

БИОХИМИЯ

С. М. МАНСКАЯ, М. С. БАРДИНСКАЯ и М. Н. КОЧНЕВА

ЛИГНИН ИЗ ЛИГНИТОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 30 XI 1950)

Новые аналитические данные относительно ароматических дериватов лигнина, полученные рядом ученых, а также результаты наших собственных исследований, привели нас к выводу, что изучение ископаемого лигнина должно проводиться попутно с изучением лигнина современных растений.

Ранее нами были исследованы (^{1, 2}) методами химического анализа, люминесцентной микроскопии и микрохимическими реакциями представители различных растительных групп с целью установления образования лигнина в процессе филогении. Оказалось, что древесина исследованных растений, обнаруживающая характерную люминесценцию и типичные микрохимические реакции, содержит ванилин или близкие к нему ароматические соединения. В литературе имеются указания на присутствие ванилина в гниющей древесине (³).

Рядом авторов было показано (⁴⁻⁷), что при заражении древесины различными разрушающими ее грибами в ней легко могут быть обнаружены ароматические дериваты лигнина следующего типа: ванилин, метиловый эфир *p*-метоксикоричной кислоты, коричная кислота, анисовая кислота. Эти соединения сходны с теми, которые ранее были получены из здоровой древесины путем жесткой химической обработки.

Целью настоящего исследования являлось обнаружение ароматических дериватов лигнина в ископаемой древесине. Материалом служили образцы ископаемой древесины различных месторождений и различного геологического возраста.

В. Р. Венер (⁸), исследуя химический состав подмосковных лигнитов, пришел к заключению, что эти ископаемые находятся в стадии значительного разложения древесины. Это подтверждается сравнительно высоким содержанием углерода при полном отсутствии сахаров, пенто-

Схема
исследования лигнитов

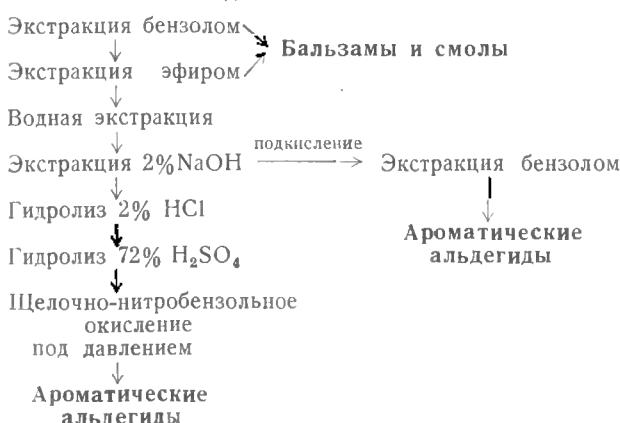


Таблица 1

№	Месторождение	Петрографическая характеристика	Зола в % на сух. вещ.	С		Н	ОСН ₃	Битумы в % на сух. вещ.	Литин в % на сух. вещ.	ОСН ₉ в изоми- ров. ли- нине в %	Гуминовые кислоты в % на сух. вещ.
				в % на беззолу- чую сух. массу	в % на сух. массу						
1	Вороновский яр у с. Вороново на р. Оби	Древесина <i>Betulinicum</i> voronoviense Lar., плюоцен — миоцен . . .	4,02	—	—	—	—	1,40	34,7	11,42	49,0
2	д. Козюлино, левый берег р. Томи	Лигнит <i>Taxodioxylon sequoianum</i> (Merc.) Kr., миоцен — олигоцен . .	2,68	60,19	6,50	8,09	5,0	65,0	10,05	5,0	
3	р. Колымы, правый приток р. Сым, Зап. Сибирь	Древесина <i>Ripleyxylon f. sibirica</i> (Pug.) M., четвертич.	3,90	—	—	—	—	2,50	52,5	12,34	37,5
4	Правый берег р. Б. Кемчуг	Лигнит <i>Podocarpoxylon severzovii</i> (Merc.) Jah., палеоген — верхн. мел	3,60	60,14	5,97	8,23	0,53	69,1	7,05	12,5	
5	Правый берег р. Б. Кемчуг	Гараг <i>Protocedroxylon f. agaucarioides</i> , нижн. мел	2,95	—	—	—	—	2,10	65,0	—	19,0
6	Софийский бассейн, Болгария, шахта Бени-Брег	Лигнит третичного периода (светло-коричн. древесина)	1,66	65,73	6,47	5,45	14,0	35,0	8,27	3,6	
7	Тольганское месторождение, Южный Урал	Лигнит третичного периода (темно-коричн. древесина)	7,39	51,49	6,59	5,54	0,87	42,1	8,66	17,6	
8	Актюбинская обл., букаобайская свита	Древесина типа лигнита из юрских отложений. Годичн. слои хорошо выражены	1,82	57,40	5,92	7,33	1,61	50,6	9,25	11,5	
9	Башкирская АССР, Куюргазинский район	Древесина типа витрена из триасовых отложений верхнеурокайской свиты	7,72	54,86	5,34	—	0,12	77,0	5,67	8,6	

Примечание. Образцы №№ 1—5 — материал А. А. Ларинцева, №№ 6, 7 — И. И. Аммосова, №№ 8, 9 — С. Н. Наумовой,

занов и клетчатки, а также и низким метоксильным числом изолированного лигнина.

Наше исследование проводилось по обычной принятой нами схеме с небольшими изменениями (см. схему). Образцы лигнитов, растерты до однородного порошка, экстрагировались в аппарате Сокслета последовательно бензолом и эфиром. После сушки сернокислым натрием и отгона растворителей оставалось небольшое количество застывающих и кристаллизующихся смол (табл. 1, битумы). В образце № 6 (лигнит третичного периода, Болгария) после отгона бензола остается темно-коричневый смолистый раствор, из которого при добавлении легкой фракции петролейного эфира выпадает плотный осадок кремового цвета, легко растворимый в спирте и бензole, нерастворимый в воде. На холода обесцвечивает раствор KMnO_4 , восстанавливает раствор Феллинга при кипячении, в ультрафиолетовом свете люминесцирует ярким темноголубым светом.

