

УДК 552.576:547.992.3

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ДЕВОНСКОГО И ЮРСКОГО ПЕРИОДОВ

Л. С. Кочева<sup>1,4</sup>, А. П. Карманов<sup>2,4,\*</sup>, В. П. Лютоев<sup>1</sup>, И. Х. Шумилов<sup>1</sup>,  
Ю. В. Глухов<sup>1</sup>, С. А. Покрышкин<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 26.04.2017 г.

Поступило 26.04.2017 г.

Представлены результаты исследования химической структуры органического вещества углефицированной древесины девонского и юрского геологических периодов методами ИК-, ЭПР-, хромато-масс-спектрометрии и элементного анализа. Показано, что исследуемые образцы представляют собой продукты метаморфизма природных лигнинов, что подтверждает гипотезу о важной роли лигнинов в процессах углеобразования.

*Ключевые слова:* углефицированная древесина, лигнин, фенолы, ИК-спектроскопия, пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия, ЭПР-спектроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524864455-459>

В рамках существующих концепций структура ископаемых углей является результатом многостадийных метаморфических превращений органического вещества древних растений, однако многие аспекты углеобразования остаются малоизученными. В частности, это вопрос о химической природе предшественников углей, учитывая, что растительная биомасса состоит из совершенно разных по структуре биополимеров. В последние годы [1] было выдвинуто предположение о том, что значительную роль в процессах углефикации могут играть ароматические биополимеры — лигнины. В частности, об этом свидетельствуют обнаруженные в них олиголигнолы ароматической природы и метилированные фенилпропановые соединения, относящиеся к структурам гваяцильного (G), сирингильного (S) и п-кумарового (H) типа [1–3]. Другой

вопрос связан с эволюцией флоры и последовательной сменой примитивных наземных растений, не содержащих лигнины, более сложными лигнифицированными видами — древними папоротникообразными, голосеменными и далее покрытосеменными растениями. Лигнины, структура которых, в отличие от других растительных полимеров, предопределена таксономическим происхождением, могут выполнять роль маркера органического вещества — предшественника углей.

Целью работы является физико-химическая характеристика образцов углефицированной древесины (УД) и получение новых данных о химической структуре входящих в её состав органических соединений.

Объектами исследования служили углефицированные фрагменты древесных стволов *Calixylon*, бассейн р. Цильмы, Средний Тиман, Россия, 65°44'37,6" с.ш.; 49°26'57,6" в.д., обнажение № 44, девон, 370 млн лет (образец УД-1) и древние перетолженные углефицированные растительные остатки из современных аллювиальных русловых отложений р. Сысолы, с. Грива, Республика Коми, Россия, 60°35'28,5" с.ш.; 50°58'5,8" в.д., юра, 165 млн лет (образец УД-2). Датирование проведено в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН, группа изотопной геохимии. В качестве образцов сравнения использованы препараты лигнинов из голосеменных

<sup>1</sup>Институт геологии им. Н.П. Юшкина  
Коми Национального Центра  
Уральского отделения Российской Академии наук,  
Сыктывкар

<sup>2</sup>Институт биологии Коми Национального Центра  
Уральского отделения Российской Академии наук,  
Сыктывкар

<sup>3</sup>Северный (Арктический) федеральный университет  
им. М.В. Ломоносова, Архангельск

<sup>4</sup>Сыктывкарский государственный университет  
им. Питирима Сорокина

\*E-mail: [apk0948@yandex.ru](mailto:apk0948@yandex.ru)

растений (ель, лиственница, пихта), покрытосеменных (береза, тополь) и мха *Polytrichum*, а также активированный уголь марки БАУ-А, целлюлоза фирмы “Реахим”, ксилан фирмы “Serva”. Препараты лигнина получали по методу Пеппера [4].

Инфракрасные Фурье-спектры диффузного отражения регистрировались на спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu, Япония. Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре SE/X-2547 RadioPAN. В качестве эталона концентрации парамагнитных центров использован сертифицированный образец ДФПГ 910–06/07 с количеством спинов  $1,96 \cdot 10^{17}$ . Количественный химический анализ проводили методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, CE Instruments). Деструкцию (пиролиз) образцов проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра GCMS-QP2010 Plus с термодесорбером TD-20 плавным нагревом от 100 до 900 °C со скоростью 50 °C/мин.

Согласно результатам количественного химического анализа (табл. 1), в образце УД-1 количество углерода существенно больше, чем в образце УД-2: 74,4% против 55,4%. УД-2 характеризуется повышенным содержанием кислорода. В целом, по элементному составу исследуемые образцы более близки к бурому углю, представляющему собой ископаемый уголь 2-й стадии метаморфизма, чем к древесинному веществу.

