

УДК 634.0.813.11 : 547.562.1 : 543.422.4

Л. П. ГОЛЬМАН, М. Ф. МИХАСЕВА, В. М. РЕЗНИКОВ

**ИК-СПЕКТРЫ ЛИГНИННЫХ ПРЕПАРАТОВ
ПАПОРОТНИКООБРАЗНЫХ И ВОДОРΟΣЛЕЙ**

(Представлено академиком АН БССР Я. М. Паушкиным)

Изучение лигнина низкоорганизованных растений необходимо для понимания его филогенеза, роли и места в растительной ткани.

Наличие лигнина в папоротниках и плаунах не отрицается, однако строение и свойства его не изучены. Присутствие лигнина в хвощах не доказано, а возможность нахождения его в водорослях большинством ученых ставится под сомнение.

Нами были выделены лигнинные препараты (ЛМР) из папоротника (*Pteridium aquilinum*), плауна (*Licopodium clavatum*), хвоща топяного (*Equisetum limosum*) и водорослей (*Fucus vesiculosus*) по методике, существенно не отличающейся от общепринятой ⁽¹⁾. Так как лигнин хвоща топяного во влажном состоянии изменяется на воздухе, то все операции его выделения проводились в атмосфере азота. Лигнин водорослей исключительно лабилен в растворителях, обычно используемых для выделения и очистки изолированных препаратов. В связи с этим для очистки сырого препарата нами использовалась смесь дибутилового эфира с гексаном (100+5).

В таблице представлен элементарный состав, содержание метоксильных групп и фенольных гидроксильных групп в препаратах.

**Элементарный состав и содержание функциональных групп
в препаратах ЛМР папоротникообразных и водорослей***

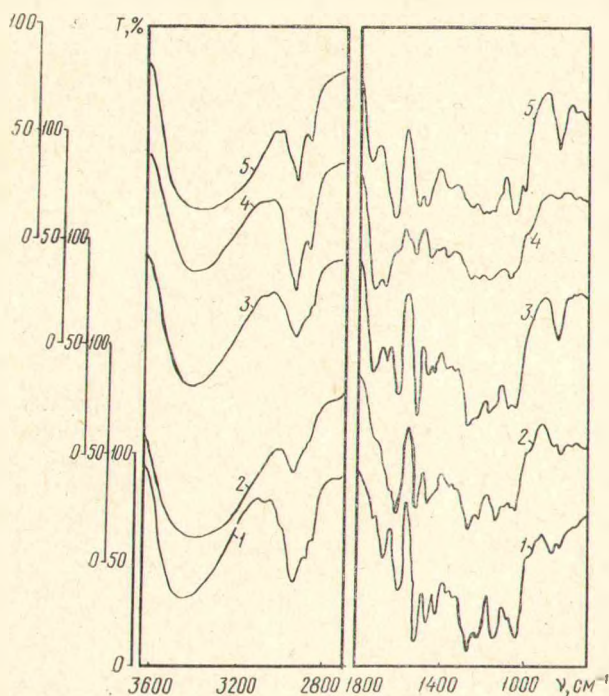
Наименование препарата	C, %	H, %	OCH ₃ , %	OH _{фен} , мг-экв/г
ЛМР папоротника	62,94	5,79	12,94	2,22
ЛМР плауна	61,99	5,95	7,24	3,93
ЛМР хвоща топяного	61,72	7,75	2,38	—
ЛМР водорослей	55,19	6,18	2,37	8,16

* Метоксильные группы определялись по Фибоку и Швапоху ⁽²⁾ в модификации Филипповика и Стефанека ⁽³⁾; фенольные гидроксилы — хемосорбционным методом в модификации А. А. Соколовой и Р. С. Ждановой ⁽⁴⁾.

