

УДК 547.992.3:582.381.2

В. М. Резников, М. Ф. Михасёва

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИГНИН НИЗКООРГАНИЗОВАННЫХ РАСТЕНИЙ

III. ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА ПЛАУНА¹

Лигнин плаунов исследовали многие авторы, однако информации о его составе и свойствах получено мало.

Холмберг [1] выделил из *Lycopodium annotinum* лигнотиогликолевые кислоты. При их исследовании получены следующие данные в пересчете на чистый лигнин: С — 66,84%; Н — 5,66%; OCH_3 — 16,48%.

Манская и Кочнева [2] при исследовании *Lycopodium* sp. с помощью люминесцентной микроскопии наблюдали в стенках клетки яркое свечение светло-голубого цвета, что, по мнению авторов, свидетельствует о присутствии лигнина, так как растения, не содержащие лигнина, люминесцируют слабым желтым цветом, а одревесневшие — цветом от зелено-голубого до темно-голубого. Кроме того, был получен негидролизуемый остаток с выходом 10,8%, а из продуктов щелочного нитробензольного окисления лигнина выделен ванилин с выходом 4%.

Кратцль и Эйбл [3] получили негидролизуемый остаток *Lycopodium clavatum*, содержащий 8% метоксилов. В продуктах щелочного нитробензольного окисления исходного материала также был обнаружен ванилин. Авторы, помимо этого, отмечали, что при флороглюциновой пробе на срезах наблюдалась сильно одревесневшая, ярко окрашенная полоса ксилемы.

Товерс и Гиббс [4] при исследовании продуктов щелочного нитробензольного окисления *Lycopodium complanatum* установили наличие *n*-оксисбензальдегида и ванилина.

Фрейденберг [5] привел эмпирическую формулу лигнина *Lycopodium obscurum*, выделенного методом виброразмола с последующей обработкой 72%-ной H_2SO_4 : $\text{C}_9\text{H}_{7,37}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,49}(\text{OCH}_3)_{0,73}$.

Товерс и Маас [6], исследуя 21 вид плаунов, после щелочного гидролиза свежего растительного материала в спиртовом экстракте обнаружили и количественно определили следующие кислоты: феруловую (основной компонент), *n*-кумаровую, кофейную, ванилиновую и *n*-оксибензойную.

После окисления гидратом окиси меди продуктов щелочного гидролиза обнаружена сиреневая кислота у растений, относящихся к родам *Lycopodium*, *Diplazium*, и установлено ее отсутствие у родов *Huperzia* и *Lepidotis*. После этанолиза и окисления гидратом окиси меди в щелочной среде у *Selaginella* обнаружен сиреневый альдегид и ацетосингон. При этанолизе ряда других видов плаунов найдены соединения, характерные для голосемянных. По результатам окисления плаунов гидратом окиси меди авторы [7] пришли к заключению, что *Selaginella* содержит лигнин типа покрытосемянных, а у видов *Lycopodium*, *Phylloglossum* он имеет сходство с лигнином голосемянных.

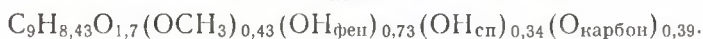
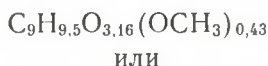
¹ Сообщение II см. в данном номере журнала.

Нами из плауна булавовидного (*Lycopodium clavatum*) выделен лигнин Класона в модификации Комарова и получен методом виброразмола лигнинный препарат (препарат ЛМР).

Выход препаратов в пересчете на органическую массу составил соответственно 23 и 3,8%. Изолировали препарат ЛМР плауна по методике выделения лигнина папоротника. Однако лигнин плауна более стабилен и при очистке не темнеет, даже при высушивании на воздухе. Очищенный препарат представляет собой светлый порошок песочного цвета, хорошо растворимый в тех же органических растворителях, что и лигнин ели. Содержание углеводов в препарате 1,79%.

При исследовании элементного и функционального состава лигнина плауна получены следующие данные: С — 61,99%; Н — 5,95%; ОСН₃-групп — 7,24%; ОН_{общ} — 10,4%; ОН_{фен} — 6,68%; СО — 6,0%; СООН-групп — 2,2%.

На основании полученных данных рассчитаны эмпирическая и полуэмпирическая формулы фенилпропановой структурной единицы (МВ = 181,39):



Если эмпирическую формулу представить по Фрейденбергу $\text{C}_9\text{H}_{7,18}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,16}(\text{OCH}_3)_{0,43}$, то содержание воды в ней будет превышать единицу, что противоречит граничным условиям, которые, согласно взглядам Фрейденберга, характеризуют вещества лигниновой природы. Это, очевидно, является следствием более высокой степени окисления лигнина низкоорганизованных растений, о чем свидетельствует повышенное содержание карбонильных и карбоксильных групп в лигнине плауна и еще более значительное содержание их в препарате ЛМР водорослей: 9,3% карбонильных и 8,38% карбоксильных.

