

В. М. РЕЗНИКОВ, Н. Ф. СОРОКИНА

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИГНИН СФАГНОВОГО МХА

Решение вопроса о наличии лигнина в сфагновых мхах и изучение его строения имеет принципиальное значение для понимания филогенеза лигнина и его роли в образовании органического вещества твердых топлив. До настоящего времени этот вопрос остается открытым, поскольку имеющиеся в литературе сведения разрозненны и противоречивы.

Ряд авторов приводят экспериментальные доказательства в пользу присутствия лигнина в различных мхах [1—4], другие утверждают, что в тех же растительных материалах они лигнина не обнаружили [5—9].

Для решения вопроса о присутствии лигнина в сфагновых мхах нами были произведены исследования, обеспечивающие выделение препарата в минимально измененном по сравнению с протолигнином виде, найдены экспериментальные доказательства его лигниновой природы и произведена оценка содержания протолигнина в сфагновом мхе.

Исходным растительным материалом для исследований служил мох вида *Sphagnum medium*, заготовленный в конце вегетационного периода. Выделение лигнина производилось по способу Бьёркмана [10] методом виброразмола мха в толуоле с последующей экстракцией водным диоксаном. Размол производился на эксцентриковой вибрационной мельнице конструкции ВНИИСМа в течение 15 ч при амплитуде колебаний 4 мм. Изменение времени размол в интервале 10—35 ч показало, что выход лигнина при этом изменяется незначительно (колеблется от 0,3 до 0,5%, считая на абсолютно сухой мох).

Методика выделения препарата в общем несущественно отличается от общепринятой методики Бьёркмана, однако поведение лигнина сфагнового мха в процессе выделения резко отлично от лигнина хвойной и лиственной древесины. При обычной технике выделения лигнина сфагнового мха во время высушивания темнеет и осмоляется. Только проведение всех операций очистки и особенно сушки в атмосфере азота обеспечивало получение препарата, не изменяющегося в сухом состоянии при длительном хранении на воздухе.

Лигнин сфагнового мха представляет собой аморфный порошок светло-серого цвета, хорошо растворимый в тех же растворителях, что и лигнин Бьёркмана ели.

Среднечисленный молекулярный вес препарата, определенный осмотическим методом, равен 25 800.

Для доказательства лигниновой ароматической природы полученного вещества были изучены его ультрафиолетовый и инфракрасный спектры, произведено щелочное нитробензольное окисление и разложение металлическим натрием в жидком аммиаке.

В УФ-спектре, приведенном на рис. 1 (кривая 1), имеется четкая полоса при 2740 Å, типичная для алкилфенолов.

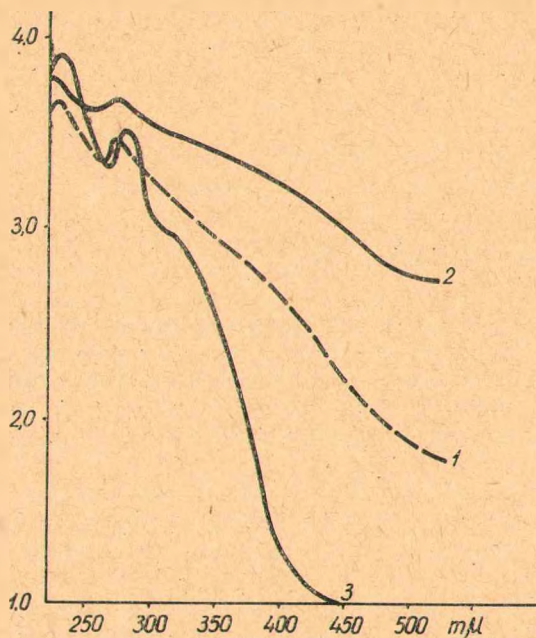


Рис. 1. УФ-спектры препаратов лигнина мха: 1 — MWL-мха; 2 — диоксанлигнина; 3 — MWL-ели.

Для сравнения на этом же рисунке приведен УФ-спектр лигнина Бьёркмана ели (кривая 3). Молярный коэффициент экстинкции $\lg \epsilon = 3,46$, рассчитанный на фенолпропановую структурную единицу с молекулярным весом 166, близок по величине к коэффициенту экстинкции лигнина хвойных, что свидетельствует о присутствии ароматических ядер в каждой структурной единице лигнина сфагнового мха. ИК-спектр препарата содержит все характерные полосы, имеющиеся в ИК-спектре лигнина ели (рис. 2, спектр Д). Отсутствуют лишь полосы колебаний метильных групп в метоксиге (2875 см^{-1} , 1430 см^{-1}) и α -карбонильных групп (1660 см^{-1}). В то же время очень интенсивна полоса β -карбонильных групп при 1720 см^{-1} .

