

УДК 547.992.3:582.394

В. М. Резников, М. Ф. Михасёва

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИГНИН НИЗКООРГАНИЗОВАННЫХ РАСТЕНИЙ

II. ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА ПАПОРОТНИКА¹

Настоящий цикл исследований предполагает изучение изменений химического состава лигнина в филогенетическом ряду низших растительных групп.

Исследование лигнина низкоорганизованных растений представляет интерес в связи с общей проблемой филогенеза лигнина и выявлением его роли и места в развитии растительных организмов. Изучение степени и характера одревеснения папоротникообразных как углеобразователей может дать также информацию, полезную для разработки проблемы генезиса твердых топлив.

До настоящего времени нет единой точки зрения о том, на какой ступени эволюции растительного мира появился лигнин и какова его физиологическая роль в живом растительном организме, но обычно большую часть приписываемых лигнину функций связывают с наземным образом жизни растений. В соответствии с этим сложилось представление о лигнине как о компоненте только сосудистых наземных растений. Основным аргументом в пользу подобного мнения служит то, что различные ткани водорослей, мхов и других низкоорганизованных растений не дают цветных качественных реакций на лигнин, а негидролизуемый остаток существенно отличается от негидролизуемого остатка, полученного из древесных растений [2—4]. Эта точка зрения в настоящее время не может считаться достаточно убедительной, так как исследования последних лет говорят о том, что и в несосудистых растениях содержится лигнин. В частности, Фрейденбергом [5, 6] была предложена полуэмпирическая формула лигнина сфагнового мха. Резниковым с сотрудниками [1, 7] из *Sphagnum medium* выделен и подробно исследован препарат ЛМР. Установлено, что мох содержит более 6,5% лигнина, причем, эти результаты подтверждены экспериментом других исследователей [8]. Показано, что, как и предполагал Фрейденберг, лигнин мха построен из *n*-оксифенильных структурных звеньев и степень его законденсированности выше, чем у лигнина хвойной и лиственной древесины [7—9].

Выделение ванилина из продуктов нитробензольного окисления [10] и некоторые другие данные [11] свидетельствуют о присутствии лигнина в водорослях.

Присутствие лигнина в растительных организмах на более высокой ступени эволюции (в плаунах и папоротниках) не ставится под сомнение; наличие лигнина в хвощах оценивается как «исчезающее малое» [3, 4]. Однако химический состав и строение лигнинов папоротникообразных не изучены. Больше всего сведений имеется о лигнине папоротников, но и они весьма ограничены.

Из жилок листьев папоротника *Pteris aquilina* обработкой тиогликолевой кислотой Холмберг [12] выделил лигнотиогликолевые кислоты с

¹ Сообщение I см. [1].

содержанием углерода 66,44%, водорода 5,47%, ОСН₃-групп 14,08% в пересчете на чистый лигнин. Гиббертом [13] после мягкого окисления растительной ткани папоротника орляка найдено ванилина 20,5% по отношению к лигнину Класона, выход которого составил 28,1%. Манской [3] получен негидролизуемый остаток *Cystopteris fragilis* в количестве 13%, в продуктах его нитробензольного окисления обнаружено ванилина 4,8% в расчете на лигнин. Из стебля древовидного тропического папоротника *Dicksonia antarctica*, близкого по своему виду к папоротникам каменноугольного периода, Венер [14] изолировала лигнин Вильштеттера в количестве 55,14%. При исследовании элементного и функционального составов препарата получены следующие данные: С — 60,58%; Н — 3,58%; ОСН₃ — 1,01%; ОН_{Фен} — 14,47%; СООН-группы — 9,54%. ИК-спектр лигнина Бьёркмана, выделенного из *Alsophila mer-tensima*, обнаруживает, в основном, те же полосы поглощения, что и лигнин ели [15].

Нами выделены лигнинные препараты из папоротника орляка, плауна булавовидного, хвоща топяного, фукусовых водорослей.

Стебли всех растений высушивали на воздухе, измельчали, затем экстрагировали эфиром и спиртобензолом, после чего использовали для дальнейших исследований.

