

ИССЛЕДОВАНИЕ МВР БИОСИНТЕТИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ И ЛИГНИНА МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗМОЛА ЕЛИ И ТРОСТНИКА

А. Д. Алексеев, Т. Сдыков, Н. Н. Шорыгина, В. М. Резников

В предыдущей работе [1] были приведены результаты сравнительного исследования химического состава и ИК-спектров биосинтетических лигнинов, выделенных энзиматическим дегидрированием кониферилового и *n*-кумарового спиртов (ДГП-1 и ДГП-2) с лигнином механического размола (ЛМР) *Phragmatis communis* и ели.

В настоящем сообщении рассмотрены молекулярные веса (МВ) и полидисперсности указанных препаратов. Биосинтетические дегидрополимеры, имевшие большое значение в изучении природного лигнина, впервые были получены К. Фрейденбергом из различных предшественников. Однако они до сих пор почти не исследовались с позиций высокомолекулярной химии и не сравнивались с природным лигнином.

Молекулярно-весовое распределение (МВР) лигниновых препаратов находили по гель-хроматограммам при элюировании образцов через калиброванную по МВ колонку с сефадексом G-75.

Ранее [2] было показано, что при гель-фильтрации на сефадексе G-75 с диметилсульфоксидом в качестве элюента коэффициент распределения (K_{av}) фракций ЛМР ели связан с их МВ следующим выражением:

$$K_{av} = 2,9 - 0,65 \cdot \lg \bar{M}_w, \quad (1)$$

где $\bar{M}_w$ — средневесовой молекулярный вес.

Это же уравнение мы использовали для нахождения МВ фракций лигниновых препаратов, для чего гель-хроматограммы графически делили на ряд фракций, для которых определяли их весовые доли и коэффициенты распределения.

$$K_{av} = V_e - V_0 / V_t - V_0. \quad (2)$$

Здесь V_t , V_0 и V_e — соответственно полный объем тела, объем растворителя между гранулами геля и элюата до появления данной фракции плюс половина объема фракций, *мл*.

По уравнению (1) вычисляли МВ отдельных фракций и по общепринятой методике [3] строили кривые МВР.

Из рис 1, *а* видно, что ЛМР тростника обладает относительно широким унимодальным распределением по МВ, близким по характеру к распределению ЛМР ели (рис. 1, *б*), хотя и сдвинутым по сравнению с МВР последнего в сторону меньших МВ (максимум МВР лигнина ели соответствует 3000—4000, а лигнина тростника — 2000—3000).

Такая форма кривой МВР типична для деструктурированных полимеров, дающих в пределе равновесное распределение типа

$$\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 3 : 2 : 1.$$

ЛМР тростника не достиг еще этого распределения (он имеет МВР с $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 2,5 : 1,6 : 1$), возможно, вследствие недостаточного числа актов механодеструкции в процессе выделения.

В отличие от природных лигнинов кривые МВР биосинтетических лигнинов (рис. 2) обладают двумя максимумами (у ДГП-2 второй

максимум не выражен столь же четко, как первый). Мультимодальное распределение указывает на гетерофазный характер полимеризации. Мультимодальность возникает в результате сосуществования нескольких механизмов полимеризации [4]. Первый пик с МВ 1100÷1250 соответствует примерно семи фенилпропановым структурным единицам у обоих ДГП, а второй — 14 звеньям у ДГП и 26 у ДГП-2.

Невысокий МВ «дегидрополимеров» (таблица) свидетельствует о частом нарушении роста живых цепей и может быть обусловлен

