

У. М. РЭЗНИКАЎ, Н. Ф. САРОКІНА

## АБ ДЫЯКСАНЛІГНІНЕ, ВЫДЗЕЛЕНАМ У АТМАСФЕРЫ АЗОТУ З СФАГНАВАГА МХУ

Вывучэнне лігніну розных раслінных груп мае вялікае значэнне не толькі для разумення структуры лігніну, але і яго ролі ва ўтварэнні цвёрдых гаручых выкапняў. У гэтых адносінах цікавымі з'яўляюцца сфагнавыя мхі — важнейшыя сярод раслін-торфаўтваральнікаў.

Нядаўна намі быў выдзелен лігнін з сфагнавага мху метадам вібра-размолу ў талуоле з наступнай экстракцыяй водным дыяксанам, так званы прэпарат MWL [2]. Хаця выхад лігніну склаў толькі 0,3—0,5%, лічачы на сухі мох, можна лічыць адназначна даказаным, што мхі змяшчаюць лігнін.

Каб вызначыць колькасць у сфагновым імху праталігніну, з апошняга былі атрыманы дыяксанлігнін і негідралізуемы астатак з выходам 4,4 і 11,8% адпаведна. Пры супастаўленні элементарнага саставу трох прэпаратаў і колькасці метаксільных груп разлічана, што сфагнавы мох змяшчае да 6,5% лігніну.

Адначасова было паказана, што ў негідралізуемым астатку колькасць лігніну не перавышае 40%, а дыяксанлігнін з'яўляецца сапраўдным прэпаратам лігніну, але істотна адрозніваецца ад MWL як структура, так і па хімічнаму саставу [2]. У сувязі з гэтым былі ажыццёўлены даследаванні з мэтай атрымання прэпарата лігніну, блізкага па саставу і будове да MWL, але менш працаёмкага па выдзяленню і атрымліванамага з большым выходам.

У асноў распрацаванай метадыкі была пакладзена работа Пепера, Баульса і Адлера [3], якія прапанавалі выдзяляць з драўніны лігнін кароткачасовым награваннем драўнянай мукі з водным дыяксанам, які змяшчае 0,2 н. хлорыстага вадароду ў атмасферы азоту.

Разановіч, Ян і Горынг [4] паказалі, што атрыманы ў гэтых умовах прэпарат, названы ДЛА, па фізічных уласцівасцях і хімічнаму саставу блізкі да прэпарата MWL.

Такім чынам, можна спадзявацца, што будзе атрыман дастаткова даступны прэпарат, малазменены ў параўнанні з праталігнінам і таму прыгодны для выкарыстання ў якасці зыходнага матэрыялу пры вывучэнні будовы і ўласцівасцей лігніну сфагнавых імхоў.

Выдзяленне прэпарата ДЛА. 15—20 г мукі сфагнавага мху, папярэдне праэкстрагаванай эфірам і спірта-бензолнай сумессю, змяшчалі ў чатырохгорлую колбу, забяспечаную адваротным халадзільнікам, кропельнай лейкай, азотным барбацёрам і прыстасаваннем для ладачы дыяксанавага раствору ў выпарны вузел устаноўкі.

Сістэма вакуулавалася, а затым запаўнялася азотам. З кропельнай лейкі з невялікай скорасцю ў колбу падаваліся 300 мл экстрагенту (дыяксан : вада 9 : 1), які змяшчаў 0,1 н. хлорыстага вадароду.

