

П. А. ТОЛЬСКИЙ

А

650.86

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ЛЕСО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

634.986

ОЧЕРКИ ПО ХИМИИ ЛИГНИНА

С предисловием

П. А. ЯКИМОВА

~~12~~

78

56375



ЛЕНИНГРАД. МОСКВА 1933
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЛЕСНОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

А

Химия древесины последних десятилетий превратилась в огромную область научного исследования. Органическая и коллоидная химия, биохимия и лесохимическая технология с одинаковым интересом изучают состав и свойства многообразных компонентов, составляющих древесину.

Сухая перегонка дерева, приводившая в изумление химиков прошлого века сложностью и многообразием получаемых смесей продуктов, не может удовлетворить современного химика. Синтетическая химия уже вступила в соревнование с лесохимией синтетическим метанолом, уксусной кислотой, ацетоном и формальдегидом — этими важнейшими и незаменимыми в прошлом продуктами сухой перегонки дерева. Задачей современного лесохимика является изыскание наиболее совершенных и рациональных путей комплексного использования тех ценнейших возможностей, которые заключены в древесине. Современный химик прежде всего будет избегать применения таких резких общих воздействий, как деструктивная (сухая) перегонка, по отношению ко всему столь сложному комплексу разнородных веществ, каким является древесина.

Изучив состав и свойства основных групп органических веществ, составляющих древесину: целлюлозу, пентозаны, лигнин, смолы, дубильные, красильные вещества и пр., современный химик ищет прежде всего способы последовательного выделения из древесины однотипных групп веществ, без разрушения или глубокого изменения остальных составных ее частей. Затем уже, изучив методы разделения древесины на слагающие ее группы, химик исследует их структуру, свойства и ищет наиболее рациональные методы превращения этих веществ в ценные продукты или полупродукты. Главная составная часть древесины — целлюлоза, освобожденная соответствующей химической обработкой и очищенная от других составных частей древесины, — хорошо изучена и является важнейшим сырьем для выработки бумаги, искусственного шелка, нитратных и ацетатных лаков, суррогата вулканизированной фибры, пластмасс, искусственной шерсти, пленок (целлофан), взрывчатых веществ, этилового спирта и пр. Точно так же выделенные из древесины, независимо от целлюлозы и лигнина, смолы, дубильные и красильные вещества нашли непосредственное применение в соответствующих видах промышленности. Пентозаны также в значительной мере исследованы и являются уже источником получения фурфурола, получившего большое применение для синтеза пластмасс взамен формальдегида. Лишь в отношении второй после целлюлозы важнейшей составной части древесины — лигнина, составляющего около 30% от древесины, нет ясной картины его структуры. Наоборот, на страницах международной специальной печати ведется обширная полемика по вопросам строения лигнина, отражающая огромное количество экспериментальных работ, посвященных химии лигнина в разных странах. Чрезвычайно сложное химическое строение лигнина, являющегося видимо не индивидуальным структурным соединением, а аморфной смесью близких по характеру веществ, создает огромные трудности на пути исследователя.

По существу, самостоятельное изучение химии лигнина едва насчитывает два с половиной десятка лет и отправным пунктом его следует считать указанный *Вильштеттером* путь изоляции лигнина обработкой древесины на холоду крепкой соляной кислотой (1913 г.). „Химия лигнина знает только одну надежную реакцию сплавления с едким кали, приводящую к определенному продукту разложения (протокатеховая кислота). Однако, количество получающейся при этом протокатеховой кислоты настолько незначительно (менее 10%), что остается открытым вопрос — происходит ли эта кислота непосредственно от главной составной части лигнина. Далее остается нерешенной и основная задача химии лигнина — является ли это вещество производным бензола или нет“. Так начинается в 1929 году опубликование своих капитальных работ по химии лигнина крупнейший немецкий химик *К. Фрейдленберг* и эти слова характеризуют трудности, стоящие по пути изучения химической структуры лигнина. Строение лигнина и до сего времени остается невыясненной. Хлорирование, нитрование, сульфирование, окисление и восстановление либо дают неопределенные продукты, либо сложные вещества, структура коих является новой проблемой. Вполне очевидно, что, зная структурную формулу лигнина, мы получим возможность не только проникнуть в биохимию растительного вещества, но и сможем овладеть теми техническими процессами, в коих лигнин играет существенную роль. В частности, напр., при этом мы не только получим возможность совершенно сознательно корректировать приемы соответствующего производства, но и найдем пути рационального использования лигнина, как отходящего в виде неиспользуемой части древесины (напр. при осаживании древесины), так и отбрасываемого в виде сульфитных щелоков.

Печатаемые очерки по химии лигнина *П. А. Тольского* не преследуют задачи дать законченное представление о химии лигнина, так как по состоянию современных знаний таковое и не может быть дано. Наоборот, в работе *П. А. Тольского* отразилась динамика изучения лигнина — та страстная полемика в современной литературе по этому крайне сложному и запутанному вопросу. Автор, излагая богатый экспериментальный материал важнейших работ по химии лигнина, воздерживается от выводов по вполне понятным причинам. Проблема лигнина — это проблема сохранения 30% древесины, а следовательно, ближайшего будущего рационализации лесохимии, так как проблему целлюлозы и пентозан можно считать в основном разрешенной.

