

УДК 541.64.547.992.3:543.422.25

## ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ ДИОКСАНЛИГНИНА ПШЕНИЦЫ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР НА ЯДРАХ $^1\text{H}$ И $^{13}\text{C}$ <sup>1</sup>

© 1998 г. Л. В. Каницкая\*, А. В. Рохин\*\*, Д. Ф. Кушнарев\*\*, Г. А. Калабин\*\*

\*Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1 \*

\*\*Иркутский государственный университет  
664001 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 24.07.97 г.

Принята в печать 08.09.97 г.

Методами спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследована структура макромолекулы диоксанлигнина, выделенного из соломы пшеницы. Установлено, что макромолекула состоит из звеньев Н ( $n$ -оксифенильных), G (гвайцильных), S (сирингильных), A + A' (структур типа акронилина и 6-ацетил-5-метокси-7-гидрокси-2,2-диметилхромана) в соотношении 0.38 : 1.00 : 1.28 : 0.21. Н-звенья присутствуют в изученном диоксанлигнине в виде  $n$ -кумаровых фрагментов, связанных с макромолекулой лигнина сложноэфирной связью (~13 на 100 ароматических колец). Количество простых арил-алкильных, арил-арильных эфирных и связей С–С сравнимо с таковыми для диоксанлигнинов из лиственных и хвойных пород древесины. Основной отличительной особенностью изученного диоксанлигнина от исследованных лигнинов различных пород древесины и травянистых растений является наличие в боковых цепях очень большого количества сложноэфирных связей (54 на 100 ароматических колец) и олефиновых фрагментов (75 на 100 ароматических колец).

Строение и свойства лигнинов травянистых растений в отличие от лигнинов древесины хвойных и лиственных пород плохо изучены. Данные по образованию, химическому составу и строению лигнинов травянистых растений обобщены в обзоре [1], включающем анализ более 90 источников (за 1980–1992 гг.). Показано, что травянистые растения содержат от 6 до 28% лигнина. По соотношению  $\text{OCH}_3/\text{C}_6-\text{C}_3$  ( $\text{C}_6-\text{C}_3$  – фенилпропановая структурная единица – ФПЕ) лигнины семейства злаковых ближе к лигнинам хвойных, а лигнины семейства мальвовых, липовых и малочайных – к лигнинам лиственных. Для ряда макромолекул лигнинов травянистых растений приведены полуэмпирические формулы с указанием содержания фенольных, спиртовых групп OH, карбоксильных и карбонильных групп, для некоторых лигнинов рассчитано количество простых арилалкильных и ариларильных связей [1].

Характерной особенностью лигнинов травянистых растений считается наличие 5–10% связанных эфирной связью фенолокислот (ФК) –  $n$ -кумаровой и феруловой [1]. В работе [2] для лигнина соломы пшеницы методами щелочного гидролиза, ацидоза с последующим метилированием низкомолекулярных продуктов  $\text{CH}_2\text{N}_2$  доказано, что

$n$ -кумаровая кислота на 90% связана в макромолекуле лигнина посредством сложноэфирной связи, а феруловая кислота – посредством простой  $\alpha$ -эфирной связи. На наличие сложноэфирных связей между фенолокислотами в макромолекуле лигнина травянистых растений указывалось неоднократно [3, 4].

Количественные данные по содержанию пинорезинольных, фенилкумарановых структур, связей C=C, арил-алкильных, арил-арильных связей С–С в этих лигнинах отсутствуют. Соотношение структурных единиц в лигнинах травянистых растений по данным нитробензольного окисления [1] даже для одного вида семейства существенно варьируются. Например, для лигнина пшеничной соломы, если количество гвайцильных фрагментов G принято за 1, то количество  $n$ -оксифенильных Н изменяется в пределах 0.11–0.21, а сирингильных S – 1.3–0.70; для лигнинов хлопчатника звеньев Н – 0.07–0.31; звеньев S – 0.50–0.80.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследована химическая структура макромолекулы диоксанлигнина, выделенного из соломы пшеницы (ДЛСП) и проведен сравнительный анализ со структурами лигнинов, выделенных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34297а).