При окислении препарата нитробензолом в щелочной среде, которое проводилось по Фрейденбергу [11], найдено 2,21% *n*-оксибензальдегида, 0,75% *n*-оксибензойной кислоты, 0,82% ванилина и 0,5% ванилиновой кислоты. Определение альдегидов и кислот в продуктах нитробензольного окисления проводилось с помощью хроматографии на бумаге. В качестве подвижного растворителя для разделения альдегидов использовалась смесь петролейного эфира ($100-120^\circ$) — дибутилового эфира — воды (6:1:1), для разделения кислот использовался растворитель следующего состава: уксусная кислота — вода — дибутиловый эфир — петролейный эфир ($100-128^\circ$) (1:1:1:6).

При разложении мха и лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке выход фенолов, растворимых в эфире, составил соответственно 0,95%, считая на абсолютно сухой мох, и 10,6%, считая на лигнин.

Хроматографией на бумаге фенольных продуктов качественно обнаружены дигидроэвгенол, α -гваяцилпропанол и предположительно *n*-оксифенилпропан.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛИГНИНА СФАГНОВОГО МХА

Элементарный состав и содержание основных функциональных групп препаратов лигнина приведены в табл. 1.

В табл. 2 сравнивается функциональный состав фенилпропановой структурной единицы исследуемого препарата и лигнина ели сибирской по данным Резникова и Понурова [20].

Как видно из табл. 2, функциональные составы препарата, выделенного из сфагнового мха, и лигнина ели близки по содержанию основ-

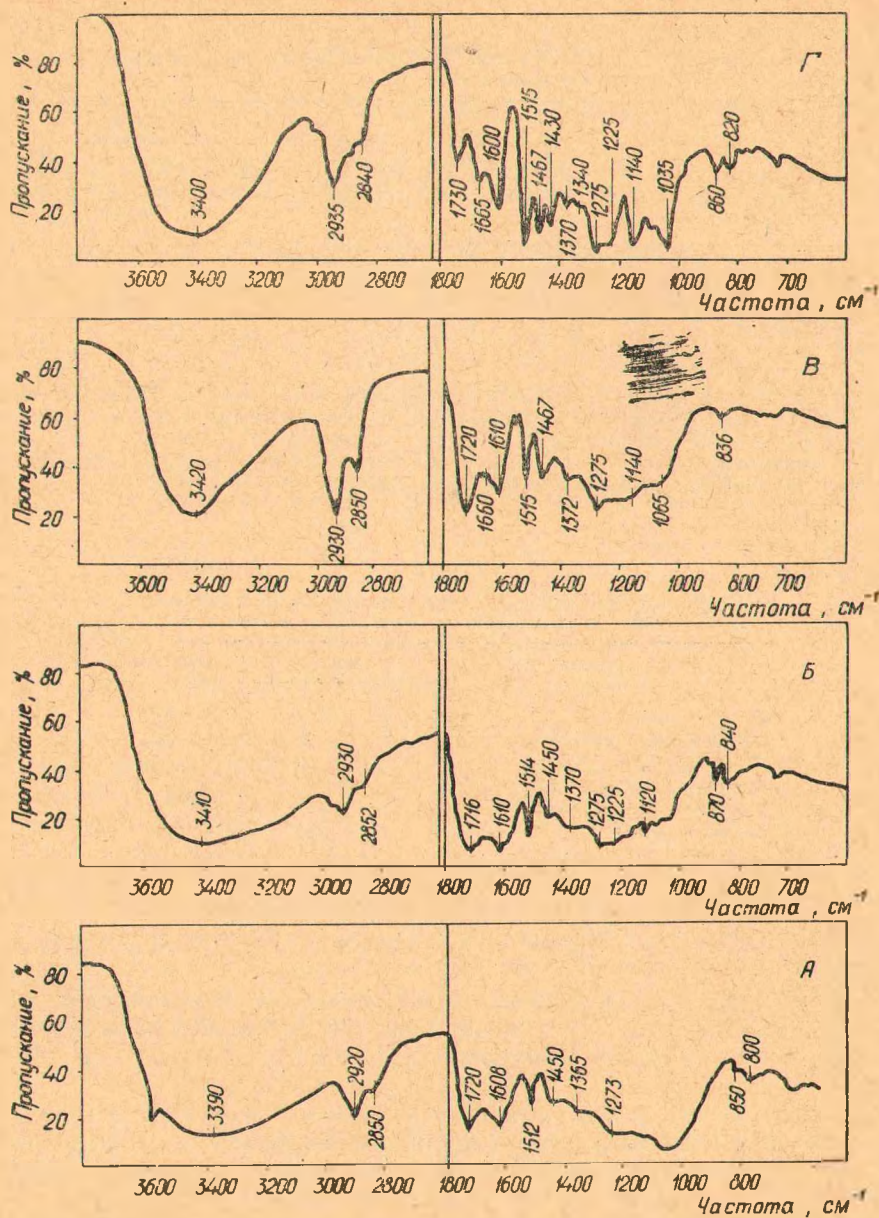


Рис. 2. ИК-спектры препаратов лигнина мха:

А — негидролизуемый остаток; Б — диоксанлигнин; В — MWL-мха; Г — MWL-ели.

