

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.С. САДЫКОВА**

*На правах рукописи*  
УДК 547.99.992+ 547.458.84

**ДЖУМАНОВА ЗИЯДА КЕУНИМЖАЕВНА**

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ ЗЛАКОВЫХ РАСТЕНИЙ –  
РИСА, КУКУРУЗЫ, СОРГО**

**02.00.10 – Биоорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Ташкент – 2012**

Работа выполнена в Комплексном институте естественных наук  
Каракалпакского Отделение и в Институте химии растительных веществ  
имени академика С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Далимова Гуландом Нугмановна**

**Официальные оппоненты:** доктор фармацевтических наук, профессор  
**Комилов Хожиасрор Махсудович**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Абдулладжанова Нодира Гуламжановна**

**Ведущая организация:** **Национальный Университет Узбекистана  
им. Мирзо Улугбека, химический факультет**

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г. в «\_\_\_» на заседании  
специализированного совета Д 015.21.01 при Институте Биоорганической  
химии имени академика А.С.Садыкова АН РУз по адресу: 100125, Ташкент,  
проспект Мирзо Улугбека, 83. Тел.: 262-35-40, факс: (99871) 262-70-63.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Биоорганической химии имени академика А.С. Садыкова АН РУз.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

**Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат химических наук**

**Гафуров М.Б.**

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Злаковые растения (*Gramineae* Juss.) распространены в природе по всем континентам и составляют значительную часть биомассы во многих биоценозах, в степной зоне и в саваннах - подавляющую часть. Злаковые считаются одним из самых обширных и полезных для человека растениями, и являются преимущественно многолетними травами. До настоящего времени исследованы основные компоненты клеточной стенки - целлюлоза, углеводы, белки, экстрактивные вещества - многих злаковых растений. Один из основных компонентов злаковых растений - лигнин, содержание которого в травянистых растениях достигает 15-28%, до сих пор считается мало исследованным. Между тем, известно, что высокомолекулярные соединения ксилемы растений - целлюлоза и лигнин обладают ценными свойствами и могут быть использованы в самых различных областях народного хозяйства. В связи с этим получение новых знаний об особенностях структурной организации лигнинов злаковых растений становятся актуальными, и могут служить научной основой химической переработки растительного сырья.

Успех поиска новых методов химической переработки биомассы травянистого сырья, с целью получения ценных продуктов, зависит от понимания структуры макромолекул - целлюлозы и лигнинов. В связи с этим, исследование состава, строения и свойств лигнинов, разработка новых продуктов - сорбентов, преобразователей ржавчины на основе лигноцеллюлозы и технических лигнинов злаковых растений - являются насущными проблемами современной науки, решением которых создаются теоретические основы рационального использования травянистого растительного сырья.

**Степень изученности проблемы.** Исследования лигнинов низкоорганизованных растений (мхов, лишайников) проводились Резниковым В.М. и Михасевой О.Н. (Минск, Белоруссия), Кармановым А.П. и Кочевой Л.С. (Сыктывкар, Республика Коми) проводились исследования топологической структуры и строения некоторых злаковых растений (пшеница, овес, рожь, овсяница луговая), Чопабаевой Н.Н. (Алматы, Республика Казахстан) проводились исследования сорбционных свойств гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника и его производных, Драгановой Р., Симонеску К. (Румыния), Факс О. (Германия) и другими авторами также проводились исследования лигнинов травянистых растений. Наиболее полное исследование лигнинов травянистых растений - хлопчатника, алтея, кенафа (сем. мальвовые) были проведены в лаборатории химии лигнинов ИХРВ АН РУз, под руководством профессора Абдуазимова Х.А. Исследования лигнинов растений семейств злаковых (рис), бобовых (солодка и мыльный корень), молочайных (клещевина) также были начаты в этой лаборатории, однако они исследованы мало. Многостадийность процесса выделения лигнинов, сложное техническое оформление процессов их изучения, ограничили область их применения.

В данной работе основное внимание уделено исследованию природных и выделенных лигнинов некоторых растений семейства злаковые, которые исследованы недостаточно (рис) или вовсе не исследованы (кукуруза, сорго),

хотя являются широко распространенными техническими культурами, образующими многотоннажные отходы.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Работа выполнена в соответствии с проблемно-тематическим планом Комплексного Института естественных наук Каракалпакского отделения АН РУз, проблема 2.29.4. «Углеводы и их производные. Смешанные биополимеры», в рамках проектов Ф-326 (2003-2007гг) «Химическое изучение полисахаридов и лигнинных веществ растений бобовых и гвоздичных растущих на территории Каракалпакстана», ФА-ФЗ-Т-046 (2007-2011гг) «Исследование структуры и свойств биополимеров и липидов перспективных технических и дикорастущих растений местного региона», ИХРВ АН РУз.

**Целью диссертационной работы** является исследование особенностей химического строения природных и выделенных лигнинов однолетних злаковых растений, химическая модификация лигнина и лигноцеллюлозы, исследование физико-химических свойств и выявление биологической активности лигнинов, лигноцеллюлозы и их производных. В соответствии с целью были решены следующие **задачи исследования:**

- выделение, установление состава, физико-химических свойств лигнинов злаковых растений - риса, кукурузы и сорго;
- исследование строения лигнинов злаковых растений методами щелочного нитробензольного окисления и щелочного гидролиза;
- химическая модификация гидролизного лигнина рисовой лузги, лигноцеллюлозы злаковых растений, установление состава и физико-химических свойств полученных производных, выявление антиоксидантной и антикоррозионной активности;
- исследование пористой структуры лигноцеллюлозы злаковых растений методом сорбции паров воды, установление сорбционной активности.

**Объектами исследования** являются лигнины злаковых растений - риса, кукурузы и сорго, технический гидролизный лигнин рисовой лузги и его производные, лигноцеллюлозы исследуемых растений. **Предметом исследования** являются состав, строение и свойства лигнинов злаковых растений, новых продуктов - сорбентов, антиоксидантных и антикоррозионных препаратов - на основе технического гидролизного лигнина, строение и свойства - компонентов лигноцеллюлозы исследуемых злаковых растений.

**Методы исследования.** В работе использованы методы количественного анализа состава сырья, элементный и функциональный анализ лигнинов, некоторые методы ГОСТа; инструментальные и физико - химические методы - квантовохимический расчет электронной структуры модельных соединений лигнина - метод РМЗ, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия, атомно-адсорбционный анализ, весовой метод статической сорбции паров воды; методы органической химии - щелочное нитробензольное окисление, щелочной гидролиз, аммонолиз.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты экспериментальных исследований химического строения лигнинов злаковых растений - природных полимеров ароматической природы
- результаты экспериментальных и теоретических исследований строения лигнина - основного высокомолекулярного компонента ксилемы злаковых растений
- результаты экспериментальных исследований химических и физико-химических свойств лигноцеллюлозы злаковых растений, новые способы получения практически полезных продуктов для использования в различных областях народного хозяйства
- результаты экспериментальных исследований химической модификации технического гидролизного лигнина рисовой лузги.