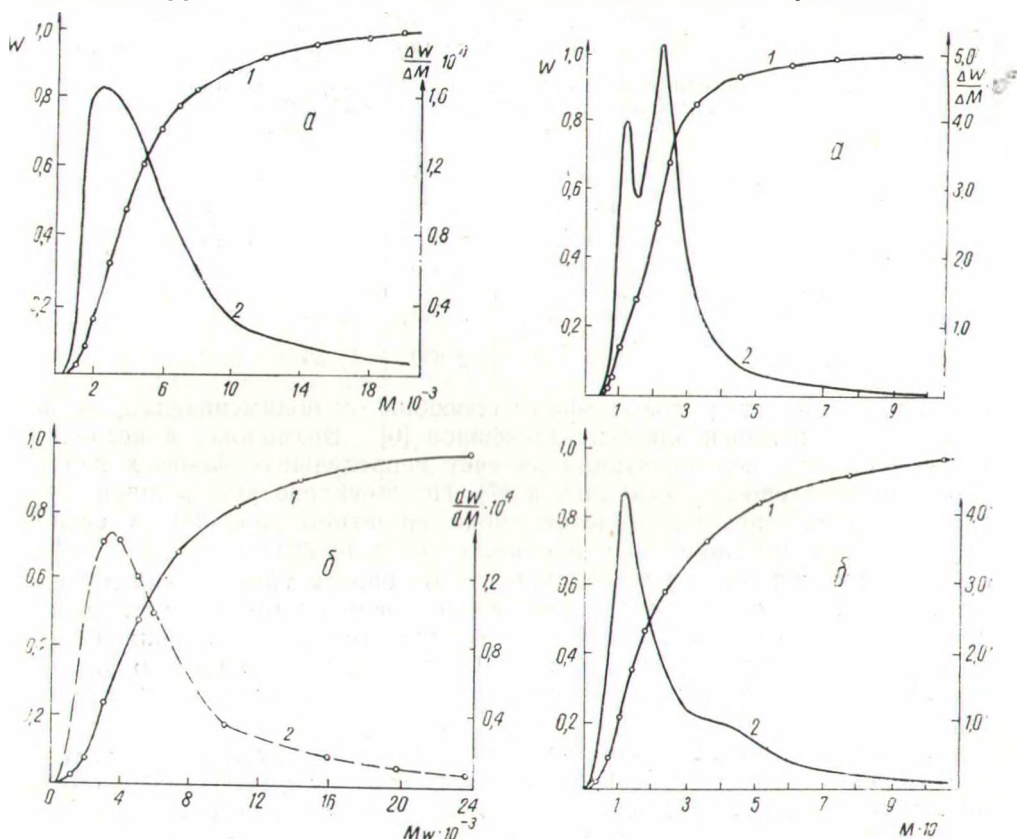


Рис. 1. Кривые МВР лигнина механического размола тростника (а) и ели (б).

Рис. 2. Кривые МВР-ДГП-1 (а) и ДГП-2 (б);

1 и 2—интегральная и дифференциальная кривые соотв.

1) низкой концентрацией мономеров в растворе (исходные спирты в процессе биосинтеза сильно разбавлялись: от 0,2 до 0,033%);

2) выпадением дегидрополимера в виде твердой фазы;

3) обрывом растущей цепи на примесях (на инициаторе, которого в процессе синтеза расходуется более половины от количества мономера). Избыточное количество перекиси водорода будет также причиной многократного иницирования (в том числе и твердофазного полимера), что в свою очередь должно привести к повышенному содержанию свободных радикалов в биосинтетических лигнинах.

Таким образом, при бифазной полимеризации [4] полная весовая функция распределения, если радикалы погибают при диспропорционировании, имеет два максимума, а при рекомбинации радикалов — три. Бимодальность МВР биосинтетических лигнинов могла бы свидетель-

ствовать о том, что реакции обрыва цепи при диспропорционировании радикалов доминируют над реакциями их рекомбинации. Однако образование молекул лигнина, по данным Фрейденберга, при биосинтезе *in vivo* значительно сложнее и включает несколько «принципов роста». Фрейденберг выдвинул эти принципы роста главным образом на основании изучения промежуточных веществ — олиголигнолов, выделенных из реакционной среды при неполном синтезе лигнина. Основным принцип роста — рекомбинация радикалов, возникающих при дегидрировании; вторым по значению является присоединение гидроксилсодержащих структур к хинонметидам. Такой процесс ведет к появлению разветвле-

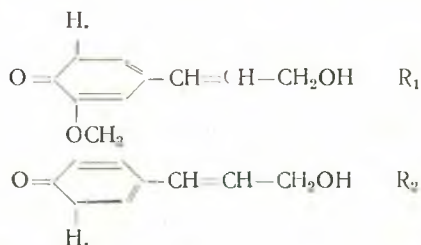
МВ и полидисперсность препаратов лигнина, найденные статистической обработкой кривых МВР