**Таблица 1.** Распределение атомов водорода по функциональным группам и структурным фрагментам макромолекулы ДЛСП по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  ( $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$ )

Фрагменты и группы	$q_x$	Диапазон хим. сдвигов $^1\text{H}$ ( $\delta$ , м. д.) и отнесение сигналов
$\text{H}_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$	0.0024	14.0–12.0 OH карбоксильных групп
$\text{H}_{\text{C}(\text{O})\text{H}}$	0.0016	9.7–9.0 H альдегидных групп
$\text{H}_{\text{OH фен}}(1)$	0.0147	12.4–9.3 OH при C-4 G', H', C-6 A, A'
$\text{H}_{\text{OH фен}}(2)$	0.0051	9.3–8.4 OH при C-4 S', G' с 5–5, $\beta$ -5 связями, OH при C-2 A
$\text{H}_{\text{ap}}$	0.0840	8.4–6.3 атомы водорода ароматического кольца
$\text{H}_{\text{O-ал}}$	0.3852	6.3–2.9 CH-, CHO-, $\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{CH}_3\text{O}$ -группы в $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -положениях к ароматическому кольцу, CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha, \beta, \gamma}$	0.5066	2.9–0.3 CH-, $\text{CH}_2$ -, $\text{CH}_3$ -группы в $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -положениях к ароматическому кольцу

из различных пород древесины и травянистых растений.

Диоксанлигнин пшеницы выделяли из зрелых стеблей по методу Пеппера. Элементный состав ДЛСП, %: С 55.32; Н 6.77; золя 4.06.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  препаратов лигнина регистрировали на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 200 МГц) с релаксационной задержкой 4 с, импульс  $90^\circ$ . В качестве растворителя использовали гексаметилфосфортиамид (ГМФА-d<sub>18</sub>).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  препаратов лигнина с шумовой развязкой от протонов, подспектры первичных и третичных, вторичных и четвертичных атомов углерода, полученные по методу спинового эха с мультиплетной расфазировкой регистрировали после 10 000 прохождений на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 50.3 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс  $90^\circ$  в растворе  $\text{DMSO-d}_6$ . В качестве релаксанта использовали *тристоцилактонат хрома* (0.02 моль/л).

Количественные расчеты по спектрам ЯМР производили согласно методике, описанной в работе [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1, 2 приведены данные по распределению атомов водорода по структурным фрагментам макромолекулы лигнина и количеству структурных фрагментов в расчете на одно ароматическое кольцо, полученные из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  соответственно.

В работе [1] указывается, что в лигнинах семейства злаковых и мальвовых (например, пшеницы и хлопчатника) преобладают гвяцильные единицы.

Однако при исследовании лигнинов хлопчатника методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  в сравнении с данными химических методов анализа нами было показано, что определение соотношения звеньев H : G : S в лигнинах хлопчатника часто бывает ошибочным из-за недооценки вклада других структурных звеньев, которые по типу замещения ароматического кольца близки к структурам конденсированных танинов (например, дегидрокверцетина) [5], которые в табл. 1 обозначены как А, А'. Эти структурные элементы не являются химически сорбированными, но они встроены в макромолекулу лигнинов и в сумме составляют 15 структур на 100 ароматических колец. Нельзя отрицать, что эти вещества могли образовывать химические связи в процессе выделения лигнина, однако они присутствуют в макромолекуле, и этот факт нужно учитывать при количественном анализе. Нами на основе данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  показано, что в диоксанлигнине из стеблей хлопчатника звеньев S и G содержится примерно одинаковое количество [5].

Качественный анализ спектров и подспектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина из соломы пшеницы подтвердил данные работы [2] о наличии *n*-окси-фенильных звеньев, присутствующих в виде *n*-кумаровых фрагментов, связанных сложноэфирной связью с макромолекулой лигнина. На это указывают следующие резонансные сигналы одинаковой интенсивности: 160.2 м. д. – С-4; 131.75 м. д. – С-1; 166.8 м. д. – С<sub>β</sub> и 144.6 м. д. – С<sub>α</sub> (табл. 2) [6]. Количество *n*-кумаровых фрагментов составляет 13/100 С<sub>6</sub>. В лигнинах хлопчатника структур, подобных *n*-кумаровой кислоте, не обнаружено [5].