Анализ ИК-спектров показывает, что органическое вещество УД-1 и УД-2 состоит в основном из структурных единиц ароматической природы. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения при  $820\text{--}830\text{ см}^{-1}$  и  $860\text{--}870\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания соответственно одной C–H и двух C–H групп в о-замещённых бензольных структурах). Это подтверждается также наличием весьма интенсивной полосы при  $1610\text{ см}^{-1}$  (скелетные колебания ароматического кольца). Полоса в области  $1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  отвечает сопряженным группам ( $\alpha$ -СО в фенилпропановых структурах). Широкая полоса с максимумом при  $3375\text{ см}^{-1}$  связана с наличием гидроксильных, в том числе фенольных ОН-групп, включенных в сильные водородные связи. Сравнитель-

ный анализ спектров образцов УД и активированных углей, а также различных растительных биополимеров, включая целлюлозу, гемицеллюлозы, древесные и недревесные лигнины, приводит к выводу о близости органического вещества УД к биополимерам лигнинного типа.

В спектрах ЭПР исследуемых образцов (рис. 1) наиболее интенсивная линия, имеющая лоренцову форму с небольшим гауссовым вкладом (80 и 20% соответственно), регистрируется в области электро-скопического  $g$ -фактора 2,003–2,004. Подобная форма линии указывает на ароматический характер органического вещества, делокализацию электронов и усреднение его взаимодействий с локальными полями протонов [7].

Интенсивность сигнала ЭПР уменьшается от УД-1 к УД-2 и далее к активированному углю. При этом изменяются  $g$ -фактор и ширина линии  $\Delta H$  (табл. 2). Концентрация свободных радикалов  $S_{\text{пмц}}$  в УД-1 близка к предельному значению для углистых веществ, которое составляет  $10^{20}$  спин/г.

Считается, что динамика процесса трансформации растительных биополимеров направлена в сторону формирования углеродных свободных радикалов с меньшим значением  $g$ -факторов и шириной линии ЭПР. С учетом этого, параметры ЭПР-спек-

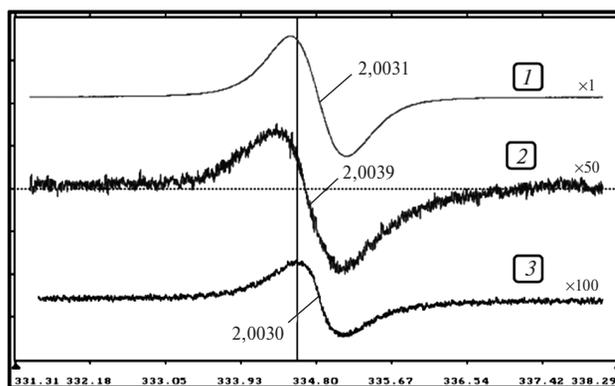


Рис. 1. Спектры ЭПР в области линий свободных радикалов  $g = 2,0$ : 1 – УД-1; 2 – УД-2; 3 – активированный уголь БАУ-А. Числа справа – относительное усиление.

Таблица 1. Элементный состав образцов УД-1 и УД-2\*

Образец	N, %	C, %	H, %	O, %	S, %
УД-1	$1,2 \pm 0,09$	$74,4 \pm 2,5$	$4,2 \pm 0,4$	20,2	<0,1
УД-2	$0,6 \pm 0,07$	$55,4 \pm 1,4$	$4,3 \pm 0,3$	39,7	<0,1
Древесина [5]	0,1–0,7	45–50	6,0–6,5	43–50	<0,05
Бурые угли [6]	0–2	50–77	3–5	26–37	~1–6

Примечание. \* Указаны границы интервала абсолютной погрешности при  $P = 0,95$ .

Таблица 2. Параметры ЭПР углеродных радикалов

Образец	g	$\Delta H$ , мТ	$S_{\text{ПМЦ}}$ , $10^{18}$ спин/г
УД-1	2,0031	0,64	35
УД-2	2,0039	0,77	1,3
Активированный уголь БАУ-А	2,0030	0,55	0,2
Лигнин лиственницы	2,0041	0,72	0,04
Лигнин тополя	2,0038	0,62	0,04
Лигнин мха <i>Polytrichum</i>	2,0038	0,41	0,28

тров указывают на сравнительно более высокую для образца УД-1 степень метаморфических преобразований (карбонатизации) исходного органического вещества.