Рэакцыйная сумесь награвалася на кіпячай вадзяной бані на працягу 30 мін і пасля награвання ахалоджвалася ледзяной вадой. Дыякса-

навы раствор перасмоктваўся ў колбу для вакуумнай адгонкі, дзе ўпарваўся да аб'ёму 40—50 мл у вакууме ў струмені азоту пры астаткавым ціску 5—10 мм рт. сл. і тэмпературы 30—40 °С. Затым упараны раствор перадаваўся азотам у дыстыляваную ваду, папярэдне ахалоджаную лёдам. Пры энергічным устрэсванні выпадаў светла-шэры аморфны асадак, які адфільтроўваўся, паслядоўна на фільтры прамываўся этылавым

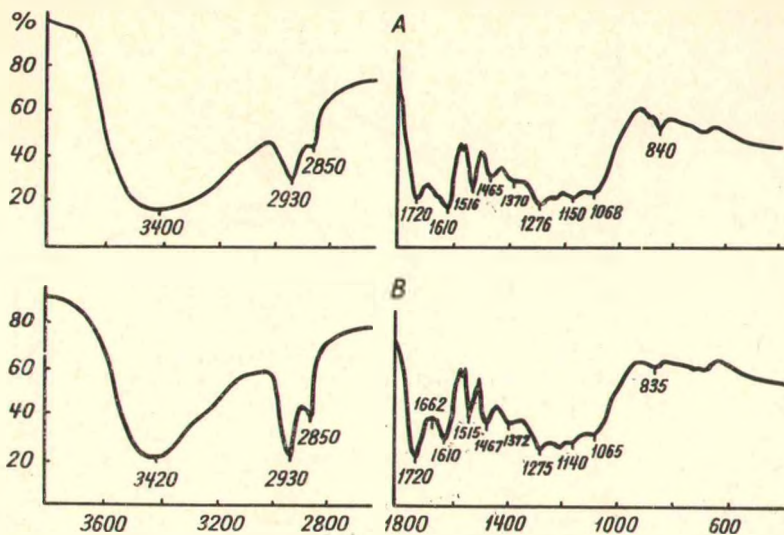


Рис. 1. Інфрачырвоныя спектры прэпаратаў лігніну сфагнаванага мху: спектр А — ДЛА, спектр В — MWL

і петралейным эфірам і тут жа высушваўся ў струмені азоту. Для ачыткі прэпарат раствараўся ў сумесі дыхлорэтану з этанолам (2 : 1) і выліваўся па кроплях у абсалютны этылавы эфір. Выпаўшы асадак хутка адфільтроўваўся і высушваўся ў атмасферы азоту над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і парафінавай стружкай.

Выхад лігніну складаў 1,25%, лічачы на абсалютна сухі мох, ці каля 20%, лічачы на лігнін імху.

Фізічныя ўласцівасці прэпарата ДЛА. ДЛА ўяўляе сабой аморфны парашок светла-карычневага колеру, добра растварымы ў водным дьяксане, водным ацэтане, сумесі дыхлорэтану з этанолам (2 : 1) і разбаўленым раствору едкага натру.

У інфрачырвоным спектры прэпарата, прыведзеным на рис. 1 (спектр А), ёсць моцныя палосы, характэрныя для бензолнага ядра 1610—1515 см<sup>-1</sup>. Не аналізуючы ў дэталях ІЧ-спектр ДЛА, трэба адзначыць, што ён змяшчае ўсе палосы, якія знаходзяцца ў ІЧ-спектры MWL (спектр В).

Ва УФ-спектры прэпарата, прыведзеным на рис. 2, ёсць максімум паглынання пры 2740 Å, тыпічны для MWL сфагнавага мху [2].

На рис. 3 паказана павелічэнне інтэнсіўнасці паглынання прэпаратаў ДЛА і дьяксанлігніну ў параўнанні з інтэнсіўнасцю паглынання MWL, прынятай за адзінку. З рысунка відаць, што ў дьяпазоне даў-

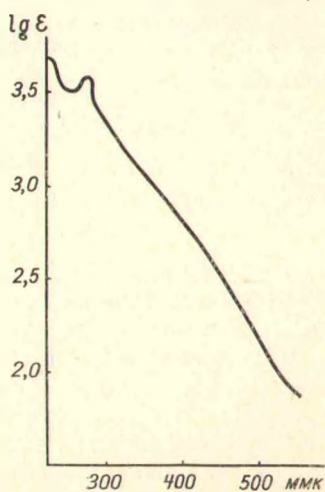
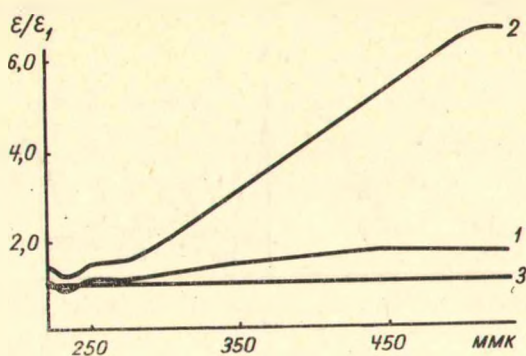