Резонансные сигналы в диапазоне 114–95 м. д. подспектра вторичных и четвертичных атомов углерода и резонансные сигналы слабой интенсивности в диапазоне 64–58 м. д. подспектра первичных и третичных атомов углерода (табл. 2) свидетельствуют о присутствии в макромолекуле

**Таблица 2.** Количество основных функциональных групп и фрагментов  $n_x$  в расчете на одно ароматическое кольцо в препарате ДЛСП (ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$ )

Фрагменты	$n_x$	Диапазон хим. сдвигов $^{13}\text{C}$ (δ, м. д.) и отнесение сигналов
C=O	0.065	220–190 C=O кетонов
C(O)H	0.036	210–185 C=O альдегидов
C(O)OH	0.049	185–164 C(O)O карбоновых кислот (ПМР)
C(O)O–	0.557	185–164 C(O)O в сложноэфирных связях
CH=CH	0.769	156–120 CH=CH в связях Ar–CH=CH–R
C <sub>ap</sub> –O(1)	0.459	164–156 C-4 H, H', C-2/C-4, C-6 A, A'
C <sub>ap</sub> –O(2)	0.763	156–150 C-3/C-5S; C-4 G, G', G'( $\alpha$ -CO)
C <sub>ap</sub> –O(3)	0.820	150–140 C-3/C-4 G, G', C-3/C-5 S'
C <sub>ap</sub> –O(4)	0.473	134–138 C-4 S, S' (из спектров ПМР)
C <sub>ap</sub> –C(1)	1.005	140–123 C-1 S, S'; C-1 G, G'
C <sub>ap</sub> –C(2)	0.343	123–119 C-1 H, H'
C <sub>ap</sub> –C(3)	0.056	119–114 C-1/C-3 A
C <sub>ap</sub> –C(4)	0.112	114–95 C-1/C-3 A'
CH <sub>ap</sub> (1)	0.267	132–125 C-2/C-6 H, H'
CH <sub>ap</sub> (2)	0.364	125–117 C-6 G, G'
CH <sub>ap</sub> (3)	0.293	117–114 C-5 G, G'; C-3/C-5 H, H'
CH <sub>ap</sub> (4)	0.341	114–108 C-2 G, G'
CH <sub>ap</sub> (5)	0.181	108–105 C-2/C-6 S, S' (с $\alpha$ -C=O)
CH <sub>ap</sub> (6)	0.494	105–102 C-2/C-6 S, S'
CH <sub>ap</sub> (7)	0.029	105–95 C-5 структур A, A'
CHO <sub>алк</sub>	1.212	90–64 C <sub>α, β</sub> в $\beta$ -O-4, $\alpha$ -O-4
CH <sub>2</sub> O <sub>алк</sub>	1.227	74–64 C <sub>γ</sub> в CH <sub>2</sub> –O–R, CH <sub>2</sub> OH
CH <sub>3</sub> O'	0.055	64–58 C в Ar–OCH <sub>3</sub> структуры A'
CH <sub>3</sub> O	1.379	56–54 C в Ar–OCH <sub>3</sub>
CH <sub>β</sub> – <sub>β</sub>	0.168	54–52 C <sub>β</sub> в $\beta$ - $\beta$
CH <sub>β</sub> – <sub>5</sub>	0.130	54–50 C <sub>β</sub> в $\beta$ -5
C <sub>алк</sub>	2.045	45–5 CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> алифатические
CHO <sub>углеводов</sub>	–	103–90 аномерный атом углерода углеводов
$f_a$	0.4380	164–102 $f_a = I_{ap}/I_{общ}$ (степень ароматичности лигнина)

ДЛСП структур, близких по типу замещения ароматического кольца, к конденсированным танинам (структуры A и A' в работе [7]). Подобные структуры были определены нами ранее в лигнине механического размола (ЛМР) и диоксанлиг-

гине (ДЛА), а также в ДЛА, выделенном из зрелых стеблей хлопчатника [5, 8].

Количественный анализ спектров и подспектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 2, 3) показал, что *n*-оксиферильных звеньев в ДЛСП в ~10 раз больше, чем в

ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника, а структур А и А' почти в 2.3 раза меньше, чем в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника и ДЛА из древесины осины.

Количество гвяцильных звеньев в ДЛСП составляет 34 на 100 C<sub>6</sub> (табл. 3). Это ниже, чем в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника на 7 звеньев. Звеньев, представляющих собой фрагмент феруловой кислоты, не обнаружено: в спектре ЯМР <sup>13</sup>C отсутствует характерный сигнал атома C-6 феруловой кислоты с хим. сдвигом 122.7–122.6 м. д. [6].