**Научная новизна.** Впервые проведено сравнительное исследование природных и выделенных лигнинов злаковых растений - риса (*Oryza sativa*), кукурузы (*Zea mais*), сорго (*Sorghum saccharatum*). Установлено, что исследуемые лигнины относятся к неоднородным природным полимерам, состоящим из *n*-кумаровых, гваяциловых и сирингиловых мономерных звеньев, усредненное соотношение G:S:P (гваяцил-, сирингил- и *n*-кумаровых единиц) для лигнинов рисовой лузги составляет 100:21:46; для лигнинов рисовой соломы - 100:62:24; для лигнинов стеблей кукурузы - 100:7,5:94 и для лигнинов стеблей сорго - 100:82:33. Показано, что в пределах одного семейства злаковых лигнины проявляют различия в соотношении структурных единиц, и существенно отличаются от древесных лигнинов.

Исследованием пористой структуры впервые установлено, что образцы лигноцеллюлозы злаковых растений относятся к мезопористым сорбентам, с переходными порами. Выявлено, что характер сорбции отвечает полимолекулярной адсорбции с капиллярной конденсацией.

Впервые сравнительным исследованием ионообменной способности лигноцеллюлозы злаковых растений выявлены различия в их природе, установлено, что значение полной обменной емкости (ПОЕ) исследуемых образцов убывает в ряду:

«стебли сорго > рисовая солома > рисовая лузга > стебли кукурузы».

Щелочной активацией достигнуто повышение значений полной обменной емкости лигноцеллюлозы злаковых растений. Сравнительным исследованием сорбционной способности активированной лигноцеллюлозы злаковых растений выявлены различия в их природе и установлено убывание значений полной обменной емкости в ряду:

«рисовая солома > рисовая лузга > стебли кукурузы > стебли сорго».

Найденные впервые значения пористых параметров ( $X_m$ ,  $S_{уд}$ ,  $w_o$ ), и значения ионообменных емкостей (СОЕ, ПОЕ) позволяют сделать вывод о том, что исследуемые образцы лигноцеллюлозы могут быть рекомендованы для использования в качестве биосорбентов при сорбции различных классов соединений, в частности показана их сорбционная активность в отношении ионов тяжелых металлов. Показана антикоррозионная и антиоксидантная активности аммонийных производных гидролизного лигнина.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Полученные результаты расширяют представления о химическом строении ароматических биополимеров злаковых растений - лигнинов, и тем самым вносят вклад в развитие химии природных соединений, в частности в развитие химии лигнинов и могут служить теоретической основой прикладных задач в этой области.

Выявлена антиоксидантная активность аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника (АГЛШСХ) и гидролизного лигнина рисовой лузги (АГЛРЛ), выраженная ингибирующим влиянием на процессы перекисного окисления липидов, что проявляется подавлением реакции образования малонового диальдегида на 86,3% в случае АГЛШСХ-1 и 69,4% в случае АГЛРЛ-4, что сравнимо с антиоксидантной активностью витамина Е 89,5 и 90,5% соответственно.

Впервые весовым методом по ГОСТу 9.506-87 (СТ СЭВ 5733-86) «Ингибиторы коррозии металлов в водно - нефтяных средах», установлена антикоррозионная активность аммонийных производных на основе гидролизного лигнина рисовой лузги (АГЛРЛ-1-4) и гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника (АГЛШСХ-1-4). Степень защиты от коррозии стали производными АГЛРЛ-4 и АГЛШСХ-1 составила 64,2 и 100,0% соответственно.

**Реализация результатов.** На основании результатов исследования получено заключение отдела фармакологии Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз по изучению антиоксидантной активности аммонийных производных гидролизного лигнина.

Составлен и утвержден лабораторный регламент по получению аммонийного производного гидролизного лигнина обладающего антикоррозионной активностью. Имеется заключение ИОНХ АН РУз об установлении антикоррозионной активности исследуемых образцов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были апробированы на II- и III-Международная конференция «Физикохимия лигнина» (Архангельск 2007, 2009), 9-Международный Симпозиум по химии природных соединений (Анкара, 2009), конференция «Актуальные проблемы химии природных соединений», посвященная 70-летию академика Х.Н.Арипова (Ташкент, 2010), конференции молодых ученых ИХФП АН РУз (Ташкент, 2010).

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертационной работы опубликованы 18 работ, в том числе 8 статей. Разработан 1 лабораторный регламент.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, библиографии из 137 источников и приложения на 23 страницах. Материал изложен на 120 страницах и иллюстрирован 25 таблицами и 27 рисунками.

В первой главе обобщены литературные данные биогенезе, составе, свойствах и особенностях строения лигнинов злаковых растений и

приведены материалы об использовании лигнинов, лигноцеллюлозы злаковых растений. Вторая глава посвящена обсуждению собственных исследований, основное содержание которых излагается ниже. В третьей главе приведены экспериментальные данные.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Структурно-химическая характеристика лигнинов - риса, кукуруза, сорго

#### 1.1. Характеристика исходного сырья

Исходным материалом для исследования служили солома и лузга риса, культивируемого в Каракалпакстане, стебли кукурузы, твердый остаток стеблей сорго, после отделения сахарных веществ, и гидролизный лигнины. Химический состав проэкстрагированного спирто-бензольной смесью (1:2) исходного сырья приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав исходного сырья, %

№	Исходное сырье	Лигнин Комарова	Целлюлоза	ЛГПС	ТГПС	Выход ДЛА
1.	Рисовая лузга	27,2	31,0	17,6	39,7	6,8
2.	Рисовая солома	21,1	40,2	16,0	41,6	6,6
3.	Стебли кукурузы	27,4	52,5	0,9	8,1	6,5
4.	Стебли сорго	15,6	24,8	2,2	11,1	7,5

Диоксанлигнины выделенные из исследуемых образцов растений, различаются по элементному и функциональному составу (табл.2).

Таблица 2

Химическая характеристика диоксанлигнинов, %

№	Образец лигнина	С	Н	О	ОСН <sub>3</sub>	ОН <sub>общ</sub>	СО	СООН
1.	Диоксанлигнин рисовой лузги (ДЛАРЛ)	58,5	5,0	33,5	13,0	11,1	3,5	-
2.	Диоксанлигнин рисовой соломы (ДЛАРС)	59,2	6,0	34,8	11,5	9,5	5,3	1,2
3.	Диоксанлигнин стеблей кукурузы (ДЛАСК)	62,4	8,6	28,9	10,2	12,5	2,2	1,7
4.	Диоксанлигнин стеблей сорго (ДЛАСС)	60,6	8,2	31,2	13,2	10,1	1,8	0,07

На основании данных элементного и функционального анализов были вычислены эмпирические формулы диоксанлигнинов, которые более наглядно отражают строение фенилпропановой структурной единицы исследуемых лигнинов (табл.3).