Препараты	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
ЛМР ели	7,050	4,120	1,71
ЛМР тростника	5,350	3,300	1,62
ДГП-1 (из кониферилового спирта)	2,280	1,730	1,32
ДГП-2 (из <i>n</i> -кумарового спирта)	2,930	1,550	1,88

ний в цепи. Бензилариловые эфиры способны к полимеризации и к образованию полибензилариловых эфиров [6]. Возможна в незначительной степени полимеризация за счет непредельных боковых цепей мономеров по способу стирольной [7]. По Фрейденбергу, наличие нескольких принципов роста делает полимер-лигнин уникальным среди других известных природных и синтетических полимеров.

Не отвергая мнения Фрейденберга по вопросу образования лигнина, мы считаем, однако, что в дальнейшем необходимо более глубокое сравнительное изучение природных и биосинтетических лигнинов методами высокомолекулярной химии. На данном этапе вопрос о различии МВР лигнинов механического размола и биосинтетических остается открытым.

При сравнении МВР синтезированных препаратов лигнина видно, что второй максимум у ДГП-2 сдвинут в сторону больших МВ (4000 против 2500 у ДГП-1). Поскольку условия получения препаратов были совершенно одинаковы, то это различие, вероятно, обусловлено природой исходного спирта. Действительно, если принять за основу радикальный механизм роста полимолекулы лигнина, предложенный для рассматриваемых условий Фрейденбергом [5], то очевидно, что *n*-кумаровый спирт при дегидрировании на пероксидазе имеет большие возможности для образования ароматических радикалов, чем конифериловый спирт за счет третьего положения ароматического ядра, не занятого метоксильной группой. Таким образом, из анализа МВР «дегидрополимеров» косвенно вытекает, что ароматические радикалы типа R_1 и R_2



играют существенную роль в росте полимера.

На большую разветвленность ДГП-2 по С—С-связям указывает и меньший выход эфирорастворимых фенолов (15% против 25% у ДГП-1) при расщеплении препаратов металлическим натрием в жидком аммиаке [1]. Данные по выходу ванилина (из ДГП-1) и *n*-оксибензальдегида (из ДГП-2) при окислении препаратов нитробензолом в щелочной среде также не противоречат этому выводу. Имея максимум на кривой распределения при 4000 и обладая $\bar{M}_w = 2930$, ДГП-2 при окислении нитробензолом дал 10,0% *n*-оксибензальдегида, в то время как выход ванилина из более низкомолекулярного ДГП-1 составил 13,7%. Это свидетельствует о большей конденсированности ДГП-2 и подтверждает ведущую роль ароматических радикалов типа R_1 и R_2 в реакциях роста цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика гель-хроматографирования. 0,1—0,2 мл 0,5%-ного раствора образца (ДГП-1, ДГП-2 и ЛМР ели и тростника) в диметилсульфоксиде элюировали ДМСО через колонку с сефадексом G-75 ($\varnothing$ 0,9 см и $H=45$ см) со скоростью 6÷8 мл/час при комнатной температуре (16÷20°). По ходу хроматографирования автоматическим коллектором ХККВ отбирали фракции $V \approx 1$ мл, концентрацию лигнина в которых измеряли спектрофотометрически при λ 280 нм.

Для расчета K_{av} в отдельном эксперименте определяли V_0 . Для этого через колонку пропускали раствор голубого декстрана в ДМСО, Dextran Blue представляет собой узкую фракцию полимера с молекулярным весом $\approx 2\,000\,000$ и полностью исключается всеми марками сефадексов. Положение максимума голубого декстрана относительно оси абсцисс принимали за V_0 . В нашем случае V_0 составляло 8 мл, V_i 30 мл, K_{av} рассчитывали по формуле (2) [8].

ВЫВОДЫ

1. Получены кривые МВР биосинтетических лигнинов и ЛМР ели и тростника и вычислены их молекулярные веса. Кривые МВР дегидрополимеров бимодальны в отличие от мономодальных кривых МВР природных лигнинов.