Количество сирингильтных звеньев (характеристичные сигналы атома C-3/C-5 с хим. сдвигом 155–152 м. д. и C-2/C-6 с хим. сдвигом 108–102 м. д.) в ДЛСП сравнимо с их количеством в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника. Соотношение звеньев в ДЛСП (содержание G-звеньев принимаем, как обычно, за единицу) H : G : S (A + A') = = 0.38 : 1.00 : 1.28 : 0.21. В работе [1] для него указаны соотношения H : G : S = 0.17 : 1.00 : 1.30; 0.21 : 1.00 : 0.72; 0.10 : 1.00 : 0.93.

В других растениях семейства злаковых соотношения H : G : S составляют 0.33 : 1.00 : 0.89 (рисовая солома); 0.23 : 1.00 : 0.27 (стебли тростника), т.е. практически везде указывается на то, что S < G [1].

### Функциональные группы

Таблицы 2 и 4 содержат сведения о количестве функциональных групп, приходящихся на одно ароматическое кольцо. В макромолекуле ДЛСП имеется незначительное количество кетонных, альдегидных и карбоксильных групп по сравнению с лигнинами других растений семейства злаковых, которые содержат от 0.20 до 0.33 групп C=O на ФПЕ [1], что в 2–3 раза выше, чем в ДЛСП. Количество групп  $\alpha$ -CO при S-кольцах ~9/100C<sub>6</sub>, если принять допущение, что все S-кольца с группами  $\alpha$ -CO незамещены по положению C-2/C-6. Количество  $\alpha$ -CO при H- и G-кольцах корректно оценить не удалось.

Количество сложноэфирных групп очень велико (табл. 2), превышает в 1.5 раза их содержание в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника и немного ниже, чем в лигнине, выделенном из проростков семян хлопчатника [5]. Анализ данных работы [1], в которой приведены полуэмпирические развернутые формулы для ряда травянистых растений, в том числе и для семейства злаковых, показывает, что во всех формулах остается "лишний" неидентифицированный кислород в количестве от 0.6 до 2.0 атомов на ФПЕ (в семействе злаковых от 1.12 до 1.53). Наш расчет показывает, что в макромолекуле ДЛСП содержится 1.084 атома кислорода на 1 ароматическое кольцо, входящего в

Таблица 3. Количество структурных фрагментов и связей N<sub>x</sub> в препарате ДЛСП, приходящееся на 100 ароматических колец

Фрагменты и связи	N <sub>x</sub>	Относительная ошибка, %
S + S'(S')	47(9)	8.5
G + G'	34	9.5
H + H'	13	6.7
A + A'(A')	6–8(5)	9.5
$\Sigma C_{ap}$ —O	251.5	6.7
C <sub>ap</sub> —C	51.6	7.9
$\Sigma CH_{ap}$	196.9	7.8
$\Sigma C_{боковых цепей}$	625.8	12.7
$\Sigma C_{ap}$ —OH	39.7	7.3
$\Sigma C_{алк}$ —OH	113.5	8.5
$\gamma C_{алк}$ —OH	74.1	6.7
C <sub>ap</sub> —O—C	78.3	11.2
C <sub>боковых цепей(без C<sub>алк</sub>)</sub>	394.3	6.7

состав трудноидентифицируемой химическими методами сложноэфирной группы.

Количество фенольных групп OH в 2 раза превышает их количество, найденное аминолизом [2].

Соотношение OCH<sub>3</sub>/C<sub>6</sub> в препарате ДЛСП составляет 1.25 (OCH<sub>3</sub>/C<sub>9</sub> = 1.11 [1]). Однако, исходя из рассчитанного количества звеньев G, S, A', выясняется, что девять групп OCH<sub>3</sub> в препарате не связаны с ароматическими кольцами. Наличие резонансного сигнала с хим. сдвигом 166.8 м. д. позволило сделать вывод о том, что в препарате ДЛСП имеется фрагмент R-COOCH<sub>3</sub>, где R=Alk [9]. Не исключено, что этот фрагмент химически связан с макромолекулой лигнина, на что указывает ширина спектральных линий. Сорбированные лигнином вещества имеют более узкие резонансные сигналы [10].