Таблица 3

Полуэмпирические формулы диоксанлигнинов

№	Лигнин	Полуэмпирическая формула
1.	ДЛАРЛ	$C_9H_{7,51}O_{1,72}(OCH_3)_{0,81}(OH_{ал})_{0,84}(OH_{ф})_{0,32}(O_{со})_{0,30}(O_{ал-ар})_{0,68}$
2.	ДЛАРС	$C_9H_{7,72}O_{1,82}(OCH_3)_{1,04}(OH_{ал})_{0,56}(OH_{ф})_{0,52}(O_{со})_{0,33}(OON_{соон})_{0,05}(O_{ал-ар})_{0,48}$
3.	ДЛАСК	$C_9H_{13,7}O_{1,48}(OCH_3)_{0,60}(OH_{ал})_{1,02}(OH_{ф})_{0,45}(O_{со})_{0,15}(OON_{соон})_{0,02}(O_{ал-ар})_{0,55}$
4.	ДЛАСС	$C_9H_{13,8}O_{1,76}(OCH_3)_{0,82}(OH_{ал})_{0,85}(OH_{ф})_{0,36}(O_{со})_{0,12}(OON_{соон})_{0,003}(O_{ал-ар})_{0,63}$

Различное содержание алифатических гидроксильных групп в диоксанлигнинах может указывать на различия в строении боковых пропановых цепочек лигнинов, содержание фенольных гидроксильных групп и подсчитанное на его основе содержание алкил-арильных эфирных связей обуславливает различную реакционную способность исследуемых лигнинов. В отличие от лигнинов хлопчатника и кенафа для лигнинов злаковых растений характерна низкая метоксилированность, как и для лигнинов некоторых видов алтея. Сравнение формул показало различия в содержании метоксильных, гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп исследуемых лигнинов, значение  $OCH_3/C_9$  в которых меняется в пределах 0,60-1,04 что меньше таковых ДЛА стеблей хлопчатника (0,81-1,23) и кенафа (1,16-1,50), и свидетельствует о большей степени замещенности бензольного кольца ФПСЕ (фенилпропановая структурная единица).

## 1.2. Спектральная характеристика диоксанлигнинов

В УФ спектрах, исследуемых диоксанлигнинов, снятых в водном диоксане, имеются максимумы при  $\lambda = 280 - 285$  нм (В-полоса), характерные для поглощения бензольного кольца и плечо в области 300 - 360 нм (К-полоса), вызванное эффектом сопряжения в хромофорных группировках лигнинов.

В ИК спектрах исследуемых диоксанлигнинов, имеются полосы характерные для ( $\gamma$  см<sup>-1</sup>): гидроксильных групп (3400),  $\beta$ -карбонильных групп (1700), бензольного кольца с заместителями (1610, 1600, 1510), метоксильных групп (1424, 1423), гваяциловых ядер (1330), простых эфирных связей (1280), но их интенсивности различны для каждого препарата.

## 2. Исследование строения природных и выделенных лигнинов злаковых растений

### 2.1. Нитробензольное окисление лигнинов в щелочной среде

Различия в выходе продуктов НБО свидетельствует о конденсированности диоксанлигнины исследуемых образцы, рис.1.

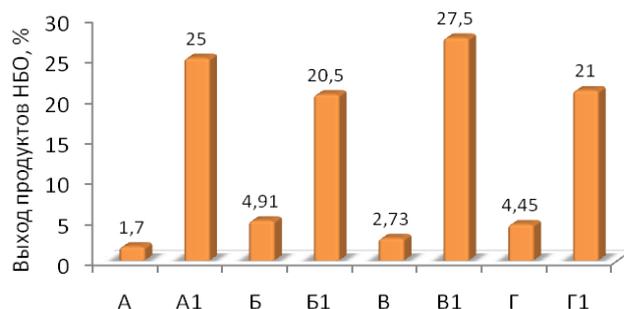


Рис.1. Выход продуктов нитробензольного окисления:  
 А - рисовая лузга, А1- ДЛАРЛ, Б - рисовая солома, Б1 - ДЛАРС,  
 В - стебли кукурузы, В1 - ДЛАСК, Г - стебли сорго, Г1 - ДЛАСС

Сравнение соотношения гваяциловых, синригильных и *n*-кумаровых структурных единиц в продуктах щелочного нитробензольного окисления природных и диоксанлигнинов исследуемых растений показывает, что в продуктах окисления ДЛА рисовой соломы преобладает доля синригильных структур, что может указывать на низкую конденсированности этого лигнина (табл.4). Тогда как в продуктах окисления природного лигнина и ДЛА рисовой лузги преобладающими являются гваяциловые структуры.

Таблица 4

ВЭЖХ анализ продуктов щелочного НБО природных и диоксанлигнинов злаковых растений, %

Вещество	Рисовая лузга	Рисовая солома	Стебли кукуруз	Стебли сорго	ДЛА РЛ	ДЛА РС	ДЛА СК	ДЛА СС
Ванилин	3,2	1,24	2,93	1,24	13,5	5,7	2,8	3,6
Ацетованилон	0,2	0,1	-	0,1	0,9	0,3	-	-
<i>n</i> -Оксибензальдегид	1,1	0,4	4,34	9,34	4,0	2,6	2,5	1,5
Сиреневый альдегид	0,8	0,6	0,17	0,66	1,2	5,0	0,3	4,1
Ванилиновая кислота	Сл.	0,1	0,13	14,33	Сл.	0,4	4,8	3,5
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	0,6	сл.	25,64	1,71	2,9	Сл.	2,2	3,2
Сиреневая кислота	0,2	0,5	0,15	0,12	0,7	2,5	0,1	2,8
Соотношение:-								
<i>n</i> -кумаровые	0,5	0,07	12,8	0,06	0,26	0,05	0,05	0,9
гваяциловые:	1	1	1	1	1	1	1	1
синригильные	0,3	0,8	0,1	0,74	0,13	1,17	0,06	0,6

## 2.2. Щелочной гидролиз природных и выделенных лигнинов злаковых растений

Для изучения строения природного и выделенного лигнина проведен щелочной гидролиз исследуемых растений 8%-гидроксидом натрия. Определением содержания лигнина Комарова в растительном сырье до и после гидролиза установлено, что щелочному гидролизу подвергается 54,9% рисовой лузги, 60,4% рисовой соломы, 68,2% стеблей сорго и 19,2% стеблей кукурузы. В продуктах гидролиза методом высокоэффективную жидкостную хроматографию идентифицированы ароматические альдегиды и кислоты (табл. 5).

Таблица 5

**ВЭЖХ продуктов щелочного гидролиза природного и выделенного лигнина злаковых растений, %**

Вещество	Рисовая лузга	Рисовая солома	Стебли кукуруз	Стебли сорго	ДЛА РЛ	ДЛА РС	ДЛА СК	ДЛА СС
<i>n</i> -Оксибензальдегид	1,64	1,90	-	0,59	4,70	4,02	0,27	0,61
Сиреневый альдегид	10,22	12,62	6,23	2,94	3,26	7,20	4,01	14,20
Ванилин	10,22	6,17	1,18	1,96	3,26	7,20	5,00	0,56
Фенол	-	-	0,77	-	15,98	14,01	15,63	17,20
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	-	-	37,54	40,19	4,22	3,54	0,83	2,74
Сиреневая кислота	2,53	1,13	0,48	-	0,44	0,43	0,35	2,37
Ванилиновая кислота	3,47	1,10	0,75	-	4,26	4,07	1,61	3,11
Кофейная кислота	3,98	3,43	-	0,50	0,90	0,63	-	-
Вератровая кислота	3,98	5,41	0,75	2,98	8,61	4,07	1,61	0,38
Коричная кислота	0,65	0,97	-	-	0,50	0,68	0,34	0,19
<b>Соотношение:</b>								
<i>n</i> -кумаровые:	0,35	0,5	11,1	10,5	1,6	1,5	2,08	5,1
гваяциловые:	1	1	1	1	1	1	1	1
сирингиловые:	0,72	1,08	2,5	1,94	0,23	0,5	0,5	4,1

Преобладание в гидролизатах кукурузы и сорго *n*-оксибензойной кислоты, в отличие от таковых рисовой соломы и лузги, указывает на то, что в процессе щелочного гидролиза основными реакционными центрами этих лигнинов являются простые эфирные связи. Из данных таблиц 5 видно, в продуктах гидролиза всех образцов ДЛА преобладают *n*-кумаровые единицы, что подтверждает вывод о низкой степени конденсированности исследуемых лигнинов.