Вступая во вторую пятилетку и ставя во всей широте, с какой только и должно ставить в СССР вопросы, аналогичные проблеме лигнина, мы должны мобилизовать вокруг изучения лигнина внимание и силы наиболее квалифицированных химиков Союза.

Мы знаем, что именно лигнин является прародителем каменных углей, и по характеру своего строения он должен оказаться еще более богатым и ценным исходным сырьем для получения бесчисленных полупродуктов, аналогичных продуктам каменноугольной промышленности.

П. Якимов.

Всесоюзный Институт растениеводства (ВИР).
Биохимический сектор.
Январь 1933 г.

I. ЛИГНИН В ЕСТЕСТВЕННОМ СОСТОЯНИИ.

1. ПРОЦЕСС ОДЕРЕВЯНИВАНИЯ КЛЕТОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК.

Вся масса древесины состоит из комплекса разнообразных сосудистых элементов, выполняющих определенные функции в процессе жизни дерева. Здесь можно различить следующие основные элементы: 1) живые клетки, составляющие древесную паренхиму и паренхиму сердцевинных лучей, которые, помимо выполнения жизненных функций, сохраняют также запасы органических веществ, как, например, различные углеводы, жиры и проч.; 2) сосудистые трубки и трахеиды, служащие для проведения воды из почвы; являясь мертвой тканью, они наиболее легко сопротивляются водному току и обычно заполнены только лишь водой и воздухом; 3) древесные волокна, или либриформ, создают механическую устойчивость дерева, что достигается при помощи сильно утолщенных оболочек мертвых элементов.

Древесина хвойных пород обычно содержит живых клеточек значительно меньше, чем древесина лиственных, в виду того, что хранение питательных запасов на зиму у них производится в несбрасываемых листьях. Главная же масса древесины хвойных на 90—95% состоит из мертвых сосудов, трахеидов и либриформа, в оболочках которых заключается три характерно выраженных слоя: 1) первичный слой, почти нацело одеревяневший, состоит в большинстве случаев из лигнина и пектиновых веществ, причем количество целлюлозы здесь весьма незначительное; 2) вторичный слой, отличающийся большой мощностью, содержит одеревяневшие элементы в гораздо меньшем количестве, и главная составная часть его — лигнин в сочетании с целлюлозой; 3) третичный слой — очень тонкий, почти не затронутый процессом одеревянения, состоит исключительно из целлюлозы и гемицеллюлозы; по своей структуре он отличается от вторичных слоев тем, что не обнаруживает спирального строения, как у последних двух. Самый процесс одеревянения клеток происходит очень быстро, в период отделения их от камбия и при этом всегда в живой клетке. Протекает он в виде пропитывания (инкрустация) уже образовавшейся целлюлозной мембраны особым веществом, выделяемым деятельностью живой плазмы; этот процесс сопровождается всегда некоторым увеличением содержания углерода в древесине. Обычно под этим веществом подразумевают вещество, называемое лигнином. Однако далеко не у всех растений целлюлозные мембраны инкрустируются лигнином, который характерен главным образом для древесных пород; волокна, например льна, инкрустируются веществом, состоящим из пектина; пробковые ткани многочисленных растений — кутином, и, в зависимости от вида инкрустации клетки, ей даются соответствующие названия, как, например, лигноцеллюлозы, пектоцеллюлозы, кутцеллюлозы, мукоцеллюлозы и адипоцеллюлозы.

Если проследить образование одеревянения клеток с самого начального периода роста растения, то можно заметить, что количество инкрустирующих веществ всегда возрастает параллельно с его ростом. Начало же одеревянения происходит с очень раннего периода появления растения на свет. Так, например, Бюргерштейн исследовал различные растения на появление в них момента одеревянения с самых первых стадий развития. Для этого он выращивал семена и ежедневно исследовал прораставшие растения.

Результаты полученных им данных приведены в следующей таблице:

Таблица I.

| Название растений | Исследуемые органы | Начало одеревянения сосудов | Длина органа в м.м | Наступл. асного одеревянения сосудов | Длина органа в м.м |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | | На 3 день | 5 | На 5 день | 12 |
| <i>Triticum vulgare</i> | Около корня | 3 | 5 | 5 | 12 |
| <i>Hordeum vulgare</i> | " " | 3 | 7 | 6 | 12 |
| <i>Avena sativa</i> | " " | 5 | 22 | 6 | 23 |
| <i>Cannalis sativa</i> | Корень | 3 | 13 | 4 | 35 |
| | Стебелек | 3 | 18 | 3 | 40 |
| <i>Lineum usitatissima</i> | Корень | 3 | 15 | 5 | 30 |
| | Стебелек | 3 | 15 | 3 | 25 |
| <i>Frvum Lens</i> | Корень | 3 | 20 | 4 | 24 |
| | Стебелек | 3 | 10 | 4 | 12 |
| <i>Pisum sativum</i> | Корень | 3 | 7 | 4 | 12 |
| | Стебелек | 2 | 8 | 4 | 17 |
| <i>Vica faba</i> | Корень | 4 | 12 | 5 | 12 |
| <i>Pinus silvestris</i> | Стебелек | 10 | 10 | 16 | 15 |
| <i>Abies excelsa</i> | Стебель | — | — | 14 | 16 |