### Связи

В ДЛСП на 100 ароматических колец приходится 52 связи C<sub>ap</sub>—C (табл. 3). Если сравнивать с макромолекулами ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника, то это малоконденсированный лигнин, поскольку в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника количество связей C<sub>ap</sub>—C составляет 132/100 C<sub>6</sub>. Если экстраполировать на ЛМР из соломы пшеницы, до данным работы [8], то в макромолекуле

**Таблица 4.** Содержание основных функциональных групп в препарате ДЛСП

Функциональные группы	Содержание групп, мас. %	Ошибка, отн. %
C=O	0.63	6.2
C(O)H	0.34	6.5
C(O)OH	0.71	6.5
C(O)O-	8.25	7.5
CH <sub>3</sub> O	7.89	3.4
CH <sub>3</sub> O'	0.31	6.9
OH <sub>фен</sub>	2.27	7.1
OH <sub>алк</sub>	11.53	7.7

ЛМР соломы пшеницы должно быть около 30 связей C<sub>ап</sub>-C, что ниже, чем в ЛМР ели, но выше, чем в лигнине лиственных пород древесины (ДЛА осины – 37, ЛМР осины – 22).

Если принять допущения, что в каждом ароматическом кольце только один заместитель, то незамещенных звеньев H, G, S, A, A' должно быть 48.4/100 C<sub>6</sub>. В работе [2] показано, что неконденсированных единиц в лигнине пшеничной соломы 43%, что хорошо согласуется с нашими результатами. Если принять это же допущение и рассчитать количество незамещенных S-колец, исходя из количества оставшихся CH<sub>ап</sub>-атомов углерода в интервале 106–104 м. д., то число неконденсированных S-колец будет составлять 32.8/100 C<sub>6</sub>, а G + H (в сумме – оценка по диапазону 117–116 и 116–114 м. д.) – 15.6/100 C<sub>6</sub>. Это в сумме составляет 48.3/C<sub>6</sub>.

Далее, если принять все 48.3 колец за 100%, то содержание неконденсированных S-колец составит 67.9%, а G + H – 32.1%, что противоречит данным работы [2], полученным для лигнина соломы пшеницы методами щелочного нитробензольного окисления и тиоацидоза, где показано, что неконденсированных G- и H-структур больше, чем S-фрагментов (S<sub>неконд</sub> = 43.2%, (G + H)<sub>неконд</sub> = 57.3%, причем H<sub>неконд</sub> = 7%). Если даже допустить, что все H-фрагменты конденсированы, то G<sub>неконд</sub> – 28.5%, и это все равно ниже, чем в работе [2]. Степень замещения положений C-2/C-6 в S-структурах составляет 30.2%, а положений C-2 в G-фрагментах – 2.5%, C-5 в G- и C-3/C-5 в H-фрагментах – 52.5%.

Количество простых алкил-арильных и арил-арильных эфирных связей α-O-4, β-O-4, 5-O-5 и др. (C<sub>ап</sub>-O-C) в ДЛСП составляет 0.783/C<sub>6</sub> (табл. 3). В работе [1] для семян злаковых количество этих

связей химическими методами оценено как 0.5–0.6 на ФПЕ. Для семян мальвовых – 0.37–0.72 на ФПЕ (для зрелых стеблей хлопчатника – 0.78/C<sub>6</sub> [5]).

### Боковые цепи

Длина боковых цепей в ДЛПС вместе с насыщенными алкильными цепями (хим. сдвиг 40–10 м. д.) составляет 6.26/C<sub>6</sub>, а без учета насыщенных алкильных фрагментов 3.94/C<sub>6</sub>. Отличительной особенностью строения боковых цепей ДЛПС является наличие очень большого количества олефиновых фрагментов и сложноэфирных связей 0.374/C<sub>6</sub> и 0.542/C<sub>6</sub> соответственно в отличие от диоксанлигнинов ели, осины, стеблей хлопчатника [5, 8, 11]. В ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника олефиновые фрагменты (–CH=CH–) отсутствуют.

Количество >CHO-фрагментов (C-α, β-атомы) и –CH<sub>2</sub>-O– (C-γ-атомы) невелико и в сумме составляет 2.37/C<sub>6</sub>, что сравнимо с их количеством в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника [5] и превышает количество этих фрагментов в диоксанлигнинах ели, осины на 0.52/C<sub>6</sub> [8].

Количество пинорезинольных структур в ДЛПС около 8/100 C<sub>6</sub>, фенилкумарановых ~12/100 C<sub>6</sub>, что примерно в 2 раза выше, чем в диоксанлигнинах ели, осины [8, 11]; в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника фенилкумарановых структур в 3 раза меньше.

