

Н. А. БОБРОВ, Л. И. КОЛОТОВА и В. А. ЗАМЯТИНА *
ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЛИГНИНА

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 31 X 1937)

Некоторые наблюдения, сделанные различными исследователями за предыдущие годы, как например работы Хэглунда ⁽¹⁾ и Хаулея ⁽²⁾ и в особенности ряд работ, появившихся за последнее время ⁽³⁾, дают достаточное основание для критического отношения к методам выделения и исследования лигнина и к тем результатам, которые этими путями получены. Представляется наиболее вероятным предположение, что при выделении лигнина из древесины общепринятыми методами последний под влиянием применяемых реагентов и условий обработки претерпевает существенные изменения, и потому в нашей работе обычная методика работы по выделению лигнина и его дальнейшей обработке была существенным образом изменена.

В основу работы было положено давно установленное наблюдение о различном отношении лигнина и целлюлозы древесины к окислительным реагентам, как например двуокиси хлора, озону и др. ⁽⁴⁾. Различие в окисляемости лигнина и целлюлозы настолько резко выражено, что оно послужило основанием для разработки некоторых методов количественного определения целлюлозы.

При обработке древесины раствором перекиси водорода определенной концентрации лигнин переходит в раствор вместе с гемицеллюлозами, тогда как целлюлоза почти целиком остается в нерастворимом остатке. Переход гемицеллюлоз древесины в раствор при такой обработке сильно усложняет исследование продуктов окисления лигнина, так как благодаря большому числу компонентов, относящихся к гемицеллюлозам, задача разделения и изучения продуктов окисления лигнина усложняется в высокой степени. Поэтому вторым существенным моментом в нашей работе была предварительная обработка древесины в водной среде под давлением. Такой обработкой достигается почти полное удаление гемицеллюлоз древесины, переходящих в водный раствор. В результате автоклавирования получается остаток древесины, содержащей по преимуществу лигнин и целлюлозу, который и подвергается дальнейшей обработке — окислению перекисью водорода, причем лигнин полностью переходит в водный раствор и дает с хорошими выходами характерные продукты окисления. К числу нежелательных свойств окислителя относится его способность окислять первоначально образующиеся продукты окисления (ки-

* В. А. Замятина выполняла работу по автоклавированию древесины.

слоты) дальше, при соответствующих условиях вплоть до углекислоты и воды. Соли кислот несравненно более устойчивы, нежели свободные кислоты, и по этой причине окисление вели с нейтрализацией образующихся в процессе окисления кислот. Для этой цели применяли бикарбонат натрия, едкий натр и свежесажженный углекислый барий. Чтобы по возможности нацело исключить последующее действие перекиси водорода на продукты окисления, мы вели окисление лигнина при комнатной температуре в присутствии углекислого бария в течение 2—3 дней, после чего водный раствор бариевых солей отфильтровывался от остатка лигнина и целлюлозы. Остающийся лигнин подвергали повторному окислению в тех же условиях. Обработку повторяли несколько раз (до 6 раз) до тех пор, пока в остатке оставалась одна целлюлоза, что было установлено анализом остатка. Отфильтрованные растворы солей содержали некоторое количество непрореагировавшей перекиси водорода, удаление которой первоначально достигали упариванием в вакууме, что сопровождалось значительным выделением CO_2 .

Наиболее удачным оказался следующий прием обработки фильтрата. Водный раствор Ва-солей, содержащий избыточную перекись водорода, обрабатывали SO_2 , чем достигалось одновременно количественное удаление перекиси и осаждение Ва в виде нерастворимого BaSO_4 . Таким образом в результате этой обработки мы получили водный раствор свободных кислот, который и служил исходным материалом для дальнейшей работы.

Полученные продукты окисления лигнина обладают кислотными свойствами, легко растворимы в воде, нерастворимы в эфире и типичных органических растворителях, не смешивающихся с водой, нелетучи, являются сильно редуцирующими веществами, дают характерные реакции на оксикислоты, образуют соли металлов, соли алкалоидов и фенилгидразиды кислот. Ни в одном случае не было установлено среди продуктов окисления присутствия веществ ароматического ряда. Исходная смесь неочищенных солей имела среднее содержание бария до 30% в зависимости от условий, в которых проводили реакцию окисления лигнина. Общий выход неочищенных солей достигал свыше 200% на вес лигнина или, точнее, на вес растворившегося при окислении остатка древесины. При фракционированной кристаллизации и при фракционированном осаждении растворов солей спиртом и эфиром получены фракции с постоянным составом, где содержание бария составляет 26.09—26.28%, что отвечает соли глюконовой кислоты. В получаемой смеси продуктов окисления содержатся также кислоты с меньшим молекулярным весом, природа которых пока нами не установлена.