### 3. Пористая структура лигноцеллюлозы злаковых растений

**3.1. Пористая структура лигноцеллюлозы злаковых растений** установлена с помощью весового варианта статической сорбции, который позволяет одновременно измерить количество поглощенного пара и равновесное давление этого пара над образовавшимся раствором на высоковакуумной сорбционной установке с кварцевыми пружинами Мак-Бена. На основании полученных кривых изотерм сорбций впервые определены значения величин удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), суммарного объема пор ( $w_o$ ), значения радиуса капилляров ( $r_k$ ), табл.6.

Таблица 6

Параметры капиллярно-пористой структуры лигноцеллюлозы

Параметры капиллярно-пористой структуры	Рисовая солома	Рисовая лузга	Стебли кукурузы	Стебли сорго
$X_m$ , г/г	0,0139	0,0052	0,0170	0,0104
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	48,87	18,28	59,76	36,56
$w_o$ , см <sup>3</sup> /г	0,111	0,075	0,058	0,056
$r_k$ , Å	45,4	82,0	19,4	36,1

Изотермы сорбции исследованных образцов имеют S-образную форму, что указывает на капиллярную конденсацию молекул сорбата и полимолекулярный характер адсорбции (рис. 2.).

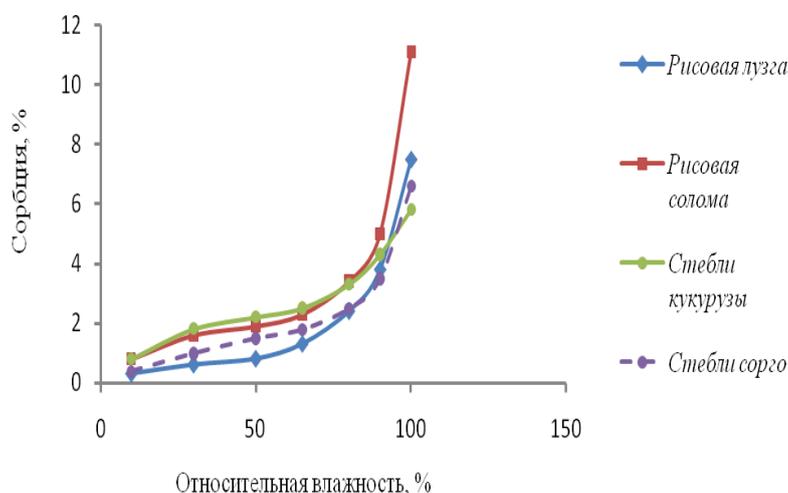


Рис.2. Изотермы сорбции лигноцеллюлозы злаковых растений

Изотермы сорбции показывают, что по гидрофильности исследованные образцы расположились в ряду:

«рисовая солома < рисовая лузга < стебли кукурузы < стебли сорго».

Такую закономерность можно объяснить снижением значения суммарного объема пор исследованных образцов (табл.6).

С целью улучшения капиллярно-пористых параметров исследованных образцов, была проведена их щелочная активация, изотермы сорбции которых также имеют S-образную форму, что указывает на капиллярную конденсацию молекул сорбата и полимолекулярный характер адсорбции (рис.3., табл.7).

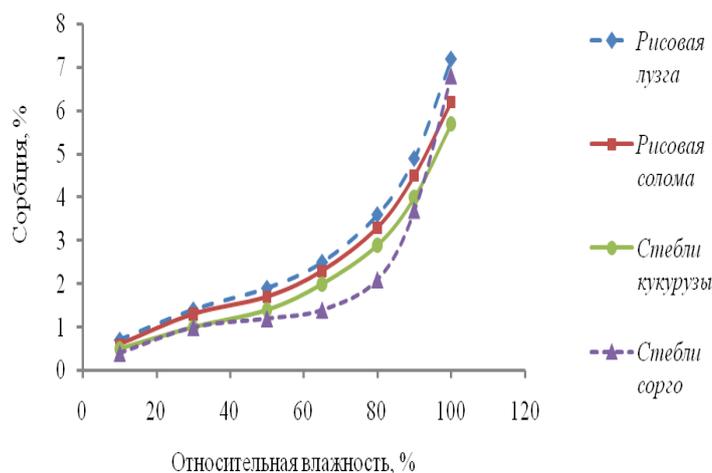


Рис.3. Изотермы сорбции лигноцеллюлозы злаковых растений после щелочного активации

Таблица 7

**Параметры капиллярно-пористой структуры лигноцеллюлозы,  
подверженных щелочного активации**

Параметры капиллярно-пористой структуры	Рисовая лузга	Рисовая солома	Стебли кукурузы	Стебли сорго
$X_m$ , г/г	0,0122	0,0120	0,0087	0,0104
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	42,88	42,18	30,58	36,56
$w_o$ , см <sup>3</sup> /г	0,072	0,062	0,057	0,068
$r_k$ , Å	33,6	29,4	37,2	37,2

### 3.2. Термодинамика сорбции паров воды на лигноцеллюлозы

На основании анализ результатов сорбции паров воды определены значения средней свободной энергии смешения, свободной энергии Гиббса для систем "лигноцеллюлоза - вода" (табл.8).

Таблица 8

**Термодинамические параметры систем "лигноцеллюлоза - вода"**

Система "лигнин-вода"	$-\Delta g^m_{max}$ , Дж/г	$-G_i$ , Дж/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г
Рисовая лузга	3,90	4,10	18,28	0,075
Рисовая солома	7,10	7,80	48,87	0,111
Стебли кукурузы	6,99	7,50	59,76	0,058
Стебли сорго	5,60	6,0	36,56	0,056
После щелочной активации				
Рисовая лузга	6,33	7,0	42,88	0,072
Рисовая солома	5,69	6,0	42,18	0,062
Стебли кукурузы	7,03	7,50	30,58	0,057
Стебли сорго	5,0	5,30	36,56	0,068

Наибольшее абсолютное значение средней свободной энергии смешения и энергии Гиббса рассчитано для системы "рисовая солома-вода", что может указывать на наибольшее термодинамическое сродство между рисовой соломой и парами воды, среди исследуемых систем «лигноцеллюлоза-вода», т.е. процесс их взаимодействия - сорбция паров воды рисовой соломой идет полнее. Такой вывод согласуется с заключением о возрастании гидрофильности изучаемых сорбентов.

### 3.3. Ионообменная емкость лигноцеллюлозы злаковых растений

С целью характеристики ионообменной способности мы провели эксперименты по определению значений статической обменной емкости (СОЕ) и полной обменной емкости (ПОЕ) лигноцеллюлозы изучаемых растений (табл.9).