Из папоротника *Pteridium aquilinum* выделен лигнин Комарова и лигнин Бьёркмана (препарат ЛМР). Выход препаратов в пересчете на органическую массу составил соответственно 32,3 и 1,9%.

Методика выделения препарата ЛМР несущественно отличается от методики Бьёркмана. Размол на эксцентриковой вибрмельнице с амплитудой колебаний 4 мм длился 15 ч. Лигнин извлекали 85%-ным водным раствором ацетона, экстракт упаривали в вакууме в токе азота, остаток растворяли в уксусной кислоте и высаживали в воду. От кислоты лигнин отмывали центрифугированием. Так как осадок при высушивании темнеет, то его растворяли в дихлорэтан-этанолем влажным, сразу же после декантации воды. Раствор выливали в абсолютный эфир, лигнин отделяли фильтрацией, промывали этиловым и петролейным эфиром и подсушивали на фильтре в токе азота. После такого предварительного подсушивания препарат не темнеет при высушивании до постоянного веса.

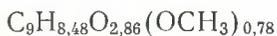
По внешнему виду лигнин представляет собой светлый порошок песочного цвета, растворимый в тех же растворителях, что и лигнин ели.

Выделенный препарат папоротника практически не содержит углеводов. При анализе обнаружены только следы ксилозы.

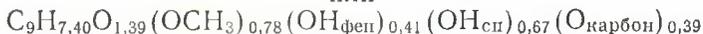
При элементном анализе и анализе на содержание функциональных групп получены следующие данные: С — 62,94%; Н — 5,97%; ОСН₃ — 12,97%; ОН_{общ} — 9,9%; ОН_{Фен} — 3,77%; С=О_{карбон} — 5,91%; СООН-группы — 1,75%.

Метоксильные группы определяли по Фибоку и Шваппаху в модификации Филипповика и Стефанека, карбонильные — методом оксимирования [16], карбоксильные и фенольные — хемосорбционным методом в модификации Соколовой и Ждановой [17], общие гидроксилы — по Верлею и Бельзингу.

На основании полученных данных рассчитана эмпирическая и полуэмпирическая формула фенолпропановой структурной единицы (МВ = 186,42):



или



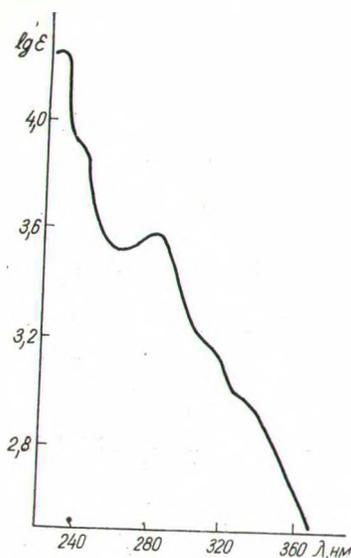


Рис. 1. УФ-спектр лигнина папоротника.

На рис. 1 представлен УФ-спектр препарата ЛМР папоротника. Первичная бензoidная полоса на спектральной кривой лигнина папоротника при 225 нм довольно интенсивна. Кроме того, наблюдается необычное для известных лигнинных препаратов поглощение около 240 нм. На плече кривой при 300—350 нм, характерной для лигнина хвойных, намечаются две полосы с максимумами 310 и 325 нм. Это подтверждает мнение [18] о сложном составе хромофорных группировок, поглощающих в этой области.

В ИК-спектре лигнина папоротника (рис. 2) наблюдается интенсивная и широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$ гидроксильных групп с максимумом при 3400 см^{-1} . Слабо проявляется полоса 2880 и 2860 см^{-1} , отсутствует полоса при 2840 см^{-1} , что согласуется с пониженным содержанием метоксильных групп. Наблюдается слабое проявление полос в области карбонильного поглощения, хотя химический анализ свидетельствует о более

высоком содержании карбонильных групп по сравнению с содержанием последних в лигнине древесных растений. В спектре исследуемого препарата полоса 830 см^{-1} интенсивнее полосы 865 см^{-1} . У ели же наблюдается обратное явление. Как известно, эти полосы обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ связи ароматического кольца и соотносятся с колебаниями одного (860 см^{-1}) и двух (830 см^{-1}) смежных атомов водорода. Меньшая интенсивность полосы 865 см^{-1} по сравнению с полосой 830 см^{-1} в спектре лигнина папоротника указывает на то, что лигнин папоротника содержит значительное количество *p*-оксифенильных группировок. Эти данные согласуются с данными о содержании метоксильных групп.