Соли алкалоидов (бруцина) получают легко и хорошо кристаллизуются, но при этом выпадает смесь производных различных кислот, разделение которых представляет большие трудности. С постоянной температурой плавления получено одно производное, отвечающее по точке плавления соли ксилоновой кислоты.

При получении фенилгидразидов кислот мы руководились методами, разработанными Э. Фишером, Килиани и др. (5). При этом не все полученные кислоты оказались способными давать фенилгидразиды. Обычно мы действовали свободным основанием на свободные кислоты в водном растворе при нагревании, причем лишь в редких случаях наблюдалось выделение непосредственно из водного раствора соответствующих гидразидов. В большинстве случаев водный раствор после обработки фенилгидразином выпаривали в вакууме, избыточный фенилгидразин и продукты его осмоления извлекали лигроином или петролейным эфиром, фенилгидразиды путем повторной обработки экстрагировали уксусным эфиром.

Остаток содержал непрореагировавшие кислоты, количество которых достигало 60% от общего веса кислот. Гидразиды кислот выкристаллизовывали из уксусного эфира, очищали повторной кристаллизацией до постоянной точки плавления и анализировали. Этим путем были получены гидразиды глюконовой и ксилоновой кислот.

Первоначальная смесь кислот—продуктов окисления лигнина—была подвергнута окислению азотной кислотой уд. вес 1.15 по общепринятому методу (6). При такой обработке было констатировано образование в небольшом количестве нерастворимого белого порошкообразного осадка, который оказался слизевой кислотой. При действии фенилгидразина на водный раствор продуктов окисления был получен легко кристаллизующийся дигидразид сахарной кислоты и в небольшом количестве вещество, по точке плавления отвечающее дигидразиду триоксиглутаровой кислоты.

Таким образом наличие глюконовой кислоты среди продуктов окисления было установлено на основании следующих данных. Была получена и анализирована Ва-соль этой кислоты, выделена свободная кислота и определен ее кислотный эквивалент, получен и анализирован фенилгидразид кислоты. Окислением азотной кислотой глюконовая кислота переведена в сахарную, получена и анализирована кислая калийная соль сахарной кислоты и определена температура плавления ее дигидразида. Количественный выход глюконовой кислоты, вычисленный по выходу гидразида сахарной кислоты, достигает 40% на вес растворившегося при окислении остатка древесины (лигнина). Не вызывает сомнения образование такого характерного вещества, как слизевая кислота. Выход ее настолько незначителен, что вызывает предположение о возможности образования ее за счет галактана, содержащегося в древесине, который не был удален полностью при автоклавировании древесины. Выхода фенилгидразидов ксилоновой кислоты были настолько невысоки, что после перекристаллизации мы могли для полученных производных определить лишь температуру плавления.

При окислении остатка древесины, получаемого при автоклавировании ее, в водный раствор переходит полностью лигнин и то количество пентозанов (1.5—2%), которые не растворяются при автоклавировании, и кроме того небольшое количество целлюлозы. Вопрос об индивидуальных продуктах окисления самого лигнина может быть решен на основании количественных выходов продуктов окисления. Выхода глюконовой кислоты получены такими, что они с избытком покрывают количество растворившейся при окислении целлюлозы; очевидно, что это избыточное количество глюконовой кислоты могло образоваться только за счет лигнина. Отсюда мы можем вывести заключение, что в состав комплекса веществ, обнимаемых общим понятием «лигнин», входит глюкоза или вещества, близкие к ней, образующие при окислении глюконовую кислоту.

Исходным материалом для опытов послужила еловая древесина, полученная измельчением свежесрубленного здорового дерева (ели) 40—45-летнего возраста. Древесные опилки были проэкстрагированы эфиром и по удалении последнего подвергались обработке в водной среде под давлением (в автоклаве). Почти при всех обработках температуру держали в 180°, время выдержки 2 часа, модуль 1 : 19. Обработанные таким образом опилки промывали эфиром и водой. Химический анализ обработанных в автоклаве опилок (остатка древесины) дал следующие результаты: среднее содержание целлюлозы 60.78%, лигнина 39.12%, пентозан 2.01%. Всего 101.91%.