Таблица 9

**Значения статической и полной обменной емкости лигноцеллюлозы**

№	Лигноцеллюлозы	СОЕ по 0,1 н раствору, мг-экв/л			ПОЕ, мг-экв/л
		NaOH	HCl	NaCl	
1.	Рисовая лузга	0	6,96	9,80	16,76
2.	Рисовая солома	0	6,87	9,91	16,78
3.	Стебли кукурузы	0,32	1,52	0	1,84
4.	Стебли сорго	1,20	15,9	0	17,10
Для сравнение					
5.	Гидролизный лигнин рисовой лузги (ГЛРЛ)	0	6,84	0	6,84
6.	Гидролизный лигнин шелухи семян хлопчатника (ГЛШСХ)	0	6,64	0	6,64

Технические лигнины, в частности гидролизные лигнины, проявляют свойства поликислот, поскольку в их составе имеются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. В связи с этим, проявление гидролизного лигнина рисовой лузги и гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника поглотительных свойств в отношении ионов хлора, вполне понятно. Статическая обменная емкость этих лигнинов проявилась только в отношении 0,1н. HCl, поэтому можно утверждать, что гидролизный лигнин рисовой лузги и гидролизный лигнин шелухи семян хлопчатника являются слабокислотными анионитами.

Рисовая солома и рисовая лузга проявляют свойства амфолитов, поскольку значения их статическая обменная емкость проявились в отношении 0,1н. растворов HCl и NaCl. Статическая обменная емкость стеблей сорго по отношению к 0,1н. HCl больше такового 0,1 н. NaOH. Это указывает на то, что стебли сорго по своей природе близки к слабокислотным анионитам.

Таким образом, сравнительное изучение поглотительной способности лигноцеллюлозы показало различия в их природе и позволило составить следующий ряд по убыванию их полной обменной емкости:

«стебли сорго > рисовая солома > рисовая лузга > стебли кукуруза».

### **3.4. Ионообменная емкость активированной щелочью лигноцеллюлозы злаковых растений**

Статическая обменная емкость активированных образцов исследуемых растений по отношению к 0,1н. NaCl больше таковых в отношении 0,1 н. растворов HCl и 0,1 н. NaOH. Это говорит о том, что активированные образцы лигноцеллюлозы будут проявлять свойства амфолитов (табл.10, рис.4.).

Таблица 10

Значения статической и полной обменной емкости активированных щелочью лигноцеллюлозы

№	Активированная лигноцеллюлоза	СОЕ по 0,1 н. раствору, мг-экв/л			ПОЕ, мг-экв/л
		NaOH	HCl	NaCl	
Рисовая лузга					
1.	1% NaOH	0,60	4,80	19,68	25,08
2.	5% NaOH	0,45	4,96	19,76	25,17
3.	10% NaOH	0,40	6,64	19,84	26,88
Рисовая солома					
4.	1% NaOH	0,76	4,72	19,60	25,08
5.	5% NaOH	0,80	7,20	19,60	27,60
6.	10% NaOH	0,88	8,96	19,76	29,60
Стебли кукурузы					
7.	1% NaOH	0,39	0	19,84	20,23
8.	5% NaOH	0,32	0	19,84	20,16
9.	10% NaOH	3,03	3,50	19,92	22,16
Стебли сорго					
10.	1% NaOH	0,08	0	19,84	19,92
11.	5% NaOH	0,16	0	19,92	20,18
12.	10% NaOH	0,24	2,0	19,92	22,16

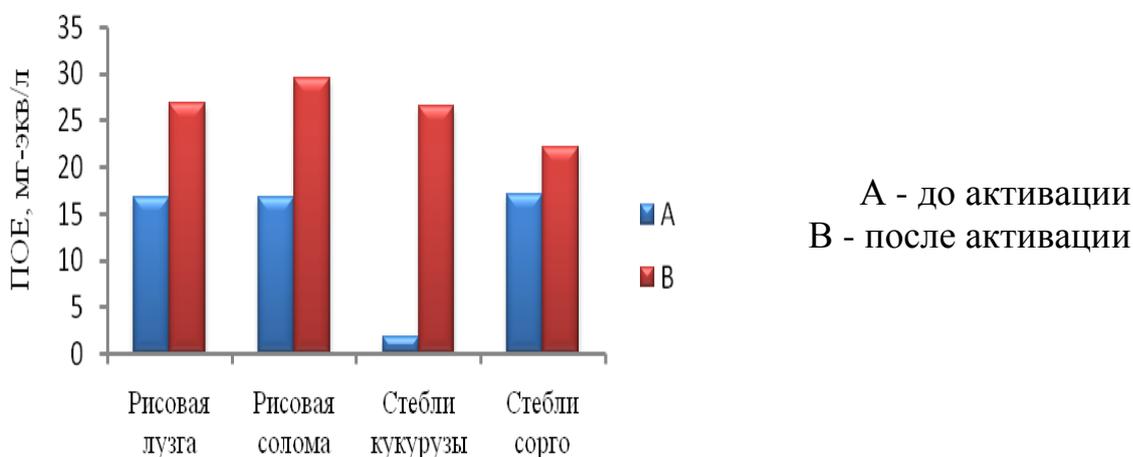


Рис. 4. Сравнительная гистограмма значений полной обменной емкости исходных и активированных щелочью лигноцеллюлозы злаковых растений

Сравнительное изучение поглотительных способностей лигноцеллюлозы злаковых растений показало различия в их природе и позволило составить следующий ряд по убыванию их полной обменной емкости:

«рисовая солома > рисовая лузга > стебли кукурузы > стебли сорго».

#### 4. Модификация и использование лигноцеллюлозы злаковых растений и технических лигнинов

##### 4.1. Антиоксидантная активность аммонийных производных гидролизного лигнина

Для выявления биологической активности в отделе фармакологии ИХРВ АН РУз д.м.н. З.А. Хушбактова были проведены эксперименты по изучению антиоксидантной активности аммонийных производных гидролизного лигнина рисовой лузги и гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника.

Изучено влияние аммонийных производных гидролизного лигнина рисовой лузги и аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника на процессы перекисного окисления липидов в экспериментах *in vitro* на гомогенате печени крыс. Антиоксидантную активность оценивали по степени накопления малонового диальдегида в инкубационной среде. Процессы перекисного окисления липидов активировали путём добавления сульфата железа (II) ( $1 \cdot 10^{-4}$ М) и аскорбиновой кислоты ( $2 \cdot 10^{-4}$ М).

Испытуемые аммонийные производные лигнинов использовали в концентрациях  $1 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл. В качестве препарата сравнения было использовано лекарственное средство - витамин Е (аптечный препарат - токоферола ацетат), конечное содержание которого в пробе составляло  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл (табл.11).

Таблица 11.

Сравнительное изучение действия аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника, гидролизного лигнина рисовой лузги и витамина Е на содержание МДА в гомогенате печени крыс в опытах *in vitro*

Условия эксперимента	МДА в пробе, моль/мг белка	Эффект, %
Контроль	0,637±0,039	—
АГЛШСХ -1, $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл	0,268±0,032 <sup>1,2</sup>	57,9
АГЛШСХ -1, $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл	0,114±0,028 <sup>1</sup>	82,1
АГЛШСХ -1, $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл	0,087±0,012 <sup>1</sup>	86,3
Витамин Е, $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл	0,067±0,011 <sup>1,2</sup>	89,5
Контроль	0,633±0,039	—
АГЛРЛ - 4, $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл	0,295±0,034 <sup>1,2</sup>	53,3
АГЛРЛ - 4, $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл	0,275±0,031 <sup>1</sup>	56,6
АГЛРЛ - 4, $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл	0,194±0,021 <sup>1</sup>	69,4
Витамин Е, $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл	0,066±0,012 <sup>1,2</sup>	90,5

**Примечание.** <sup>1</sup> - достоверно по отношению к контролю, <sup>2</sup> - по отношению к результатам пробы с витамином Е.