2. Анализ МВР показал, что процесс получения биосинтетических лигнинов сводится к гетерофазной суспензионной полимеризации, идущей по радикальному механизму, причем рост живых цепей осуществляется не по одному механизму.

3. Из сравнения МВР «дегидрополимеров», данных по расщеплению их натрием в жидком аммиаке и окислению щелочным нитробензолом следует, что ароматические радикалы типа R_1 и R_2 играют ведущую роль в реакциях роста цепи, приводя к увеличению средних МВ биосинтетических лигнинов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т. Сдыков, Н. Н. Шорыгина, А. Ф. Семечкина, В. Б. Лопатин. ХПС, 491 (1971). [2] А. Д. Алексеев В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов. В кн.: «Химия древесины», вып. 4, Рига 49 (1969). [3]. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Выровский и др. Определение молекулярных весов полимеров. М.—Л., 166 (1964). [4] С. Я. Френкель. Введение в статистическую теорию полимеризации, М.—Л., 202, 205 (1965). [5] K. Freudenberg. Science, 148, 3670, 505 (1965); Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen. Festschrift K. Mothes, Jend, 167 (1965). [6] K. Freudenberg. Naturwis-

sensch., 50, 476 (1963). [7] K. Freudenberg. Brennstoffchemie, 44, 328 (1963). [8] Sephadex — gel filtration in theory and practice — Farmacia, 31, 48 (1966).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
25.VI 1971 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.587

ОКСИБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ КОРЫ PINUS SIBIRICA

А. С. Громова, А. Н. Сырчина, Н. А. Тюкавкина

Из коры *Pinus sibirica* и *P. silvestris* ранее мы изолировали некоторые флавоноидные соединения [1].

Обработкой эфирного экстракта коры кедр насыщенный раствором бикарбоната натрия получили фракцию фенолокислот. Адсорбционной хроматографией на полиамидном сорбенте (элюент метанол—вода) фенолокислоты разделили на фракции оксисбензойных и оксикоричных кислот.

Во фракции оксисбензойных кислот методом тонкослойной хроматографии на полиамиде (метанол—вода, 80:20; метанол—хлороформ) и хроматографией на бумаге (2%-ная уксусная кислота; 0,1 н. HCl; изопропанол—аммиак—вода 10:1:1) предварительно идентифицировали *n*-оксисбензойную, протокатеховую и ванилиновую кислоты.

Результаты анализа метилированной фракции оксисбензойных кислот коры кедр методом ГЖХ подтвердили наличие в ней вышеперечисленных кислот. Относительные времена удерживания (ОВУ) метилированных кислот коры и метиловых эфиров стандартных образцов хорошо совпадают (время удерживания стандарта 10,8 мин.).

Метиловые эфиры кислот	ОВУ Из коры	Стандартный образец
<i>n</i> -Оксисбензойной	1,0	1,0
Протокатеховой	2,66	2,70
Ванилиновой	2,10	2,07

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель—азот, неподвижная фаза — силикон SE=30 на хромосорбе W, температура 180°.

ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Луцкий, А. С. Громова, Н. А. Тюкавкина. ХИС, 367 (1970).

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступило
11. VI 1971 г.

УДК 847.478

ОКСИКОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ PLANTAGO MAJOR И PL. LANCEOLATA

Н. П. Максютин

Мы исследовали листья *Plantago major* L. и *Pl. lanceolata* L. (подорожник большой и ланцетолистный) на содержание оксикоричных кислот. Двумерной хроматографией на бумаге [системы: 1) 2%-ная уксусная кислота, 2) БУВ, 4:1:2] очищенных от полисахаридов водных извлечений из листьев подорожника большого и ланцетолистного выделили в индивидуальном состоянии по две оксикоричные кислоты (I и II), общих для обоих видов.

Вещества I и II имеют одинаковые максимумы в УФ-спектрах ($\lambda_{\max}$ 275, 326 и 298 нм), обладают голубой флуоресценцией в УФ-свете и голубовато-зеленой в парах аммиака, дают положительные реакции с раствором хлорида окисного железа и аммиачного раствора нитрата серебра. При щелочном гидролизе 0,1 н. раствором

КОН (20 мин.) образуют кофейную и *D*-хинную кислоты. При двумерном хроматографировании вещество I имеет R_f 0,58 и 0,65 (системы I и 2) а вещество II—0,64 и 0,62 соотв.