Количество спиртовых групп OH составляет 0.740 (CH<sub>2</sub>OH) и 0.395 (CHON) на одно ароматическое кольцо (в сумме 1.135/C<sub>6</sub>). Это немного ниже, чем в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника (1.141/C<sub>6</sub>) и сравнимо с их количеством в диоксанлигнине осины (на 1.118/C<sub>6</sub>) и не противоречит данным химического анализа некоторых видов растений семейства злаковых (0.89 в лигнине лузги со стеблей риса; 1.21 в лигнине стеблей тростника; 1.12 в лигнине соломы риса) [1].

Таким образом, качественный и количественный анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C диоксанлигнина соломы пшеницы показал, что макромолекула состоит из звеньев H, G, S и A, A', причем звенья S преобладают (S > G > H > A + A'). H-звенья присутствуют в ДЛСП в виде n-кумаровых фрагментов, связанных с макромолекулой лигнина сложноэфирной связью (0.13/C<sub>6</sub>). Звенья связаны между собой алкил-арильными и арил-арильными простыми эфирными связями (0.78/C<sub>6</sub>), а также связями C<sub>ап</sub>-C (0.52/C<sub>6</sub>). Количество этих связей сравнимо с таковыми для лигнинов лиственных и хвойных пород древесины, однако число связей C<sub>ап</sub>-C в 2.3 раза ниже, чем в диоксанлигнинах семейства мальвовых.

В макромолекуле ДЛСП содержится 68% неконденсированных S-звеньев и 32% неконденсированных G и H звеньев (в сумме). Препарат ДЛПС содержит небольшое количество групп C=O, -C(O)H, -C(O)OH по сравнению с диоксанлигнинами других травянистых и древесных пород растений.

Основной отличительной особенностью лигнина соломы пшеницы от исследованных нами ранее лигнинов различных пород древесины и травянистых растений является наличие в боковых цепях большого количества сложноэфирных связей (0.54/C<sub>6</sub>) и олефиновых фрагментов (0.75/C<sub>6</sub>).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Далимова Г.Н., Абдуазимов Х.А. // Химия природ. соед. 1994. № 2. С. 160.
2. Zhai H., Lai Y.-Z. // 8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, Finland. 1995. V. 3. P. 119.
3. Higuchi T. // Wood Res. 1990. № 66. Р. 1.
4. Clive W.F. // Carbohydr. Res. 1991. V. 219. № 14. Р. 15.
5. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Кушинарев Д.Ф., Калабин Г.А., Абдуазимов Х.А., Смирнова Л.С., Пулатов Б.Х. // Химия природ. соед. 1994. № 6. С. 798.
6. Kringstad K.P., Morck // Holzforschung. 1983. В. 37. № 5. С. 237.
7. Patra A., Mukhopadhyay P.K. // J. Indian. Chem. Soc. 1983. V. 60. P. 265.
8. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Кушинарев Д.Ф., Калабин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 965.
9. Kalynowsky H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York, 1988.
10. Каницкая Л.В., Иванова Н.В., Горохова В.Г., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. № 4. С. 275.
11. Каницкая Л.В., Заказов А.Н., Россинский О.Л., Рохин А.В., Бабкин В.А. // Лесной журн. 1993. № 2/3. С. 147.

### Chemical Structure of Wheat Dioxane Lignin: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Study

L. V. Kanitskaya\*, A. V. Rokhin\*\*, D. F. Kushnarev\*\*, and G. A. Kalabin\*\*

\* Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

\*\* Irkutsk State University,  
ul. Karla Marks 1, Irkutsk, 664001 Russia

**Abstract**—The structure of dioxane lignin isolated from wheat straw was studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. It was found that a lignin macromolecule is composed of H (*p*-oxyphenyl), G (guaiacyl), S (syringil), and A + A' (structures of acronylin and 6-acetyl-5-methoxy-7-hydroxy-2,2-dimethylchroman type) units at the 0.38 : 1.00 : 1.28 : 0.21 ratio. H units occur in dioxane lignin as *p*-cumaric fragments linked to a lignin macromolecule by an ester bond (~13 per 100 aromatic rings). The amount of aryl-alkyl and aryl-aryl ether and C-C bonds is comparable to those in dioxane lignins isolated from leafy and coniferous wood species. The dioxane lignin studied is distinguished for the most part from the lignins isolated from various wood and grassy plant species by the presence of a large amount of ester (54 per 100 aromatic rings) and olefinic fragments (75 per 100 aromatic rings) in side chains.