

**В. Ф. Новицкий, В. М. Резников**

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова  
Институт физико-органической химии АН БССР

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЛИГНИНА СФАГНОВОГО МХА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ**

Восстановительное расщепление лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке — один из важнейших методов изучения его структуры. Реакция расщепления послужила доказательством фенилпропановой структуры мономерного звена лигнина. Более того, благодаря ей получена полезная информация о строении пропановой цепи и оценен характер связей между структурными звеньями лигнина.

Обстоятельные и важные исследования структуры лигнина ряда растений с помощью этой реакции были выполнены Н. Н. Шорыгиной с сотрудниками [1—9].

Разложение сфагнового мха и препарата изолированного лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке было проведено по методике А. Ф. Семечкиной, Н. Н. Шорыгиной и Т. Я. Кефели [2—4], суть которой заключалась в следующем: навеска диоксанлигнина мха, выделенного кратковременным ацидолизом в атмосфере азота [11] (ДЛА), или сам мох помещали в реакционный сосуд с жидким аммиаком. К полученной смеси в 2—3 приема добавляли небольшими кусочками металлический натрий в количестве 75% от веса лигнина и 100% натрия от навески мха при разложении последнего. После обесцвечивания синего раствора и удаления аммиака в реакционный сосуд добавляли влажный эфир, а затем в токе азота — воду и разбавленную до кислотной реакции серную кислоту. Фенолы после нейтрализации бикарбонатом отделяли от кислот экстракцией эфиром. Выход фенолов составил для мха 0,89% от органического вещества абсолютно сухого мха и для лигнина — 9,9% от лигнина.

Изучение качественного состава мономерных фенолов — продуктов восстановительной деструкции лигнинов металлическим

натрием в жидком аммиаке, проводили главным образом методом хроматографии на бумаге [4, 6—9].

В продуктах разложения сфагнового мха этим методом ранее были обнаружены три мономерных фенола, причем один из них — 1-(4-оксифенил)пропан — лишь предположительно [10].

Для определения состава фенолов в настоящей работе также использовался метод хроматографии на бумаге.

Анализы выполняли параллельно на бумаге марок «Крабовая» и «Ленинградская М». В качестве свидетелей использовались соответствующие фенолы, синтезированные нами.

Проявление хроматограмм осуществляли органическим слоем смеси хлороформ — *n*-гексан — метанол — вода (7:5:2:1 по объему) нисходящим методом. Время проявления для «Крабовой» бумаги 4—5 ч, для «Ленинградской М» — 6—8 ч. Идентификацию фенолов проводили по  $R_f$  и окраске пятен, образовавшихся после обработки хроматограммы раствором диазотированного сульфаниламида.

Результаты анализа приведены на рис. 1 и в табл. 1.

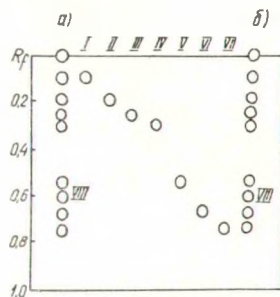


Рис. 1. Хроматограмма смеси фенолов, полученных из продуктов разложения: а — сфагнового мха и б — препарата ДЛА; I—VII — свидетели: *n*-оксibenзальдегид, ванилин, 1-(4-оксифенил)пропанол-3, 1-(4-оксифенил)пропанол-1, 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанол-1, 1-(4-оксифенил)пропан, 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропан.

Пятно VIII лимонно-желтого цвета не идентифицировано.

Таблица 1

Значения  $R_f$  фенолов, образующихся в результате разложения сфагнового мха и препарата ДЛА металлическим натрием в жидком аммиаке\*, при хроматографии на бумаге «Крабовая»

| Фенолы                              | Значения $R_f$ |               |              | Цвет пятен при обнаружении |
|-------------------------------------|----------------|---------------|--------------|----------------------------|
|                                     | свидетели      | сфагновый мох | препарат ДЛА |                            |
| <i>n</i> -Оксибензальдегид          | 0,10           | 0,10          | 0,10         | Бледно-оранжевый           |
| Ванилин                             | 0,18           | 0,17          | 0,17         | Розовато-оранжевый         |
| 1-(4-Оксифенил)пропанол-3           | 0,25           | 0,25          | 0,24         | Розовый                    |
| 1-(4-Оксифенил)пропанол-1           | 0,30           | 0,28          | 0,29         | Ярко-желтый                |
| 1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропанол-1 | 0,54           | 0,53          | 0,53         | Оранжевый                  |
| 1-(4-Оксифенил)пропан               | 0,68           | 0,67          | 0,67         | Желтовато-оранжевый        |
| 1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропан     | 0,77           | 0,76          | 0,77         | Светло-сиреневый           |

\* На бумаге «Ленинградская М» получены близкие значения  $R_f$ .