Полученные данные показывают, что исследуемые аммонийные производные оказывают выраженное ингибирующее влияние на процессы перекисного окисления липидов. Это проявляется подавлением реакции образования малонового диальдегида при добавлении аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника в инкубационную среду на 57,9; 82,1 и 86,3% в концентрациях  $1 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл. При внесении в среду инкубации аммонийных производных гидролизного лигнина рисовой лузги, процессы перекисного окисления

липидов ингибировались несколько в менее выраженной степени: на 53,3; 56,6 и 69,4% в концентрациях  $1 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл. При этом соответствующий эффект витамина Е составлял 89,5 и 90,5% в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл соответственно.

Таким образом, изучение аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника и гидролизного лигнина рисовой лузги показало, что они оказывают выраженную антиоксидантную активность, сравнимую с антиоксидантной активностью витамина Е. Это позволяет предположить возможность использования исследуемых аммонийных лигнинов в качестве эффективных антиоксидантов.

#### 4.2. Антикоррозионная активность аммонийных производных гидролизного лигнина

Для установления антикоррозионной активности, мы провели аммонолиз (табл.12) гидролизного лигнина рисовой лузги и гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника при температурах 20 и 50°C, в течение 6 часов.

Таблица 12

Состав аммонийных производных ГЛРЛ и ГЛШСХ, %

№	Образец лигнина	Условия аммонолиза			Выход	N	ОН	СО	СООН
		NH <sub>4</sub> OH	Гидро модуль	t°, С					
1.	ГЛРЛ исх.						12,24	0,024	0,009
2.	ГЛРЛ - 1	12,5	1 : 5	20	90,8	–	11,30	0,003	0,031
3.	ГЛРЛ - 2	12,5	1 : 5	50	93,8	0,76	11,40	0,001	0,031
4.	ГЛРЛ - 3	25,0	1 : 5	20	90,0	–	11,90	0,002	0,031
5.	ГЛРЛ - 4	25,0	1 : 5	50	90,2	0,85	10,42	0,002	0,039
6.	ГЛШСХ исх.						11,02	0,023	0,007
7.	ГЛШСХ - 1	12,5	1 : 3	20	84,8	3,6	8,60	0,25	0,062
8.	ГЛШСХ - 2	12,5	1 : 3	50	85,2	2,7	6,50	0,27	0,084
9.	ГЛШСХ - 3	25,0	1 : 3	20	86,8	3,0	10,0	0,25	0,002
10	ГЛШСХ - 4	25,0	1 : 3	50	90,7	1,8	7,3	0,24	0,002

В результате аммонолиза 12,5 и 25,0% растворами аммиака, в макромолекулу ГЛРЛ внедрено до 0,85% азота, ГЛШСХ до 1,8 - 3,6% азота. По сравнению с ГЛШСХ, ГЛРЛ менее подвержен аммонолизу, вероятно, из-за высокой зольности.

Идентификацией ИК спектров аммонийных продуктов были выявлены наиболее чувствительные к структурным особенностям лигнинов частоты валентных колебаний. В ИК спектрах исследованных производных имеются все полосы, характерные лигнинам. В связи с проведенной модификацией наблюдается перекрытие некоторых сигналов, например, полоса 3600-3000

см<sup>-1</sup> характерная для поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, в то же время характеризует поглощение N-H связи (3500-2900 см<sup>-1</sup>).

ГЛШСХ и ГЛРЛ по-разному вступают в реакцию аммонолиза, вследствие их различного функционального состава. Так, снижение содержания карбонильных групп в производных ГЛРЛ может указывать на участие этой группы в образовании химической связи с ионами аммония. Снижение содержания ОН групп в производных ГЛШСХ указывает на их участие в образовании водородных связей между макромолекулой лигнина и ионами аммония. Увеличение содержания карбоксильных групп может указывать на деструктивный характер процесса, с образованием комплексов с преимущественно ионным характером связи "ион аммония - лиганд":



Аммонийные производные ГЛРЛ и ГЛШСХ испытаны в качестве ингибитора коррозии стали весовым методом по ГОСТу (табл. 13).

Таблица 13

Результаты установления антикоррозионной активности аммонийных производных лигнинов

Образец лигнина	m <sub>1</sub> , г	m <sub>2</sub> , г	m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub> , г	ρ <sub>0</sub> , гм <sup>2</sup> /ч	ρ, гм <sup>2</sup> /ч	Z, %
АГЛРЛ - 1	24,910	24,892	0,018	13,9	18,0	0
АГЛРЛ - 2	21,458	21,444	0,014	13,9	14,0	28,0
АГЛРЛ - 3	24,473	24,460	0,013	13,9	13,0	28,0
АГЛРЛ - 4	24,707	24,702	0,005	13,9	5,0	64,2
АГЛШСХ - 1	18,106	18,106	0	13,9	0	100
АГЛШСХ - 2	25,225	25,220	0,005	13,9	5,0	64,2
АГЛШСХ - 3	25,183	25,173	0,010	13,9	10,0	28,0
АГЛШСХ - 4	22,258	22,225	0,033	13,9	33,0	0

где: m<sub>1</sub>-масса образца до испытания; m<sub>2</sub>- масса образца после испытания; m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>- потери масса образца; ρ<sub>0</sub>-скорость коррозии в не ингибированной среде; ρ<sub>z</sub>-скорость коррозии ингибированной среде; Z-степень защиты коррозии.

Степень защиты от коррозии образца стали аммонизированными лигнинами определяли по формуле:

$$Z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} 100\%$$

На основании полученных результатов разработан лабораторный регламент по получению наполнителя для преобразователей ржавчины на основе гидролизного лигнина и имеется заключение об установлении антикоррозионной активности аммонийных производных гидролизного лигнина рисовой лузги и аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника.

Таким образом, установлено, что наибольшим антикоррозионным защитным эффектом обладают образцы АГЛШСХ - 1, АГЛШСХ - 2 и АГЛРЛ - 4.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые выделены диоксанлигнины ранее не исследованных злаковых растений - культивируемого в Каракалпакии риса (*Oryza sativa*, сорт *Жайхун*), кукурузы (*Zea mais*, сорт «*Узбекистан*»), сорго (*Sorghum saccharatum*, сорт «*Хонаки*»), для которых на основании результатов элементного и функционального анализа рассчитаны развернутые полуэмпирические формулы (С<sub>9</sub>). Различное содержание фенольных гидроксильных групп и подсчитанное на их основе содержание алкил - арильных эфирных связей обуславливает различную реакционную способность, неодинаковое содержание алифатических гидроксильных групп указывает на различия в строении боковых пропановых цепочек лигнинов, сравнительно низкое содержание метоксильных групп, указывает на их низкую степень конденсированности.

2. Методами УФ- и ИК-спектроскопии установлено, что выделенные препараты диоксанлигнинов исследуемых растений содержат полосы поглощения характерные для лигнинов. Кривые поглощения диоксанлигнинов различаются между собой по интенсивности полос поглощения. Выделенные препараты лигнинов характеризуются среднемассовой молекулярной массой 4100 – 9200.