Значения  $g$ -фактора и ширина линии  $\Delta H$  органических радикалов  $C^\bullet$  для УД (табл. 2) являются типичными для лигноподобных веществ с кислородсодержащими функциональными группами, характеризующимися значительной делокализацией неспаренного электрона на фрагментах с сопряженными двойными связями. Природа парамагнетизма лигнинов обусловлена наличием феноксильных радикалов [8], что подтверждено при изучении ЭПР-спектров лигнинов различного ботанического происхождения [9]. Значения ширины спектральной линии  $\Delta H$  образцов УД соответствуют древесным лигнинам (0,6–0,9 мТл). Как и следовало ожидать, целлюлоза, как и другие полисахариды, не проявляет парамагнитных свойств.

Анализ низкомолекулярных продуктов деструкции образцов с использованием существующих библиотек масс-спектров позволил идентифицировать для образца УД-1 52 индивидуальных соединения с выходом 95,8%, а для образца УД-2—68 индивидуальных соединений с выходом 96,4% от общего количества извлеченных веществ. Необходимо подчеркнуть, что на долю ароматических соединений приходится основная часть от общего количества идентифицированных веществ: УД-1 76,9%, УД-2 66,2%.

Мажорными компонентами образца УД-1 (рис. 2а) являются бензол (содержание от извлеченных веществ 11,9%, пик № 6), метилбензол (13,8%, пик № 11), фенол (16,2%, пик № 20) и 3-метилфенол (10,7%, пик № 26). К мажорным компонентам образца УД-2 (рис. 2б) относятся бензол (содержание от извлеченных веществ 10,7%, пик № 16), метилбензол (8,4%, пик № 22), 4-гидрокси-бензосульфоновая кислота (12,4%, пик № 33) и 3-метилфенол (10,7%, пик № 40).

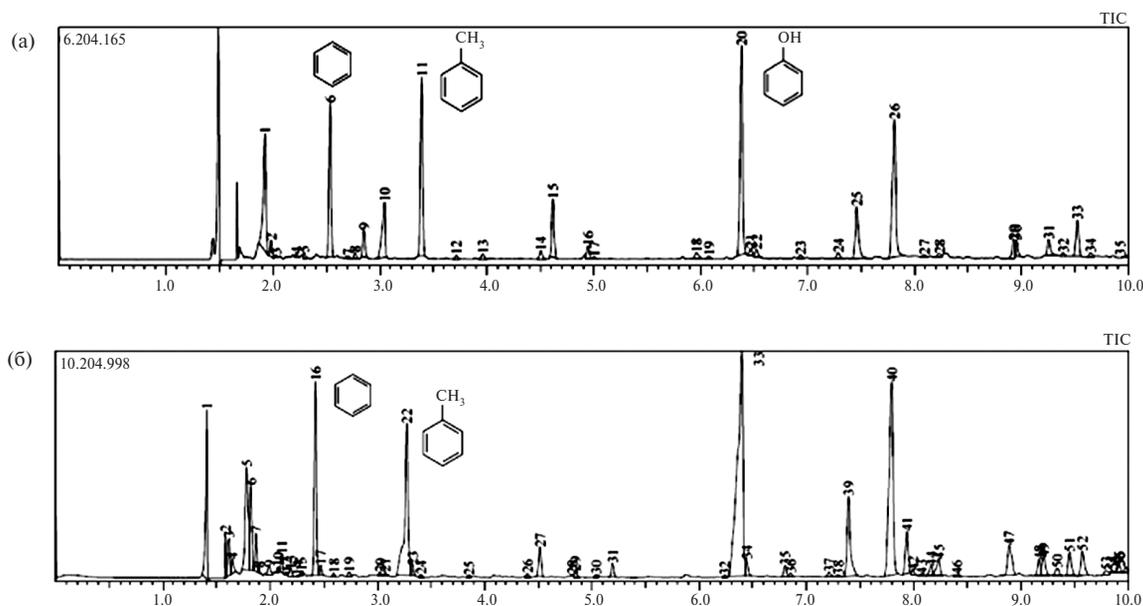


Рис. 2. Область мажорных низкомолекулярных продуктов деструкции образцов УД-1 (а) и УД-2 (б) по данным пиролитической газовой хроматографии.