Остаток древесины с указанным содержанием компонентов подвергали окислению перекисью водорода.

I. Для окисления взято 83.93 г остатка древесины после автоклавирования. Окисляли 10% перекисью водорода при нагревании до 60—70°

при нейтрализации едким натром. Окисление повторено три раза. Получены следующие выходы продуктов реакции. Неокислившийся, нерастворимый остаток (целлюлоза) 42.9 г=51.2%. Перешло в раствор при окислении (лигнин) 83.93—42.9=41.03 г (100%). Получено нелетучих воднорастворимых кислот 17 г, что составляет 41.4% на вес лигнина. Летучих кислот (уксусной) 11.1 г=28%. Нерастворимых в воде кислот 15.85 г =38.6%. Общее количество продуктов окисления равно 108% на вес лигнина или на вес растворившегося при окислении остатка древесины.

II. Навеска лигнина (остатка древесины после автоклавирования) 22 г. Остаток после окисления (целлюлоза) 11.68 г=53.1%; количество окислившегося (растворившегося) остатка 10.32 г. Получено нелетучих воднорастворимых кислот на вес лигнина 11.6 г=112.5%. Получено летучих кислот (уксусной) 1.3 г=12.02% на вес лигнина. Общее количество продуктов окисления 124.52% на вес лигнина. Окисление производилось 20% раствором перекиси водорода при нейтрализации едким натром. Температура комнатная. Окисление повторено 4 раза.

III. Навеска исходной древесины (абсолютно сухой)—36 г. Остаток древесины после автоклавирования 20.7 г=57.5%. Остаток после окисления (целлюлоза) 10.7 г=51%. Перешло в раствор при окислении (лигнин) 10 г. Обработка перекисью водорода повторена 4 раза. Окисление проводили при комнатной температуре в присутствии свежесоажденного углекислого бария. Получено бариевых солей 18.3 г, что составляет на вес лигнина 183%. Общее содержание бария в смеси солей (сыром продукте) 30.92%. Содержание летучих кислот незначительное.

IV. Навеска исходной древесины 200 г. Остаток после автоклавирования 131 г. Остаток после окисления (целлюлоза) 72 г. Перешло в раствор при окислении (лигнин) 59 г. Получено Ва-солей 121.9 г, что составляет на вес лигнина 206%.

Соли бария, неочищенные, имели содержание бария 51% в первоначальных опытах и 31—30% в последних опытах. Очистка солей дала следующие результаты: после повторного осаждения спиртом получены промежуточные фракции с содержанием бария 35.95; 34.48; 29.88% и фракция с постоянным, неменяющимся содержанием бария. Навеска соли из последней фракции=0.1192 г, получено BaSO_4 =0.0529 г; количество Ва=0.0311 г; процент Ва=26.09. Навеска 0.0860 г, количество BaSO_4 =0.0384 г; процент Ва=26.28. Теоретическое содержание Ва для соли глюконовой кислоты 26.05%.

Кислая К-соль сахарной кислоты получена обычным методом, исходя из свободной сахарной кислоты, полученной окислением глюконовой кислоты.

Навеска соли=0.1762 г; вес K_2SO_4 =0.0616 г; процент К=15.67%. Навеска соли К=0.0793 г; вес K_2SO_4 =0.0294 г; процент К=15.8%. Теоретическое содержание К для кислой калийной соли сахарной кислоты равно 15.7%.

Анализ фенилгидразида, полученного из смеси кислот—продуктов окисления лигнина—и перекристаллизованного из уксусно-этилового эфира, дал следующие результаты: 1) навеска 0.1204 г, объем азота 10.9 см³;

$$t=22^\circ; p=753 \text{ мм}; \text{ процент } N = \frac{100 \cdot 10.9 \cdot 1.1165}{0.1204 \cdot 1000} = 10.11\%.$$

2) Навеска 0.0964 г; объем N_2 8.9 см³; $t = 24^\circ$; $p = 744$ мм; процент $N = \frac{100 \cdot 8.9 \cdot 1.0995}{0.0964 \cdot 1000} = 10.15\%$. Теоретическое содержание азота для фенилгидразида глюконовой кислоты 9.79%.