3. Строение лигнинов исследовано методами щелочного нитробензольного окисления и щелочного гидролиза. Установлено, что исследуемые лигнины относятся к неоднородным биополимерам и состоят из фенилпропановых структурных единиц трех типов - *n*-кумаровых, гваяциловых и сирингиловых, причем усредненное соотношение G:S:P составляет 100:21:46; 100:62:24; 100:7,5:94 и 100:82:33 для лигнинов рисовой лузги, рисовой соломы, стеблей кукурузы - стеблей сорго, соответственно. Показана высокая концентрация *n*-кумаровых единиц, в частности *n*-оксибензойной кислоты в продуктах гидролиза, косвенно доказывающая наличие сложноэфирной связи между макромолекулой лигнина и *p*-оксибензойной кислотой, которая подтверждена наличием в УФ спектрах исследуемых лигнинов максимума при 314-315 нм, соответствующей эфирным связям между лигнином и фенолокислотами.

4. Впервые исследованы капиллярно-пористые параметры лигноцеллюлозы злаковых растений. Установлено, что лигноцеллюлозные материалы - рисовая лузга, рисовая солома, стебли сорго и стебли кукурузы - по параметрам пористой структуры относятся к мезопористым сорбентам, S-образная форма изотерм которых свидетельствует о полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации паров воды в мезопорах (II и III тип по БЭТ).

5. Впервые установлены значения статической и полной обменной емкости лигноцеллюлозы злаковых растений, установлено, что стебли сорго

по своей природе близки к слабокислотным анионитам, тогда как рисовая солома и рисовая лузга близки к амфолитам. Составлен следующий ряд по убыванию их полной обменной емкости:

*«стебли сорго>рисовая солома>рисовая лузга>стебли кукурузы».*

Выявлено, что щелочная активация приводит к повышению значения полной обменной емкости всех образцов. Установлено, что активированные образцы лигноцеллюлозы по своим свойствам близки к амфолитам, и составляют следующий ряд по убыванию их полной обменной емкости:

*«рисовая солома>рисовая лузга>стебли кукурузы>стебли сорго».*

На основании найденных впервые значений пористых параметров ( $X_m$ ,  $S_{уд}$ ,  $w_0$ ) и значений обменных емкостей (СОЕ, ПОЕ) показана пригодность лигноцеллюлозы злаковых растений для использования в качестве биосорбентов при сорбции ионов металлов.

6. Выявлена антиоксидантная активность аммонийных производных гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника (86,3%) и гидролизного лигнина рисовой лузги (69,4%), что сравнимо с антиоксидантной активностью витамина Е 89,5 и 90,5% соответственно, и позволяет рекомендовать в качестве антиоксидантных препаратов для производства.

7. Установлена антикоррозионная активность аммонийных производных гидролизного лигнина рисовой лузги (64,2%) и гидролизного лигнина шелухи семян хлопчатника (100%), которые могут быть рекомендованы в качестве наполнителя преобразователей ржавчины в водно-нефтяных средах. Разработан лабораторный регламент по получению аммонийных производных гидролизного лигнина.

### **Основные содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Сдыков Т., Сейтмуратов Е., Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Лигнины *Oryza sativa* // Химия природ. соедин. – Ташкент. – 2006. – №6. – С.590-591.

2. Далимова Г.Н., Джуманова З.К. Исследование лигнины недревесных технических растений // Мат. II-Межд. конф. «Физикохимия лигнина». – Архангельск. – 2007. – С.110-111.

3. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Исследование сорбционных свойств лигноцеллюлозных материалов // Узб. хим. журнал. – Ташкент. – 2009. – №1. – С.41-43.

4. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Пористая структура лигноцеллюлозных материалов // Сб. тезисов конф. актуальных проблемы химии природных соединений. – Ташкент. – 18-19 март 2009. – С.101.

5. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Пористая структура модифицированных лигноцеллюлозных материалов // Сб. тезисов конф. актуальных проблемы химии природных соединений. – Ташкент. – 18-19 март 2009. – С.100.

6. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Сорбционные свойства лигноцеллюлозных материалов // Сб. тезисов конф. актуальных проблемы химии природных соединений. – Ташкент. – 18-19 март 2009. – С.102.

7. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Изучение природного лигнина рисовой лужги и соломы // Узб. хим. журнал. – Ташкент. – 2009. – №2. – С.5-8.
8. Djumanova Z.K., Dalimova G.N., Turaeva M. On the reactivity of lignin model substances // 8<sup>th</sup> int. symp. on the chemistry of nat. compounds. – Esparta-Turkey. – 15-17 June 2009. – P.36.
9. Djumanova Z.K., Dalimova G.N. Study of porous structure of the lignocellulose materials // 8<sup>th</sup> int. symp. on the chemistry of nat. compounds. – Esparta-Turkey. – 15-17 June 2009. – P.37.
10. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Капиллярно-пористые параметры лигноцеллюлозных материалов // Узб. хим. журнал. – Ташкент. – 2009. – №3. – С.32-35.
11. Джуманова З.К., Бердимбетова Г.Е., Далимова Г.Н. Изучение природного лигнина стеблей *Zea mais* и *Sorghum saccharatum* // Химия природ. соедин. – Ташкент. – 2009. – №3. – С.338-339.
12. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Сорбционные свойства лигноцеллюлозных материалов // Мат. III-межд. конф. «Физикохимия лигнина». – Архангельск. – 2009. – С.212-213.
13. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Ионообменная емкость активированной щелочью лигноцеллюлозы злаковых растений // Узб. хим. журнал. – Ташкент. – 2010. – №4. – С.41-44.
14. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Изучение строения лигнинов злаковых растений методом щелочного гидролиза // Сб. тезисов конф. актуальных проблемы химии природных соединений. – Ташкент. – 12-13 октябрь 2010. – С.32.
15. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Нитробензолное окисление природных лигнинов злаковых растений - риса, кукурузы и сорго // Сб. тезисов конф. актуальных проблемы химии природных соединений. – Ташкент. – 12-13 октябрь 2010. – С.33.
16. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Нитробензолное окисление природных и диоксанлигнинов некоторых растений семейства злаковые // Сб. тезисов конф. мол. уч. посяв. «Году гармоничного развитого поколения». – Ташкент. – 12 ноябрь 2010. – С.18-19.
17. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Термодинамика сорбции паров воды лигноцеллюлозными материалами // Узб. хим. журнал. – Ташкент. – 2010. – №6. – С.13-15.
18. Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Нитробензолное окисление природных лигнинов некоторых растений семейства злаковых // Химия природ. соедин. – Ташкент. – 2011. – №3. – С.374-376.

## РЕЗЮМЕ

**диссертации Джумановой Зияды Кеунимжаевны на тему: «Строение и свойства лигнинов злаковых растений - риса, кукурузы, сорго»  
на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.10 - биорганическая химия**

**Ключевые слова:** лигнин, диоксанлигнин, гидролизный лигнин, фенилпропановой структурной единицы, гваяциловые и сирингиловые структуры, нитробензольный окисление, щелочной гидролиз, сорбционные активности лигноцеллюлозы.

**Объекты исследования:** рисовой солома и лузги, стебли кукуруза и сорго, гидролизный лигнин рисовой лузги и его производные

**Цель работы:** исследование особенностей химического строения лигнинов злаковых растений, химическая модификация лигнинов и лигноцеллюлозы, исследование физико-химических свойств и выявление биологической активности гидролизного лигнина и их производные.