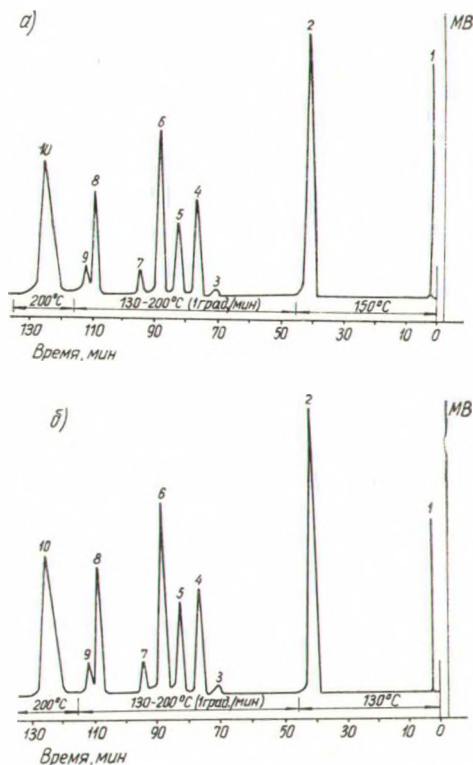


Рис. 2. Хроматограмма смеси метилированных фенолов, полученных из продуктов разложения: а) — сфагнового мха, б) — препарата ДЛА: 1 — этиловый спирт; 2 — 1-(4-метоксифенил)пропан; 3 и 7 — вещества не идентифицированы; 4 — 1-(4-метоксифенил)пропанол-1; 5 — *n*-метоксибензальдегид; 6 — 1-(3,4-диметоксифенил)пропан; 8 — 3,4-диметоксибензальдегид; 9 — 1-(3,4-диметоксифенил)пропанол-1; 10 — 1-(4-метоксифенил)пропанол-3.

лонка длиной 4 м заполнялась 2 м 8% ПЭГА на хромосорбе *W*+2 м 15% апиезона *L* на хромосорбе *W* (зернистость 60—80 меш). В качестве газа-носителя использовался азот. Колонка термостатировалась от 130 до 200°C (с интервалом нагрева 1°/мин).

На рис. 2 приведены хроматограммы метилированных продуктов разложения сфагнового мха и препарата ДЛА. Хромато-

Для получения более полной информации о строении лигнина необходимо определить не только качественный состав, но и количество мономерных продуктов его восстановительного разложения. Количественный анализ с помощью хроматографии на бумаге — трудоемкий процесс, и результаты его недостаточно точные. Поэтому целесообразно примененне газожидкостной хроматографии.

Поскольку для большей части фенолов, образующихся при разложении лигнина, температура кипения высокая, они предварительно переводились нами в метиловые эфиры. Для этого смесь продуктов разложения обрабатывалась в щелочной среде диметилсульфатом [12].

Разделение прометилованных продуктов проводилось на хроматографе марки ЛХМ-7А с использованием пламенно-ионизационного детектора и с программированием температуры. 4-миллиметровая хроматографическая ко-

граммы совершенно идентичны и содержат по девять пиков, исключая пик растворителя (пик 1). Из них семь пиков идентифицированы, природа пиков 3 и 7 пока не установлена.

Для идентификации веществ, обнаруженных на хроматограмме, были использованы данные хроматографии на бумаге, на основании которых синтезированы модельные эталонные вещества.