ных функциональных групп, за исключением карбонильных и метоксильных. В исследуемом препарате содержание первых в 1,3 раза выше, а вторых, напротив, меньше в 7,5 раза, чем в лигнине ели.

По данным элементарного анализа и содержанию функциональных групп, приведенных в табл. 1, рассчитаны полуэмпирические формулы фенилпропановой структурной единицы для MWL- и диоксанлигнина мха.

Полуэмпирическая формула MWL-мха:

$C_9H_{9,1}O_{1,58}(OCH_3)_{0,13}(OH_{\text{фен.}})_{0,13}(OH_{\text{бензил-спирт.}})_{0,43}(OH_{\text{алиф.}})_{0,32}$
 $(O_{\text{карбон.}})_{0,31}$.

Таблица 1

Элементарный состав и содержание функциональных групп в препаратах
лигнина мха, %

Наименование препаратов лигнина сфагнового мха	C	H	O	ОСН ₃	Феноль- ные гидрок- силы	Общие гидрок- силы	Бензил- спиртовые группы общие и этерифи- цирован- ные	Карбо- нильные группы
MWL	65,94	6,32	27,74	2,33	1,31	8,89	4,36	5,21
Диоксанлигнин	65,18	6,41	28,41	2,74	1,41	6,75	2,25	6,54
Негидролизуемый остаток	50,6	5,07	44,28	0,82		5,54	1,71	4,22

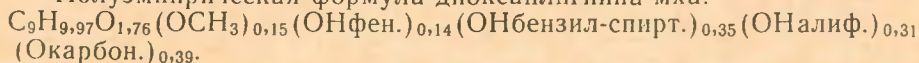
Примечание. Метоксильные группы определялись методом Фибока и Шваппаха [12] в модификации Филиповика и Стефанека [13], общие гидроксильные группы — по Верлею и Бёльзигу [14], фенольные гидроксилы — Δε-методом [15], бензиловые спиртовые общие и этерифицированные — по Адлеру и Гиреру [16] в модификации Экмана [17], карбонильные группы — боргидридным методом [18].

Таблица 2

Содержание основных функциональных групп в лигнине
в эквивалентах, рассчитанное на структурную единицу C₆—C₃

Группы	MWL-мха	MWL-ели
Метоксильные	0,13	0,96
Гидроксильные общие	1,01	1,19
Фенольные гидроксилы	0,133	0,158
Бензилспиртовые (свободные и этерифицированные)	0,43	0,41
Карбонильные	0,31	0,24

Полуэмпирическая формула диоксанлигнина мха:



Таким образом, и спектральные исследования, и результаты химического анализа говорят в пользу того, что препарат, выделенный из сфагнового мха методом виброразмола (MWL), обладает лигниновой природой.

Судя по УФ-спектрам, результатам щелочного нитробензольного окисления и учитывая низкое содержание метоксильных групп, можно сказать, что основной ароматической структурной единицей лигнина мха является *p*-оксифенильное ядро, а гваяциловых ядер содержится 12—13 на 100 структурных единиц.

Для того чтобы оценить содержание протолигнина в сфагновом мхе, из последнего были выделены диоксанлигнин и негидролизуемый остаток. Диоксанлигнин был получен по способу Н. И. Никитина [19]. После 28 ч кипячения муки обессмоленного мха с водным диоксаном, содержащим 0,15%-ную HCl, диоксановый раствор лигнина отделялся от муки, концентрировался в вакууме в токе азота и высаживался в большой объем воды. Осадок отфильтровывался, затем растворялся в диоксане и переосаждался в абсолютно сухой эфир. После фильтрации остаток на фильтре промывался петролейным эфиром и высушивался в вакууме.

Негидролизуемый остаток получался обычным методом при обработке мха 72%-ной серной кислотой.

Выход диоксанлигнина, считая на органическое вещество сфагнового мха, составлял 4,42, негидролизуемого остатка — 11,8%.

Структурное сходство диоксанлигнина с лигнином, выделенным методом виброразмола, видно из данных элементарного анализа и содержания функциональных групп, приведенных в табл. 1.