Рис. 2. Ультрафіялетавы спектр ДЛА мху

жынь хваль ад 250 да 520 ммк ДЛА паглынае крыху больш інтэнсіўна, чым MWL, прычым максімальнае ўзрастанне інтэнсіўнасці дасягаецца пры 420 ммк і перавышае інтэнсіўнасць паглынання MWL у 1,5—1,8 раза. Інтэнсіўнасць паглынання дыяксанлігніну пачынае рэзка ўзрастаць ад 280 ммк і пры 500 ммк перавышае паглынання MWL у 6,5 раза.



Рыс. 3. Змяненне інтэнсіўнасці паглынання прэпаратаў дыяксанлігніну сфагнавага мху ў параўнанні з інтэнсіўнасцю паглынання MWL імху:

1 — ДЛА, 2 — дыяксанлігнін, 3 — MWL

Такім чынам, аналіз змянення інтэнсіўнасці паглынання прэпаратаў сведчыць аб тым, што дыяксанлігнін у параўнанні з MWL зменены ў значна большай ступені, чым ДЛА.

Аб тым жа гавораць даныя шчолачнага нітрабензолнага акіслення MWL, ДЛА і дыяксанлігніну, прыведзеныя ў табл. 1.

Табліца 1

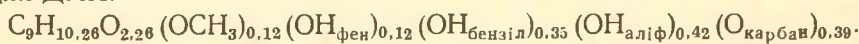
Результаты нітрабензолнага акіслення прэпаратаў лігніну сфагнавага мху, %

Прэпарат	Выхад <i>n</i> -оксі-бензальдэгіду	Выхад ваніліну	Выхад <i>n</i> -оксі-бензойнай кіслаты	Выхад ванілінавай кіслаты	Усяго альдэгідаў і кіслот
MWL	2,21	0,82	0,75	0,5	4,28
ДЛА	1,82	0,32	0,69	0,51	3,34
Дыяксанлігнін	0,52	0,2	0,90	0,29	1,91

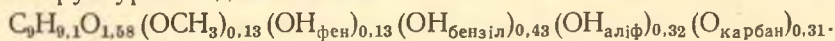
З даных табліцы відаць, што чым больш жорсткія ўмовы выдзялення прэпарата, тым ніжэй выхад прадуктаў шчолачнага нітрабензолнага акіслення. У параўнанні з MWL сумарны выхад кіслот і альдэгідаў у ДЛА зменшыўся прыкладна на 20%, а ў дыяксанлігніне больш чым у два разы.

Хімічны састаў прэпарата ДЛА. У табл. 2 прыведзены элементарны састаў і колькасць функцыянальных груп ДЛА ў параўнанні з MWL і дыяксанлігнінам.

Па даных элементарнага аналізу і колькасці функцыянальных груп разлічана паўэмпірычная формула фенілпрапаенавай структурнай адзінкі для ДЛА:



Для супастаўлення прадстаўлена паўэмпірычная формула фенілпрапаенавай структурнай адзінкі MWL:





Табліца 2

Элементарны састаў і колькасць функцыянальных груп у прэпаратах лігніну сфагнавага мху, %\*

Прэпарат	С	Н	О	—OCH <sub>3</sub>	Фенольныя гідракіслы	Агульныя гідракіслы	Бензілавыя спіртавыя групы свабодн. і этэрф.	Карбаніль- ныя групы
MWL	65,94	6,32	27,74	2,33	1,31	8,89	4,36	5,21
ДЛА	60,90	6,27	32,83	2,21	1,18	8,48	3,30	6,14
Дьяксанлігнін	65,18	6,41	28,41	2,74	1,41	6,75	2,25	6,54