Кривая поглощения в УФ-спектре лигнина плауна (рис. 1) отличается тем, что вторичная бензойная полоса довольно интенсивна ($\lg \epsilon = 3,7$) и имеет $\lambda_{\text{max}} = 285$ нм. Кроме того, наблюдается также интенсивная полоса ($\lg \epsilon = 3,66$) при 312 нм. Подобный спектр характерен для лигнина тростника [8] и лигнина богассы [9]. Поглощение при 315 нм в лигнине богассы Норд приписывает поглощению карбонильной группы, сопряженной с фенольным гидроксилем.

В ИК-спектре лигнина плауна (рис. 2) наблюдается интенсивная и широкая полоса 3430 см^{-1} валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$ спиртовых и фенольных гидроксилей, включенных в водородную связь. Полоса около 2850 см^{-1} , обусловленная валентными симметричными колебаниями $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ в метоксилах [10, 11], выражена очень слабо, что соответствует метоксильному числу лигнина плауна. В спектре исследуемого препарата выделяется интенсивная полоса при 1715 см^{-1} . Поглощение

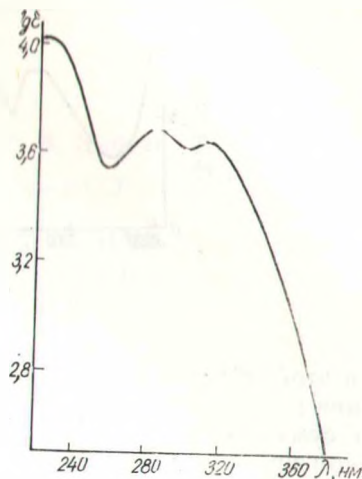


Рис. 1. УФ-спектр лигнина плауна.

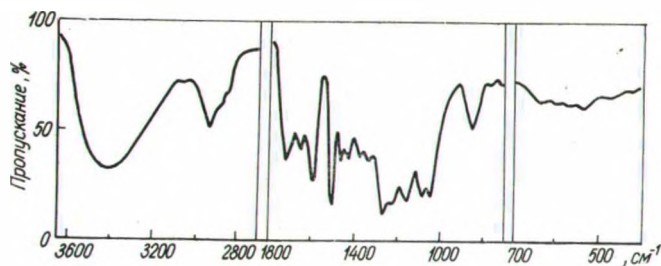


Рис. 2. ИК-спектр лигнина плауна.

в этой области приписывается валентным связям $\nu(\text{C}=\text{O})$ в β -положении к ароматическому ядру и карбоксильным группам. Это согласуется с суммарным содержанием карбонильных и кислотных групп в лигнинном препарате плауна.

В интервале $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ имеется только одна интенсивная полоса 835 см^{-1} , что свидетельствует о значительном содержании *p*-оксифенилпропановых структурных фрагментов в лигнине плауна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Holmberg B.* — *Ing. Vetenskaps. Akad. Handl.*, 1934, 131, цит. по: Лебедев К. К. Начальные стадии филогенеза лигнина. — Сб. трудов ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 159.
2. *Манская С. М., Кочнева М. Н.* Лигнины различных растительных групп. — ДАН СССР, 1948, т. 62, № 4, с. 505.
3. *Kratzl K., Eibl I.* Über den chemischen und botanischen Nachweis der Verholzung. Zur Phylognese des Lignins. — *Mitt. Osterr. Ges. Holzforsch.*, 1951, 3, 77.
4. *Towers G. H. N., Gibbs R. D.* Lignin chemistry and the taxonomy of higher plants. — *Nature*, 1953, 172, 25.
5. *Freudenberg K., Harkin J.* Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. — *Holzforschung*, 1964, 18, 166.
6. *Towers G. H. N., Maas W. S. G.* Phenolic acids and lignins in the lycopodiales. — *Phytochemistry*, 1965, 4, 1, 57.
7. *White E., Towers G. H. N.* Comparative biochemistry of the lycopods. — *Phytochemistry*, 1967, 6, 5, 663.
8. *Сдыков Т. С., Шорыгина Н. Н.* Исследование биосинтетических лигнинов. — *Химия природн. соед.*, 1971, 4, 491.
9. *Stevens G., Nord F.* Investigation on lignin and lignification. XI. Structural studies on bogasse native lignin. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 305.
10. *Hergert H. L.* Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds. — *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, 3, 405.
11. *Гольман Л. П., Резников В. М.* Поглощение метоксильных групп в ИК-спектрах лигнина. — В кн.: *Химия и использование лигнина*. Рига, 1974, с. 140.

Поступило 19/VII 1974 г.