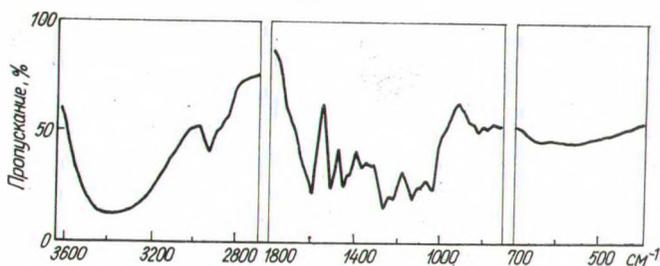


Рис. 2. ИК-спектр лигнина папоротника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. Лигнин сфагнового мха. — В кн.: Химия древесины, 1. Лигнин и его использование. Рига, 1968, с. 103.
2. Виноградов А. П., Бойченко Е. А. Состав клеточных оболочек современных ископаемых низших организмов. — ДАН СССР, 1943, т. 39, № 9, с. 398.
3. Манская С. М. Химический состав лигнина в различных растительных группах. — ДАН СССР, 1946, т. 54, № 7, с. 611.

4. *Kratzl K., Eibl I.* Über den chemischen und botanischen Nachweis der Verholzung zur Phylogeneese des Lignins. — Mitt. Österr. Ges. Holzforsch., 1951, **3**, S. 77.
5. *Freudenberg K., Harkin J.* Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. — Holzforschung, 1964, **18**, S. 166.
6. *Freudenberg K.* Lignin: Its Constitution and Formation from *p*-Hydroxycinnamyl Alcohols. — Science, 1965, **148**, p. 3670, 595.
7. *Резников В. М., Новицкий В. Ф.* Изучение строения лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции раствором металлического натрия в жидком аммиаке. — Химия природн. соед., 1975, № 1.
8. *Bland D. E., Logan A., Menshun M., Sternhell S.* The lignin of Sphagnum. — Phytochemistry, 1968, **7**, 8, 1373.
9. *Резников В. М., Новицкий В. Ф.* Восстановительное разложение металлическим натрием в жидком аммиаке 1-(4-оксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропандиола-1,3. — Химия природн. соед., 1975, № 1.
10. *Лебедев К. К., Черняева О. И., Ракутина М. А., Железнякова З. Н.* Экспериментальное изучение лигнификации водорослей, мхов, хвощей. — Сб. трудов ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 259.
11. *Ripa R., Borquez L. M.* Lignina en un Alga Feoficea. — Scientia (Chile), 1967, **34**, 133, 36.
12. *Holmberg B.* — Ing. Vetenskaps. Akad. Handl., 1934, 131, цит. по: Лебедев К. К. Начальные стадии филогенеза лигнина. — Сборник трудов ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 159.
13. *Greighton R. H., Gibbs R. D., Hibbert H.* Alkaline Nitrobenzen Oxidation of Plant Materials and Application to Taxonomic Classification. — J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1, 32.
14. *Венер И. М.* Лигнин древовидного тропического папоротника. — Изв. АН СССР, ОТН, 1947, № 7, с. 843.
15. *Кавамура И., Хигуши Т.* Сравнительное исследование методом ИК-спектроскопии лигнинов размолотой древесины различного таксономического происхождения. — В кн.: Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. М., 1969, с. 196.
16. *Богомолов Б. Д., Пальмова С. Б., Гельфанд Е. Д.* О карбонильных группах щелочных лигнинов. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной ж., 1968, № 2, с. 139.
17. *Соколова А. А., Жданова Р. С.* О хемосорбционном методе анализа кислых групп в лигнине хвойных. — В кн.: Современные методы исследования в химии лигнина. Архангельск, 1970, с. 69.
18. *Aulin-Erdtman G.* Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry. — Svensk papperstidn., 1952, **55**, 745.

Поступило 19/VII 1974 г.