

УДК 547.992

В. М. Резников, М. Ф. Михасева

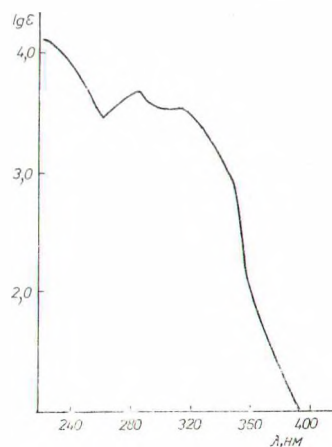
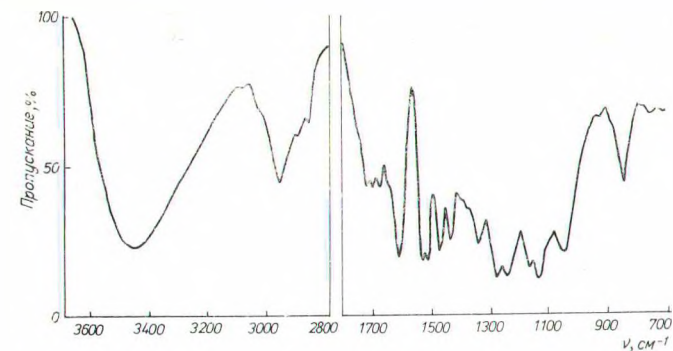
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА *URTICA URENS*

При обсуждении филогении лигнина обнаруживается недостаток информации о лигнинах травянистых растений, особенно двудольных. В лигнинах однодольных травянистых растений при нитробензольном окислении наряду с ванилином и сиреневым альдегидом в больших количествах (до 6,7% от лигнина Класона) образуется *n*-оксибензальдегид. Некоторое время считали, что образование *n*-оксибензальдегида при окислении *n*-оксифенильных структур, входящих в состав лигнина однодольных, является филогенетической особенностью растений этого класса. Позднее [1] было установлено, что среди однодольных только растения семейства *Graminaceae* при нитробензольном окислении дают высокие выходы *n*-оксибензальдегида. Поскольку кетонов Гибберта *n*-оксифенилпропанового типа из лигнина трав образуется не больше, чем из лигнина древесных растений, а после обработки травянистых растений холодной щелочью в растворе находят *n*-кумаровую кислоту и выход *n*-оксибензальдегида значительно снижается, было сделано заключение, что при нитробензольном окислении однодольных растений *n*-оксибензальдегид образуется из *n*-кумаровой кислоты, связанной с макромолекулой лигнина сложными эфирными связями. Однако после щелочного гидролиза выход *n*-оксибензальдегида из травянистых растений все же превышает выход его из древесных растений, поэтому высказано предположение, что *n*-кумаровая кислота может быть связана с лигнином и простыми эфирными связями.

В лигнине двудольных травянистых растений до сих пор значительных количеств *n*-оксибензальдегида не было обнаружено. Однако результаты этой работы показывают, что лигнин некоторых травянистых двудольных также может содержать большое количество *n*-оксифенильных производных.

В качестве объекта исследования был избран представитель семейства крапивных крапива жгучая (*Urtica urens*). Растения собраны в конце периода вегетации. Тщательно очищенные от кожицы стебли измельчали и экстрагировали эфиром и спиртобензолом. Количество эфирорастворимых веществ составило 0,4%, растворимых в спиртобензоле 0,1%. Зольность исходного материала 8,9%, метоксильное число 4,9%. Выход сернокислотного лигнина по Комарову с вычетом белков и золы составил 21,5%. Зольность лигнина 1,15%, содержание азота 2%. Для исследования лигнина был выделен препарат методом виброразмола по методике Бьёркмана (препарат ЛМР). Выход препарата при длительности размола 8 ч составил 4%

Рис. 1. УФ-спектр лигнина *Urtica urens*.Рис. 2. ИК-спектр лигнина *Urtica urens*.

от исходного материала. Лигнин окрашен в слегка желтоватый цвет. Содержание углеводов составляет 8,53% (ксилоза — 7,83%, глюкоза — 0,45%, арабиноза — 0,13%, рамноза — 0,12%).

При исследовании элементного и функционального состава лигнина *Urtica urens* получены следующие данные: С — 61,46%; Н — 6,74%; ОСН<sub>3</sub>-групп — 18,15%; ОН<sub>Фен</sub> — 2,4%; ОН<sub>Общ</sub> — 7,9%; СО — 4,76%; СООН-групп — 0,34%. По этим данным рассчитаны эмпирическая и полуэмпирическая формулы фенилпропановой структурной единицы (ММ 198,13):



или



Нитробензольное окисление препарата ЛМР дало следующий выход альдегидов: ванилина — 14,6%; сиреневого альдегида — 15,50%; *n*-оксибензальдегида — 6,1%. Окисление осуществляли в кварцевой ампуле по методике [2].

УФ-спектры препарата ЛМР крапивы (рис. 1) снимали в водном растворе диоксана (9:1). Для лигнина крапивы характерно интенсивное поглощение с максимумом при λ=310 нм (lg ε=3,53). Вторичная бензойная полоса имеет максимум при 285 нм (lg ε=3,65). Подобные спектры поглощения имеют лигнины багассы [3], тростника [4] и некоторых других травянистых растений.

Так как после омыления лигнинов полоса при 315 нм в их спектрах исчезает, а в гидролизате находят *n*-кумаровую кислоту, эту полосу приписывают сопряженной системе *n*-кумаровой кислоты, связанной с лигнином сложной эфирной связью.

ИК-спектр лигнина крапивы (рис. 2) является типичным спектром поглощения гваяцил-сирингильных лигнинов. Одна интенсивная полоса в области 800—900 см<sup>-1</sup> указывает на значительное содержание в этом виде лигнина ароматических ядер с четырьмя атомами водорода, т. е. подтверждает наличие значительного количества *n*-оксифенильных структур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Higuchi T., Ito Y., Kawamura I. *p*-Hydroxyphenylpropane component of grass lignin and role of tyrosine-ammonia lyase in its formation. — *Phytochemistry*, 1967, vol. 6, p. 875—881.
2. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В. Микрометод определения продуктов нитробензольного окисления лигнина лиственной древесины. — *Химия древесины*, 1970, вып. 6, с. 115—119 (Рига).
3. Stevens G., Nord F. Investigation on lignin and lignification. XI. Structural studies on bagasse native lignin. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, p. 305—309.
4. Сдыков Т. С., Шорыгина Н. Н. Исследование биосинтетических лигнинов. — *Химия природн. соед.*, 1971, № 4, с. 491—498.

Поступило 21/XII 1976 г.