulose]. Leningrad: ONTI-Chemeheory, 1935, 554 p.
- [16] Demyanov N.Ya., Pryanishnikov N.D. *Obshchie priemy analiza rastitel'nyh veshchestv* [General methods of analysis of plant substances]. Moscow-Leningrad: Editorial chemical literature GONTI NKTP, 1934, 340 p.
- [17] Hauley L.F., Wise L.E. *Himiya drevesiny* [Chemistry of wood]. Moscow-Leningrad.: GNTI Red printer, 1931, 250 p.
- [18] Pereygin L.N. *Drevesinovedenie* [Wood science]. Moscow-Leningrad: State Forest Publishing House, 1949, 375 p.
- [19] Sergeeva A.S. *Himiya drevesiny i cellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow-Leningrad: Goslesbumizdat, 1954, 139 p.
- [20] Nikitin V.M. *Himiya drevesiny i cellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow-Leningrad: State Forest Publishing House, 1951, 496 p.
- [21] *Himiya drevesiny. V 2 tomah* [Chemistry of wood. In 2 volumes]. Eds. L. Wise, E.Jan. Moscow-Leningrad: State Forest Publishing House, 1959, v. 1, 608 p., v. 2, 557 p.
- [22] Fuchs V. *Himiya lignina* [Chemistry of lignin]. Leningrad: ONTI-Chemeheory, 1936, 368 p.
- [23] Schettle I.G. *Himiya lignina* [Chemistry of lignin]. Moscow-Leningrad: State Publishing Light Prom, 1937, 159 p.
- [24] Tolsky P.A. *Ocherki po himii lignina* [Essays on the chemistry of lignin]. Leningrad-Moscow: Goslestekhizdat, 1933, 70 p.
- [25] Heglund E. *Himiya drevesiny* [Wood Chemistry]. Moscow: State. forest tech. publishing house, 1933, 268 p.
- [26] Nikitin V.M. *Lignin* [Lignin] Moscow-Leningrad: State Forest Publishing House, 1961, 316 p.
- [27] Adler E. *Novejshie issledovaniya struktury i reakcij lignina* [Recent studies of the structure and reactions of lignin]. Chemistry and biochemistry of lignin, cellulose and hemicelluloses: according to mat. International Symposium in Grenoble. Moscow: Forest industry, 1969, pp. 36–46.
- [28] Freudenberg K. *K voprosu o himii i biogeneze lignina* [On the issue of chemistry and biogenesis of lignin]. Chemistry and biochemistry of lignin, cellulose and hemicelluloses: based on the materials of the international symposium in Grenoble. Moscow: Forest industry, 1969, pp. 3–13.
- [29] Lignin: properties and materials. Eds. W.G. Glasser, S. Sarkanen, Washington: American Chemical Society, 1989, 545 p.
- [30] *Fizicheskaya himiya lignina* [Physical chemistry of lignin]. Eds. K.G. Bogolitsyn, V.V. Lunin. Moscow: Akademkniga, 2010, 489 p.

Authors' information

Kononov Georgiy Nikolaevich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, the Scientific secretary of section «Chemistry and engineering chemistry of wood» RHO of D.I. Mendeleev, kononov@mgul.ac.ru

Zaytsev Vladislav Dmitrievich — Pg. BMSTU (Mytishchi branch), kelertak@bk.ru

Received 28.08.2019.

Accepted for publication 15.11.2019.