При окислении смеси кислот азотной кислотой (уд. вес 1.15) получен нерастворимый в воде белый порошкообразный осадок с выходом 0.6% на вес кислот. Кислотный эквивалент был найден равным 105. Теоретическое значение для слизиной кислоты 105. Для слизиной кислоты была определена температура плавления в 222 и 223°. Кислотный эквивалент был определен с обратным титрованием избыточной щелочи и для глюконовой кислоты и найден равным 195.8. Теоретическое значение для глюконовой кислоты 196.

Из смеси полученных при окислении лигнина кислот по методу, описанному выше, были получены фенилгидразиды глюконовой, ксилоновой и сахарной кислот. Фенилгидразид, отвечающий глюконовой кислоте, плавился при 171—172°. По литературным данным температура плавления 172° (7). Гидразид, отвечающий по температуре плавления ксилоновой кислоте, был получен в небольшом количестве из маточных растворов после выделения гидразида глюконовой кислоты. Его температура плавления 128, 128.°5. Температура плавления по литературным данным 129° (8). Дигидразид, отвечающий сахарной кислоте, был получен с хорошими выходами. Его температура плавления 209°. Температура плавления по литературным данным 210° (9). На основании выходов дигидразида сахарной кислоты можно установить количество образующейся при окислении лигнина глюконовой кислоты. Для получения дигидразида сахарной кислоты были взяты кислоты, полученные при окислении остатка древесины (лигнина), в количестве 12.6 г (см. окисление, пример III). После окисления азотной кислотой и обработки продуктов окисления фенилгидразином дигидразида сахарной кислоты получено 8.1 г, что отвечает 4 г глюконовой кислоты. Отсюда содержание глюконовой кислоты в смеси исходных кислот определяется в 31.7%, а по отношению к растворившемуся при окислении остатку древесины (лигнину) 40%. Так как при окислении могло перейти в раствор самое большое 1.7 г целлюлозы (см. окисление, пример III), то очевидно, что минимум половина глюконовой кислоты образовалась за счет лигнина. Работа продолжается.

В ы в о д ы

При обработке древесины ели в водной среде под давлением (в автоклаве), при 180°, в продолжение 2 час. часть веществ древесины, по преимуществу пентозаны, переходит в водный раствор. Нерастворившийся остаток древесины содержит в среднем около 60% целлюлозы, 39—40% лигнина и 1.5—2% пентозан.

При окислении полученного остатка древесины перекисью водорода в нейтральной среде получают характерные продукты—кислоты, растворимые в воде и нерастворимые в эфире и типичных органических растворителях, не смешивающихся с водой.

Нерастворившийся при окислении остаток содержит только одну целлюлозу. В раствор при окислении переходит целиком лигнин, оставшиеся после автоклавирования пентозаны и небольшое количество целлюлозы.

Выход Ва-солей кислот на вес переходящих в раствор при окислении веществ древесины достигает свыше 200% на вес растворившегося при окислении остатка древесины. Содержание Ва в первоначальной смеси Ва-солей составляет 30%.

Среди полученных кислот выделены и идентифицированы глюконовая, слизиная и ксилоновая кислоты. Выход глюконовой кислоты достигает 30% от общего количества кислот. Выхода слизиной и ксилоновой кислот незначительны.

Поступило
31 X 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ber., **60**, 779 (1927). ² Industr. Engineer. Chem., **23**, 184 (1931); там же, **24**, 878 (1932). ³ Ber., **67**, 1551 (1934); **68**, 16; **68**, 38, 1575 (1936). ⁴ Ber., **54**, 1860 (1921); **55**, 1529 (1922); **56**, 23 (1923); **56**, 1438 (1923); **57**, 1834 (1924); Soc., **101**, 417; Cell., **2**, 105, 117 (1921). ⁵ Ber., **35**, 1473 (1902); **23**, 2625 (1890); A., **271**, 74; Ber., **22**, 2728 (1889); **23**, 2617 (1890); **24**, 1844 (1891); **23**, 2621 (1890); **34**, 1369 (1901). ⁶ Ber., **24**, 527 (1891). ⁷ Ber., **22**, 273 (1889); **66**, 119 (1933). ⁸ Ber., **35**, 1473 (1902). ⁹ Ber., **23**, 2622 (1890).