ИК-спектры лигнинов приведены на рисунке. Для сравнения здесь же показан спектр ЛМР ели. Как видно из рисунка, спектры исследуемых препаратов близки спектру ЛМР ели, о чем свидетельствует наличие в спектрах тех же полос поглощения. Таким образом, ИК-спектры убедительно говорят в пользу лигниновой природы данных препаратов. В то же время ИК-спектры лигнинов низкоорганизованных растений обнаруживают определенные различия как между собой, так и со

спектром лигнина ели. Эти отличия в основном сводятся к различным распределениям интенсивностей полос поглощения и их незначительным сдвигам.

Как видно из рисунка, относительная интенсивность полосы валентных колебаний ν (O—H) гидроксильных групп (3400 см^{-1}) по сравнению с наиболее интенсивными полосами в интервале $1000\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ в спектрах препаратов ЛМР, выделенных из водорослей, папоротника и хвоща топяного, выше, чем в спектрах аналогичных препаратов — ели и плауна. Максимум полосы поглощения смещен в низкочастотную область относительно его положения в спектре ЛМР ели примерно на



ИК-спектры препаратов ЛМР: 1 — ели, 2 — папоротника, 3 — плауна, 4 — хвоща топяного, 5 — водорослей

проявляется. Отсутствие полосы 2840 см^{-1} в спектрах указанных препаратов свидетельствует о незначительном процентном содержании метоксильных групп в структурной единице данных лигнинов. Наибольшие различия в спектрах наблюдаются в области карбонильного поглощения. Так, в спектрах ЛМР водорослей, хвоща топяного и плауна имеются интенсивные полосы в интервале $1710\text{—}1730\text{ см}^{-1}$. Как известно, в указанной области находятся частоты валентных колебаний ν (C=O) β -карбонильных, карбоксильных и сложнэфирных групп (^{5, 7, 8}). Не имея возможности их дифференцировать, можно лишь утверждать, что суммарное процентное содержание этих групп в данных препаратах значительно выше, чем в препарате ЛМР ели (в расчете на структурную единицу).

В спектрах препаратов ЛМР водорослей и плауна имеется одна интенсивная полоса 835 см^{-1} , а в спектре ЛМР папоротника в этой области обнаруживаются две полосы около 830 и 865 см^{-1} , причем интенсивность полосы 865 меньше интенсивности полосы 830 см^{-1} . В спектре ЛМР ели также наблюдаются две полосы при 825 и 865 см^{-1} , однако интенсивность полосы 865 см^{-1} больше интенсивности полосы 825 см^{-1} . Как известно, поглощение в этой области обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями δ (CH) ароматических ядер различной степени замещения (⁵). Изменение характера поглощения в этой обла-

сти указывает на то, что препараты ЛМР из водорослей, хвоща топяного, плауна, папоротника и ели имеют различное соотношение фенольных и гваяциловых ядер и, возможно, отличаются характером связей между отдельными структурными единицами. Отсутствие полосы 865 см^{-1} или ее меньшая интенсивность по сравнению с полосой 830 см^{-1} в спектрах препаратов лигнина низкоорганизованных растений указывают на то, что данные лигнины содержат значительное количество *p*-оксифенильных группировок.

Изложенные выше соображения о некоторых особенностях строения лигнина папоротникообразных и водорослей, сделанные на основании анализа ИК-спектров, согласуются с данными функционального состава, определенного для тех же препаратов (таблица).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 21.X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Björkman, Svensk papperstidn., **59**, 477, 1956; **60**, 158, 243, 285, 329, 1957.
² F. Vieböck, A. Schwappach, Ber., **63B**, 2818, 1930. ³ L. Filipovik, Z. Stefanek, Croat. chem. acta, **30**, 149, 1958. ⁴ А. А. Соколова, Р. С. Жданова, в кн. «Современные методы исследования в химии лигнина», Архангельск, 1970. ⁵ H. L. Hergert, J. Organ. Chem., **25**, № 3, 405, 1960. ⁶ Л. П. Гольман, В. М. Резников, Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции по химии лигнина, Рига, 1971.
⁷ K. H. Ekman, J. J. Lindberg, Papperi ja Puu, **42**, № 1, 21, 1960. ⁸ Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Фикельштейн, Изв. вузов, Лесной журнал, № 1, 131, 1968.