Таблица 2

Определение поправочных коэффициентов  $\alpha$  для эталонных веществ, используемых при ГЖХ смесей фенолов *p*-оксибензилпропанового ряда

| Компонент                        | Взятый вес, % | Определенный вес, % |      |      |                                 |                             |               | $\alpha$ |
|----------------------------------|---------------|---------------------|------|------|---------------------------------|-----------------------------|---------------|----------|
|                                  |               | 1                   | 2    | 3    | среднее арифметическое значение | средняя квадратичная ошибка |               |          |
|                                  |               |                     |      |      |                                 | абсолютная                  | относительная |          |
| 1-(4-Метоксифенил)пропан         | 26,3          | 26,6                | 26,2 | 25,9 | 26,2                            | $\pm 0,35$                  | 1,34          | 1,00     |
| 1-(4-Метоксифенил)пропанол-1     | 10,2          | 10,5                | 10,3 | 11,4 | 10,7                            | $\pm 0,62$                  | 5,88          | 0,95     |
| <i>p</i> -Метоксibenзальдегид    | 8,5           | 8,4                 | 8,1  | 8,4  | 8,3                             | $\pm 0,17$                  | 2,02          | 1,02     |
| 1-(3,4-Диметоксифенил)пропан     | 16,7          | 16,8                | 16,5 | 16,9 | 16,7                            | $\pm 0,67$                  | 4,01          | 1,00     |
| 3,4-Диметоксibenзальдегид        | 14,0          | 13,3                | 13,1 | 13,3 | 13,2                            | $\pm 0,39$                  | 2,95          | 1,06     |
| 1-(3,4-Диметоксифенил)пропанол-1 | 8,3           | 8,3                 | 9,7  | 8,9  | 9,0                             | $\pm 0,70$                  | 7,78          | 0,92     |
| 1-(4-Метоксифенил)пропанол-3     | 16,0          | 16,0                | 16,1 | 16,2 | 16,1                            | $\pm 0,11$                  | 0,89          | 0,99     |

Таблица 3

Содержание фенолов\* в фенольной фракции продуктов разложения сфагнового мха и препарата ДЛА металлическим натрием в жидком аммиаке, %

| Фенолы                              | Сфагновый мох | Препарат ДЛА |
|-------------------------------------|---------------|--------------|
| 1-(4-Оксифенил)пропан               | 26,4          | 25,1         |
| 1-(4-Оксифенил)пропанол-1           | 6,0           | 7,1          |
| <i>p</i> -Оксibenзальдегид          | 7,4           | 8,1          |
| 1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропан     | 20,8          | 20,9         |
| Ванилин                             | 12,6          | 12,8         |
| 1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропанол-1 | 2,4           | 2,2          |
| 1-(4-Оксифенил)пропанол-3           | 21,7          | 21,1         |
| Неидентифицированные вещества       | 2,7           | 2,7          |

\* Учтен выход эфиров при метилировании диметилсульфатом соответствующих фенолов.

Идентификация производилась по времени удерживания и подсадкой эталонов. Этим однозначно подтверждена достоверность идентификации состава фенольных продуктов разложения лигнина сфагнового мха, выполненная ранее методом хроматографии на бумаге.

Для количественного анализа смеси применен метод нормировки с использованием поправочных коэффициентов  $\alpha$ , которые были предварительно определены с помощью хроматографии модельной смеси метилированных фенолов [13] (табл. 2). В табл. 3 приведены результаты анализа смеси фенолов как средние арифметические данные трех определений.

### ВЫВОДЫ

Количественный анализ фенольной фракции продуктов разложения лигнина сфагнового мха металлическим натрием в жидком аммиаке позволяет сделать ряд важных выводов о структуре лигнина низкоорганизованных растений.

1. Подтверждено, что лигнин сфагнового мха состоит в основном из  $n$ -оксифенилпропановых структурных единиц.

2. Можно считать установленным, что  $\beta$ -арилалкильная эфирная связь занимает важное место в структуре лигнина.

3. Подтверждено, что диоксанлигнин, полученный кратковременным ацидолизом в атмосфере азота (препарат ДЛА), может служить хорошей моделью протолигнина при самых разнообразных исследованиях его свойств.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я. — ЖОХ, 1947, 17, 2058.
2. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я., Семечкина А. Ф. — ДАН СССР, 1949, 64, 689.
3. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я., Семечкина А. Ф. — ЖОХ, 1949, 19, 1558.
4. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я. — ЖОХ, 1950, 20, 1199.
5. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. — ЖОХ, 1953, 23, 1593.
6. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. — ЖОХ, 1958, 28, 3265.
7. Ниязов Х. Р., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 563.
8. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 715.
9. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 884.
10. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. — ЖПХ, 1968, 41, 176.
11. Резников В. М. и др. — ЖПХ, 1967, 6, 1397.
12. Общий практикум по органической химии. М., «Мир», 1965, 180.
13. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М., «Мир», 1970, 134.