**Методы исследования:** аналитический, физико-химический, химический.

**Полученные результаты и их новизна:** впервые проведено сравнительное исследование природных и выделенных лигнинов злаковых растений – риса, кукурузы, сорго. Установлено, что исследуемые лигнины относятся к биополимерам состоящим из *n*-кумаровых, гваяциловых и сирингиловых мономерных звеньев и отличаются их соотношением от лигнинов мальвовых растений и древесных растений. Исследованием пористой структуры лигноцеллюлозы злаковых растений впервые установлено, что исследуемые образцы относятся к мезопористым сорбентам. Впервые сравнительным исследованием ионообменной способности лигноцеллюлозы злаковых растений выявлены различия в их природе. На основании найденных впервые значений пористых параметров и ионообменных емкостей показана пригодность лигноцеллюлозы злаковых растений для использования в качестве биосорбентов при сорбции ионов металлов. Показана антиоксидантная и антикоррозионная активности аммонийного производного гидролизного лигнина.

**Практическая значимость:** Полученные результаты расширяют представления о химическом строении лигнинов, тем самым вносят вклад в развитие химии лигнинов и могут служить теоретической основой прикладных задач в этой области. Аммонийные производные гидролизного лигнина могут быть рекомендованы для производства в качестве антиоксидантных препаратов и в качестве наполнителя преобразователей ржавчины в водно-нефтяных средах.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** имеются заключение об антиоксидантной и антикоррозионной активности аммонийных производных гидролизного лигнина.

**Область применения:** наука и образование, фармацевтическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

**Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Джуманова Зияда Кеунимжаевнининг 02.00.10 - биоорганик кимё ихтисослиги бўйича «Бошоқли ўсимликлар - шоли, маккажўхори, сорго лигнинларининг тузилиши ва хоссалари» мавзусидаги диссертациясининг**

**РЕЗЮМЕСИ**

**Таянч (энг муҳим) сўзлар:** лигнин, диоксанлигнин, гидролиз лигнини, фенилпропан структура бирлиги, гваяцил ва сирингил структуралар, нитробензол билан оксидлаш, ишқорий гидролиз, лигноцеллюлозаларнинг сорбцион фаоллиги.

**Тадқиқот объектлари:** шоли қобиғи ва похоли, маккажўхори ва сорго пояси, шоли қобиғи гидролиз лигнини ва унинг ҳосилалари.

**Ишнинг мақсади:** бошоқли ўсимликлар лигнинлари тузилишининг ўзига хослиги, лигнин ва лигноцеллюлоза материаллари модификацияси, уларнинг ҳосилаларининг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш, гидролиз лигнинлар ва уларнинг ҳосилаларининг биологик фаоллигини аниқлаш.

**Тадқиқот усуллари:** аналитик, физик-кимёвий, кимёвий.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** биринчи бор бошоқли ўсимликлар – шоли, маккажўхори ва соргонинг табиий ва ажратиб олинган лигнинлари қиёсий тадқиқ этилди. Тадқиқ этилаётган лигнинлар *n*-кумар, сирингил ва гваяцил мономер бирликдан ташкил топган биополимерлар эканлиги ва улар нисбати бўйича хайригуллилар ва ёғоч ўсимликлари лигнинларидан фарқ қилиши аниқланди. Биринчи маротаба бошоқли ўсимликлар лигноцеллюлозаларининг капилляр-ғовак тузилиши параметрлари тадқиқ этилиб, уларнинг мезо-ғовакли сорбентлар сирасига кириши аниқланди. Илк бор бошоқли ўсимликлар лигноцеллюлозаларининг ион алмашилиш ҳажми қиёсий тадқиқ этилиб, уларнинг табиатидаги фарқ кўрсатилди. Капилляр-ғовак тузилиши ва ион алмашилиш ҳажмлари бўйича илк бор топилган қийматлари асосида, бошоқли ўсимликлар лигноцеллюлозаларини металл ионлари учун биосорбентлар сифатида фойдаланиш мумкинлиги кўрсатилди. Гидролиз лигнинлари аммонийли ҳосилаларининг антиоксидант ва антикоррозион фаоллиги кўрсатилди.

**Амалий аҳамияти:** Олинган натижалар лигнинларнинг кимёвий тузилиши ҳақидаги билимларни кенгайтиради ва лигнин кимёси ривожда аҳамиятга эга бўлиб, ушбу соҳадаги амалий масалаларни ҳал этишда назарий асос бўла олади. Гидролиз лигнинлари аммонийли ҳосилаларини антиоксидант препаратлар сифатида ишлаб чиқиш ва сув-нефть муҳитида зангни ўзгартирувчи моддаларга қўшиладиган тўлдирувчи сифатида қўллаш учун тавсия этиш мумкин.

**Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самандорлиги:** гидролиз лигнинлари аммонийли ҳосилаларининг антиоксидант ва антикоррозион фаоллиги ҳақидаги хулосалар мавжуд.

**Қўлланиш соҳаси:** фан ва таълим, фармацевтика ва нефтни қайта ишлаш саноати.

## RESUME

**thesis of Djumanova Ziyada Keunimjaevna on the theme: «Structure and properties of the lignin cereals - rice, corn, sorghum» on the scientific degree competition of the candidate of chemical sciences in specialty 02.00.10 - Bioorganic chemistry**

**Key words:** lignin, dioxanelignin, hydrolysis lignin, phenylpropane structural unit, guaiacyl and syringyl structures, nitrobenzene oxidation, alkaline hydrolysis, sorption, the sorption activity of lignocelluloses.

**Subjects of the inquiry:** rice straw and husk, stalks of corn and stalks of sorghum, hydrolytic lignin of rice husk and their derivatives.

**Aim of the inquiry:** research of features of a chemical structure of the lignin annual cereals, chemical updating of the lignins and lignocelluloses, research of physical and chemical properties and revealing of biological activity of the hydrolytic lignin and their derivatives.

**Method of the inquiry:** analytical, physical and chemical, chemical.

**The results achieved and their novelty:** for the first time comparative research natural and allocated of the lignin cereals is carried out - rice, corn, sorghum. It is established, that investigated lignin concern biopolymers consisting of *p*-oxyphenyl, guaiacyl and syringyl monomer links and differ their parity from the lignin of malvaceous plants, and also from the lignin of the wood plants. By research of porous structure lignocellulose cereals for the first time it is established that investigated samples concern mezoporous sorbents, with a transitive time. For the first time comparative research of ion-exchange abilities lignocellulose of cereals are revealed differences in their nature. On the basis of values of porous parameters found for the first time and exchange capabilities suitability lignocelluloses cereals for use as biosorbents is shown at sorptions of ion metals. Anticorrosive and antioxidant activity the ammonium derivative hydrolytic lignin is shown.

**Practical value:** the results received in work expand representations about a chemical structure of thereby bring the contribution to chemistry development the lignin, and can form a theoretical basis of applied problems in this area. The ammonium derivatives of a hydrolytic lignin can be recommended for manufacture antioxidant preparations and as a filler of converters of rust in the water-oils environments.

**Degree of introduction and economic effectiveness:** Are available the conclusion about antioxidant and anticorrosive activity ammonium derivatives of a hydrolytic lignin.

**Field of application:** science and education, the pharmaceutical and oil-extracting industry.