Экстракция образцов лигнитов 2% раствором едкого натра производилась при нагревании на водяной бане исчерпывающе с многократной декантацией. Соединенные экстракты выпаривались, подкислялись серной кислотой до слабокислой реакции и извлекались бензолом в аппарате Сокслета, снажженном стеклянной гильзой. После сушки и отгона растворителя остаток представлял собою желтое масло с сильным запахом ванилина, кристаллизующееся при стоянии. Это вещество дает альдегидные реакции, положительную фтороглюционовую реакцию на ванилин, в ультрафиолетовом свете игольчатые кристаллы светятся ярким зелено-голубым светом.

Таблица 2

№ образцов	Реакция с фтороглюцином и H_2SO_4	Интенсивность люминесценции	Цвет люминесценции	Сумма ароматических альдегидов			
				экстракция бензолом из щелочного раствора, мг альдегидов в 10 г лигнита	цвет люминесцирующих кристаллов	щелочно-нитро-бензол. окисление	
Мг в 1 г лигнина	% к лигнину						
1	Положительная интенсивная	Яркая	Зелено-голубой	70	Зеленый	25	2,5
2	То же	"	" "	25	"	4	1
3	" "	"	" "	225	Светло-голубой	57	5,7
4	Положительная	"	Голубоватый	18	Оч. светлый голубой	11	1,1
5	Трудно различима	Слабая	—	62	—	6	0,62
6	Положительная	Оч. яркая	Золотисто-желтый	10	Зеленый	12	1,2
7	"	Слабая	Желто-коричневый	83	Яркий светло-зеленый	25	2,5
8	"	Мест. яркая	Зелено-голубой	17	Светло-голубой	15	1,5
9	"	То же	Зеленоватый	5,5	Светло-зеленый	8	0,86

Как видно из табл. 2, в щелочном экстракте из всех образцов лигнитов получены ароматические альдегиды (ванилин). Большие количества легко отделяемых ароматических соединений обнаружены в более молодых лигнитах (образцы №№ 1—3), где лигнин находится, очевидно, в стадии значительного разложения, но не перешел еще в стадию вторичной конденсации, которую можно предположить в более старых образцах (образцы №№ 6, 8 и особенно № 9 — древесина типа витрена из триасовых отложений).

Осадки, выпадающие из щелочных экстрактов после подкисления, были отфильтрованы, промыты, высушены и взвешены. Большое количество этих веществ (гуминовые кислоты) оказалось в образцах №№ 1 и 3. Важно выяснить в дальнейшем взаимосвязь между химическим составом и геологическим возрастом ископаемой древесины и химическим составом гуминовых кислот, извлеченных из нее. Согласно приведенной схеме, полученные после гидролиза с 72% серной кислотой препараты лигнина были подвергнуты щелочно-нитробензольному окислению при нагревании в автоклаве под давлением 8 атм. при 160° в течение 2 час. Из полученного раствора ароматические вещества лигнина экстрагировались бензолом из слабокислой среды, отсюда альдегидная фракция выделялась после обработки бисульфитом натрия, бензолом или эфиром. После сушки и отгона растворителя остаток представлял собою желтое масло с сильным запахом ванилина. При сублимировании в вакууме кристаллизующихся маслянистых остатков как после щелочной экстракции, так и после нитробензольного окисления были получены игольчатые кристаллы ванилина, люминесцирующие в ультрафиолетовом свете зелено-голубым светом.

Из ванилина, выделенного из лигнитов, был получен 2,4-динитрофенилгидразон, не дающий депрессии с соответствующим гидразоном чистого ванилина. Исследованные образцы лигнитов отличаются друг от друга по своему элементарному составу, процентному содержанию золы, битумов, лигнина, гуминовых кислот, вероятно, в зависимости от геологического возраста, месторождения, условий образования. Но все исследованные образцы содержат лигниновый остаток, в состав которого входит ванилин, обнаруживают положительную флороглюциновую реакцию и светятся в ультрафиолетовых лучах голубым и зелено-голубым светом (№№ 6, 7 — желтым).

Метоксильное число в изолированном лигнине снижается от геологически молодых образцов к более старым.

Результаты щелочно-бензольной экстракции и щелочно-нитробензольного окисления снова подтверждают наличие ароматического ядра в лигнине и показывают возможность легкого извлечения ароматических альдегидов (ванилина) из разрушенной ископаемой древесины. Снижение выхода ванилина из щелочной фракции в более старых образцах лигнитов позволяет предположить наличие в них вторичной конденсации ароматических дериватов лигнина.

В заключение приносим благодарность С. Н. Наумовой, И. И. Аммосову и А. А. Ларищеву за предоставленные образцы лигнитов.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского и

Поступило
24 XI 1950

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Манская, ДАН, 54, № 7 (1946). ² С. М. Манская, ДАН, 62, № 4 (1948). ³ Ю. А. Жемчужников, Общая геология ископаемых углей, 1948.
⁴ J. Birkinshaw and W. Findlay, Biochem. Journ., 34, № 1 (1940). ⁵ F. Nord and I. Vitucci, Advances in Enzymology, 8, 253 (1948). ⁶ М. И. Чудаков, ДАН, 62, № 6 (1948). ⁷ F. E. Bräuns, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, 5, 175 (1948). ⁸ В. Р. Венер, Химия твердого топлива, 6, 200 (1935).