В УФ-спектре диоксанлигнина, приведенном на рис. 1, имеется полоса алкилфенолов при 2740 Å (кривая 2), хотя она и менее четко выражена.

ИК-спектр (рис. 2, кривая Б) имеет все характерные полосы, содержащиеся в ИК-спектре MWL-мха.

Химический состав негидролизуемого остатка также приведен в табл. 1, а его ИК-спектр — на рис. 2 (кривая А).

В табл. 3 приведены результаты щелочного нитробензольного окисления диоксанлигнина и негидролизуемого остатка сфагнового мха в сравнении с MWL-мха.

Таблица 3

Выход продуктов нитробензольного окисления препаратов лигнина мха, %

Препарат	n-Оксибензальдегид	Ванилин	n-Оксибензойная кислота	Ванилиловая кислота
MWL	2,21	0,82	0,75	0,50
Диоксанлигнин	0,51	0,20	0,90	0,29
Негидролизуемый остаток	0,12	0,17	0,54	0,20

Из табл. 3 видно, что выход ароматических альдегидов и кислот при окислении препаратов лигнина закономерно уменьшается от MWL к негидролизуемому остатку.

Это не удивительно, так как диоксанлигнин и лигнин в негидролизуемом остатке являются продуктами глубоких конденсационных изменений протолигнина под действием кислоты.

Таким образом, учитывая, что из растительного материала диоксаном выделяется около $\frac{3}{4}$ лигнина [19] и что при получении негидролизуемого остатка часть лигнина растворяется в серной кислоте, содержание протолигнина в сфагновом мхе можно оценить 6,0—6,5%, считая на органическое вещество мха.

ВЫВОДЫ

1. Из мха вида *Sphagnum medium* методом виброразмола выделен препарат лигнина (MWL) с мол. весом 25 800. Изучен его элементарный и функциональный состав. Произведена окислительная деструкция и разложение металлическим натрием в жидком аммиаке. Получены УФ- и ИК-спектры.

2. Из того же исходного материала выделены диоксанлигнин и негидролизуемый остаток. Изучен их элементарный и функциональный состав. Получены ИК-спектры обоих препаратов и УФ-спектр диоксанлигнина.

По этим данным показано, что диоксанлигнин структурно близок к препарату MWL, а негидролизуемый остаток содержит только 35—40% веществ лигниновой природы.

3. По выходу диоксанлигнина и негидролизуемого остатка путем сопоставления их химического состава с химическим составом препарата MWL содержание протолигнина в сфагновом мхе оценено в 6,0—6,5%, считая на органическое вещество сфагнового мха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
2. Freudenberg K., Harkin J. — *Holz-Forschung*, **18**, 1964, 166.
3. Lindberg B., Theander O. — *Acta chem. Scand.*, **6**, 1952, 478.
4. Farmer V. C. — *Res. Suppl.*, **8**, 1953, 477.
5. Манская С. М. — *ДАН СССР*, **54**, 1946, 7.
6. Манская С. М. — *Труды биогеохимической лаборатории*, 1954, **10**, 98.
7. Кондратьев Е. В. — *ЖПХ*, **22**, 1949, 753.
8. Кондратьев Е. В. — *ЖПХ*, **22**, 1949, 882.
9. Kratzl K., Eibl J. — *Mitt. Österr. Ges. Holzforsch.*, **3**, 1951, 77.
10. Björkman A. — *Svensk papperstidn.*, **59**, 1956, 477; **60**, 1957, 158, 243, 285, 329; *Industr. Engng Chem.*, **49**, 1957, 1395.
11. Freudenberg K., Lautsch W., Engler K. — *Ber.*, **73**, 1940, 167.
12. Vieböck F., Schwappach A. — *Ber.*, **63B**, 1930, 2818.
13. Filipovik L., Stefanek Z. — *Croat. chem. acta*, **30**, 1958, 149.
14. Verley A., Bölsing F. — *Ber.*, **34**, 1901, 3354.
15. Aulin-Erdtman G. — *Svensk papperstidn.*, **55**, 1952, 745; **56**, 1953, 91.
16. Adler E., Gierer J. — *Acta chem. Scand.*, **9**, 1955, 84.
17. Ekman K. — *Soc. sci. Fennica, Commentationes phys. math.*, **23**, 1958, 1.
18. Gierer J., Söderberg S. — *Acta chem. Scand.*, **13**, 1959, 127.
19. Чочиева М. М., Никитин Н. И. — *ЖПХ*, **30**, 1957, 1821.
20. Резников В. М., Понуров Г. Д. — *ЖПХ*, **35**, 1963, 1068.