Соединения I и II при хроматографическом сравнении оказались тождественными хлорогеновой и неохлорогеновой кислотам соотв. [1, 2]. Количество хлорогеновой и неохлорогеновой кислот значительно выше в листьях подорожника большого, чем в листьях подорожника ланцетолистного. Высокое содержание хлорогеновой и неохлорогеновой кислот в листьях подорожника большого по всей вероятности частично обуславливает его противовоспалительные и противосклеротические свойства [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Драник, А. П. Прокопенко. ХПС, 437 (1969). [2] А. К. Богаевский, Л. И. Драник, М. И. Борисов. ХПС, 755 (1970). [3] М. А. Ангарская, В. Е. Соколова. Бюлл. экспер. биологии и медицины, 4 (1962). [4] В. Е. Соколова. Раст. рес., 3, 350 (1968).

Киевский институт
усовершенствования врачей

Поступило
24. VI 1971 г.

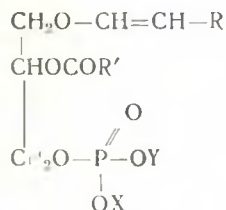
УДК 547.915.5

СИНТЕЗ ФОСФАТИДАЛЬЭТАНОЛАМИНА, КЕФАЛИН-ПЛАЗМАЛОГЕНА

Г. А. Серебренникова, А. В. Чебышев, И. Б. Второв,
Г. Н. Федорова, Р. П. Евстигнеева

До настоящего времени не был осуществлен синтез кефалин-плазмалогенов (I), являющихся основным видом природных альдегидогенных липидов [1]. Мы разработали принципиальные пути синтеза фосфорсодержащих плазмалогенов [2], что дает возможность получить отдельные классы данных соединений. Основная трудность в синтезе кефалин-плазмалогенов (I) связана с необходимостью применения специфичных N-защитных групп, которые должны удаляться в условиях, исключающих кислотный и щелочной гидролиз, а также каталитическое гидрирование. Реакция перетритилирования для удаления N-тритильной группы, проведенная с N-тритилалкиламином [3], показала, что она может применяться в синтезе кефалин-плазмалогенов.

В данном сообщении описано получение кефалин-плазмалогенов, причем принципиальную схему для этого осуществляли на рацемических соединениях со смесью цис- и транс-изомеров.



I. $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

III. $\text{X}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHT}_2$

II. $\text{X}=\text{Ag}$, $\text{Y}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

IV. $\text{X}=\text{Na}$, $\text{Y}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHT}_2$

$\text{R}=\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{R}'=\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.

Кефалин-плазмалоген (I) синтезировали по двум вариантам. Согласно одному из них Ag-соль 1-O-(гексадецен-1'-ил)-2-пальмитоил-глицерил-3-бензилфосфата (II) конденсировали с N-тритил-β-хлорэтиламинном [4] (кипячение в бензоле 6 час.) и после хроматографирования на кремневой кислоте получили 1-O-(гексадецен-1'-ил)-2-пальмитоил-глицерил-3-монобензил-(N-третиламиноэтил)-фосфат (III). Выход 68%, т. пл. 16—18°, R_f 0,26 (здесь и далее на закрепленном слое кремневой кислоты, петрол. эфир—эфир, 2:1). ИК-спектр (тонкий слой): 3290—3310 см^{-1} , 3030, 3060, 1740, 1655—1672 (дублет), 1595, 1460, 1375, 1270, 1160, 1020, 930, 900, 740, 705 см^{-1} .

Кроме того, III получили конденсацией 1-O-(гексадецен-1'-ил)-2-пальмитоил-3-йод-3-дезоксиглицерина с Ag-солью (N-третиламиноэтил)-бензилфосфата (т. пл. 190—192°) [4] (кипячение в бензоле, 6 час.) с выходом 58%.

Анионное дебензилирование III, осуществляемое кипячением с NaJ в уксусной (5 час.), дает Na-соль 1-O-(гексадецен-1'-ил)-2-пальмитоил-глицерил-3-O-(N-третила-