**Таблица 3.** Фенольные соединения в продуктах пиролиза образцов УД-1 и УД-2

№	Фенольные соединения	Эмпирическая формула	УД-1	УД-2	Структурная единица лигнина
1	Фенол	$C_6H_5OH$	+	+	H
2	2-Метилфенол	$C_7H_8O$	+	+	H
3	4-Метилфенол	$C_7H_8O$	+	+	H
4	2-Метоксифенол	$C_7H_8O_2$	+	+	G
5	2,6-Диметилфенол	$C_8H_{10}O$	+	+	S
6	м-Этилфенол	$C_8H_{10}O$	+	+	H
7	2-Метокси-5-метилфенол	$C_8H_{10}O_2$	–	+	G
8	2-Метокси-4-метилфенол	$C_8H_{10}O_2$	–	+	G
9	4-Этил-2-метоксифенол	$C_9H_{12}O_2$	–	+	G
10	Гидрохинон	$C_6H_6O_2$	+	+	H
11	2-Метокси-4-винилфенол	$C_9H_{10}O_2$	+	+	G
12	3-Метокси-5-метилфенол	$C_8H_{10}O_2$	–	+	H
13	4-(Проп-2-енил)фенол	$C_9H_{10}O$	–	+	H
14	2,6-Диметоксифенол	$C_8H_{10}O_3$	+	–	S
15	2-Метокси-4-пропилфенол	$C_{10}H_{14}O_2$	–	+	G
16	4-Гидрокси-3-метилбензальдегид	$C_8H_8O_3$	–	+	G
17	1-(4-Гидрокси-3-метокси)фенилэтанон	$C_9H_{10}O_3$	–	+	G
18	Ацетилгваякол	$C_8H_8O_4$	–	+	G

В табл. 3 представлены соединения фенольного типа, образовавшиеся при пиролизе образцов УД-1 и УД-2, структура которых указывает на то, что органическое вещество исследуемых образцов изначально содержало структурные фрагменты синригильного-, гваяцильного и п-кумарового типа, характерных для лигнинных биополимеров. Анализ экспериментальных данных показывает, что образец УД-2 отличается большим разнообразием структурных, в том числе ароматических, фрагментов и более высокой степенью метоксилированности, чем образец УД-1. Это свидетельствует о том, что предшественниками исследуемых образцов являются растения, стоящие на различных, с точки зрения таксономической классификации, этапах эволюционного развития.

Таким образом, полученные данные подтверждают гипотезу о важной роли природных лигнинов в процессах метаморфических превращений и углефикации органического вещества древних растений.

**Источник финансирования.** Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии Коми НЦ УрО РАН (Тема 6. ГР № 115012130016).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. М.: Геос, 2010. 340 с.
2. Dutta S., Bhattacharya S., Mallick M., Shukla A.C., Mann U. // J. Geolog. Soc. India. 2012. V. 79. № 4. P. 345–352.
3. Saikia B.K., Boruah R.K., Gogoi P.K. // J. Earth Syst. Sci. 2007. V. 116. № 6. P. 575–579.
4. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. // Canad. J. Chem. 1959. V. 37. № 8. P. 1241–1245.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.
6. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2003. 316 с.
7. Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др. // Георесурсы. 2006. Т. 2. № 19. С. 40–45.
8. Кузина С.И., Демидов С.В., Шилова И.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44А. № 8. С. 1286–1294.
9. Кочева Л.С., Борисенков М.Ф., Карманов А.П. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 8. С. 1367–1374.

**STRUCTURAL AND CHEMICAL FEATURES OF COAL-SIMILAR  
WOOD ORGANIC SUBSTANCES OF THE DEVONIAN  
AND JURASSIC PERIODS**

**L. S. Kocheva<sup>1,4</sup>, A. P. Karmanov<sup>2,4</sup>, V. P. Lutoev<sup>1</sup>, I. Kh. Shumilov<sup>1</sup>,  
Yu. V. Glukhov<sup>1</sup>, S. A. Pokryshkin<sup>3</sup>**

*<sup>1</sup>Yushkin Geological Institute of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Syktyvkar, Russian Federation*

*<sup>2</sup>Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

*<sup>3</sup>Lomonosov Severny (Arctic) State University, Arkhangel'sk, Russian Federation*

*<sup>4</sup>Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.M. Askhabov April 26, 2017

Received April 26, 2017

The results of investigation of organic matter chemical structure of the coal-similar wood of Devonian and Jurassic geological periods by the methods of IR-, EPR-, chromate-masses-spectrometry and element analysis are presented. It is shown that the investigated samples are the products of the metamorphism of natural lignins, which confirms hypothesis about the important role of lignins in the processes of coal formation.

*Keywords:* coal-similar wood, lignin, IR spectroscopy, ERP spectroscopy, chromate-masses spectroscopy, element analysis.