\* Метакіслыя групы — па Фібеку і Швапаху [6] у мадыфікацыі Філіповіка і Стэфанека [7], агульныя гідракіслыя групы — па Верлею і Бельзінгу [8], фенольныя гідракіслы — Дε-метадам [9], бензілавыя спіртавыя групы, агульныя і этэрафіцыраваныя — па Адлеру і Гірэру [10] у мадыфікацыі Экмана [11], карбанільныя групы — боргідродным метадам [5].

Як відаць з табл. 2 і супастаўлення паўэмпірычных формул, ДЛА па функцыянальнаму саставу блізка да MWL, у той час як дьяксанлігнін рэзка адрозніваецца. Да таго ж трэба адзначыць, што найбольш лабільныя *n*-оксібензілавыя спіртавыя групы ў дьяксанлігніне не выяўлены, а ў ДЛА іх засталася 60% ад колькасці ў MWL. У той жа час ДЛА істотна адрозніваецца ад MWL і дьяксанлігніну па колькасці вугляроду. Гэта тлумачыцца тым, што ў ДЛА змяшчаецца больш 10% вугляводаў.

Храматграфіяй на паперы было ўстаноўлена, што полісахарыды ДЛА змяшчаюць 32,8% глюкозы, 31,2% галактозы, 17,0% манозы, 10,4% кісלוзы і 8,6% арабінозы.

Такім чынам, даныя хімічнага аналізу, УФ- і ІЧ-спектры, рэзультаты шчолачнага нітрабензолнага акіслення і аналіз вугляводнага саставу гавораць аб тым, што ў адрозненне ад дьяксанлігніну ДЛА блізка да MWL імху.

Падобна апошняму, яго трэба разглядаць як складаны лігнавугляводны комплекс, які захаваў усе важнейшыя дэталі саставу і структуры праталігніну сфагнавых імхоў.

### Высавы

1. Распрацаван метада выдзялення лігніну з сфагнавага мху, так званнага прэпарата ДЛА, які атрымліваецца кароткатэрміновым награваннем у атмасферы азоту мхі з водным дьяксанам, які змяшчае 0,1 н. хлорыстага вадароду.

2. Даследаван элементарны і функцыянальны састаў, вывучаны УФ- і ІЧ-спектры і праведзена шчолачнае нітрабензолнае акісленне прэпарата ДЛА.

3. Устаноўлена, што ДЛА уяўляе сабой лігнавугляводны комплекс, блізка да MWL сфагнавых імхоў, і таму можа быць паспяхова выкарыстан для вывучэння будовы і ўласцівасцей праталігніну апошніх.

### Літаратура

1. Екман К. Soc. Sci. Jarum Fennica Commentationes physico-mathemat., 23, 1, 1958.
2. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. О лигнине сфагнового мха. Тезисы Всеобщего совещания по вопросам исследования и использования лигнина. Рига, 1966.
3. Перрег J. M., Baylis P. T., Adler E. Canad. J. Chem., 37, 1241, 1959.

4. Rezanowick A., Yean W. Q. and Goring D. A. Svensk Papperstidn., **66**, 5, 141, 1963.
5. Gierer J., Soderberg S. Acta Chem. Scand., **13**, 127, 1959.
6. Viebok F., Schwappach A. Ber., **63**, 2818, 1930.
7. Filipovik L., Stefanak Z. Croatika Ch. Acta Ch., **30**, 149, 1958.
8. Verley A., Bolsing F. Ber., **34**, 3354, 1901.
9. Aulin-Erdtmann J. Svensk Papperstidn., **55**, 745, 1952; **56**, 91, 1953.
10. Adler E., Gierer J. Acta Chem. Scand., **9**, 84, 1955.

*Институт торфа  
АН БССР*

*Поступило в редакцию  
7.11 1967*