Как видно из таблицы, начало одеревянения сосудов в растениях происходит чрезвычайно рано. В первую очередь деревянеют проводящие сосуды, затем — древесные клетки и древесная паренхима, и в последнюю очередь — сердцевинные лучи и сердцевина. В некоторых случаях одеревянение сердцевины происходит значительно позднее, так, напр., у сирени процесс одеревянения наблюдается через несколько лет, а сердцевинные лучи сосны деревянеют через 1—2 года после их образования.

Исследования Бекмана и др. по химическому контролю в различных стадиях роста растения *Secale cereale* дают интересный материал для характеристики процессов одеревянения. Результаты приводим в следующей таблице:

Таблица II.

| Стадия роста | I | II | III | IV | V | VI |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Возраст в днях | 192 | 223 | 231 | 239 | 253 | 274 |
| Длина стебля в см | 22 | 130 | 155 | 155 | 155 | 155 |
| Потеря воды при 100° | 11,65 | 7,43 | 7,37 | 9,43 | 9,55 | 8,54 |
| Экстраг. эфиром | 2,80 | 1,64 | 1,67 | 6,80 | 1,55 | 1,88 |
| Содержание золы | 8,37 | 5,12 | 3,59 | 2,61 | 3,23 | 2,55 |
| Общ. лигнин (NaOH) | 11,11 | 15,59 | 13,32 | 15,46 | 14,96 | 18,12 |
| Лигнин по Вильшт. (HCl) | 13,03 | 17,24 | 18,57 | 18,86 | 19,07 | 20,49 |
| Метокси лигнина | 3,03 | 11,46 | 13,41 | 12,84 | 13,38 | 13,42 |

В первой стадии стебелек был зеленым и образования колоса не начиналось. Во второй стадии хотя стебель остается зеленым, но колос достигает уже 11 см. Начиная стретей стадии, длина стебля остается постоянной. Что же касается других факторов, то, как видим из таблицы, происходит резкое повышение в содержании лигнина во второй стадии, и затем в дальнейшем медленно, но постоянно, количество лигнина возрастает. То же самое наблюдается и в содержании метоксила. Содержание же золы и веществ, экстрагируемых эфиром, с возрастом несколько уменьшается.

Анализы ольхи (*Alnus glutinosa*) различного возраста, произведенные Швальбе и Беккером (табл. III), характеризуют соотношение инкрустирующих веществ и целлюлозы в зависимости от возраста дерева.

Таблица III.

| Содержание составных частей | 7-летний ствол ольхи | 14-летний | | 70-летний | |
|---|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | Центр ствола | Внешний слой | Центр ствола | Внешний слой |
| | в процентах | | | | |
| Лигнин | 22,97 | 23,93 | 22,60 | 25,75 | 24,27 |
| Целлюлоза | 56,22 | 58,00 | 61,58 | 58,35 | 59,75 |
| Целлюлоза, свободн. от пентозан | 36,63 | 42,19 | 44,45 | 44,48 | 46,54 |

Таким образом можно считать, что накопление лигнина, вообще говоря, происходит с возрастом дерева, и только с момента совершенного отмирания его жизненных функций прекращается образование нового лигнина.

Прежде чем закончить на этом описание процесса одеревянения клеточных оболочек, следует несколько коснуться вопроса истории возникновения лигниновых образований. Характернейшей особенностью здесь является то обстоятельство, что чем ближе растения по своему строению приближаются к низшим, тем менее содержится в них инкрустирующих веществ. Самые же простейшие из них, водоросли, совершенно не показывают какого-либо одеревянения, состоя из совершенно чистой целлюлозы. Поэтому считают, что в историческом развитии растительного мира целлюлозные мембраны первичных растений состояли из чистой целлюлозы, и только к периоду возникновения более сложных сосудистых можно приурочить появление лигнина. Переходным же типом между простейшими водорослями и сложными сосудистыми, как известно, являются мхи, они хотя и не показывают такого одеревянения, как сосудистые, но все же содержат небольшие количества метоксила. Помимо этого их целлюлозную мембрану пронитывают пектиновые вещества.

2. О СОЕДИНЕНИИ ЛИГНИНА С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ.

Лигнин, как инкрустирующее вещество клеточных мембран, пронитывающий при своем образовании целлюлозу, должен находиться с нею в каком-то соединении. Поэтому значительный интерес представляет разрешение вопроса: в форме какого соединения