

УДК 541.64:543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ЯМР ^1H И ЯМР $^{13}\text{C}^1$

© 1997 г. Л. В. Каницкая*, А. В. Рохин**, Д. Ф. Кушиарев**, Г. А. Карабин**

*Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Иркутский государственный университет

664001 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 17.01.96 г.

Принята в печать 21.08.96 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C проведен сравнительный анализ химической структуры лигнина механического размола осины (лигнин Бъёркмана), диоксанлигнин осины и лигнина взрывного автогидролиза древесины осины. Установлено, что более жесткий способ выделения лигнина из древесины приводит к окислению боковых цепей до групп $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, разрыву арил-алкильных простых эфирных связей с образованием фенольных групп OH, разрыву сложноэфирных связей, к реакциям конденсации полимерных молекул. Кроме того, происходит разрыв связей C–C боковых цепей с отрывом алфатических групп OH. Химическая структура диоксанлигнина уже настолько изменена, что его нельзя считать близким по структуре к лигнину механического размола осины. Лигнин взрывного автогидролиза только по соотношению сиригильных, гважильных и *n*-оксифенильных фрагментов близок к структуре лигнина Бъёркмана.

Лигнин – один из наиболее распространенных природных полимеров, являющихся потенциально ценным и возобновляемым сырьем химической промышленности. Вместе с тем современный уровень знаний о строении лигнина не сопоставим с прогрессом в области исследования структуры других биополимеров. Это связано не только с многообразием функциональных групп, фрагментов и связей между ними в биополимере, но и их лабильностью. Поэтому структура лигнина существенно зависит от способа извлечения его из растительных тканей. Для исследования превращений лигнина при различных воздействиях на древесину обычно используют так называемые мягко выделенные лигнини. К таким, в частности, относится лигнин механического размола [1] и диоксанлигнин. Считается, что диоксанлигнин мало изменен и в некоторой степени напоминает лигнин Бъёркмана [2]. В последние годы в технологии делигнификации предложен новый процесс – взрывной автогидролиз, при котором происходит фрагментация полимерной структуры лигнина, приводящая к мягкому и наиболее полному удалению лигнина из древесного сырья путем вымывания органическим растворителем или разбавленным раствором щелочи [3].

В работе представлены результаты сравнительного исследования с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C химической структуры лигнинов, выделенных из древесины осины различными способами: лигнин механического размола (ЛМР), полученный по методу Бъёркмана, диоксанлигнин (ДЛА) и лигнин взрывного автогидролиза (ЛВА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛМР осины получали по методу Бъёркмана [1], ДЛА осины – по методу Пеппера в токе азота [2], ЛВА – по методу, описанному в работе [3]. Результаты нитробензольного окисления ЛМР и ЛВА осины были любезно предоставлены сотрудником отдела химии древесины ИрИОХ СО РАН А.Ф. Гоготовым.

Элементный состав препаратов лигнина (%): ЛМР – С, 57.87; Н, 6.36; О, 33.64; ДЛА – С, 59.55; Н, 5.91; О, 34.54; ЛВА – С, 62.25; Н, 6.11; О, 31.6

Спектры ЯМР ^1H препаратов лигнина регистрировали на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 200 МГц) с релаксационной задержкой 4 с, импульс 90° . В качестве растворителя использовали гексаметилфосфортиамид (GMFA-D_{18}). Этот растворитель существенно расширяет диапазон хим. сдвигов атомов водорода фенольных гидроксильных групп и одновременно сужает резонансные линии атомов

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

водорода, подавляя протонный обмен. Чтобы определить общее количество гидроксильных групп, к раствору лигнина в ГМФА- D_{18} добавляли несколько капель трифтормуксусной кислоты (ТФУК) для увеличения скорости межмолекулярного обмена. Химический обмен обусловливает единый сигнал всех протонов гидроксильных групп и воды в растворителе в области 13–15 м.д., что позволяет оценить раздельно относительное содержание атомов водорода альдегидных, ароматических и боковых алифатических групп. Из спектров ЯМР ^1H в растворах ГМФА с добавлением ТФУК и без нее определяли относительное содержание альдегидных и гидроксилсодержащих групп p_x .

$$p_{\text{C(O)H}} = \frac{I_{\text{C(O)H}} I_{\text{ap}}}{I'_{\text{ap}} I_{\text{общ}}} \quad (1)$$

$$p_{\text{C}_\alpha\text{-OH}} = \frac{I_{\text{C}_\alpha\text{-OH}} - I_{\text{C(O)H}}}{I_{\text{общ}}} \quad (2)$$

$$p_{\text{C(O)OH}} = \frac{I_{\text{C(O)OH}}}{I_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

где I_{COH} , $I_{\text{C}_\alpha\text{-OH}}$, $I_{\text{C(O)OH}}$, I_{ap} , $I_{\text{общ}}$ – интегральные интенсивности сигналов протонов альдегидных, фенольных гидроксильных, кислотных гидроксильных групп, ароматических атомов водорода и общая интегральная интенсивность в спектре ЯМР ^1H лигнинов в ГМФА; I'_{ap} – интегральная интенсивность атомов водорода ароматического кольца лигнинов в растворе ГМФА с добавлением ТФУК.

Спектры ЯМР ^{13}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 10000 прохождений на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 50.3 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе DMSO-D_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Содержание отдельных структурных элементов определяли в расчете на одно (или 100) ароматическое кольцо – $n_x(N_x)$:

$$n_x = \frac{q_x \times 6}{f_{\text{ap}}} \quad \text{или} \quad N_x = \frac{q_x \times 6}{f_{\text{ap}}} \times 100, \quad (4)$$

где $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$ – относительное содержание атомов углерода определяемого структурного элемента; $f_{\text{ap}} = I_{\text{ap}}/I_{\text{общ}}$ – степень ароматичности препарата лигнина.

Количество атомов углерода, связанных с фенольными группами OH, в расчете на одно ароматическое кольцо, а также альдегидные, кислотные карбоксильные атомы углерода, можно рассчитать, используя относительное содержание атомов водорода из спектров ЯМР ^1H и данные элементного анализа [H] и [C]:

$$n_x = \frac{p_x[\text{H}] \times 6 \times 12}{f_{\text{ap}}[\text{C}]} = 72 \times \frac{p_x[\text{H}]}{f_{\text{ap}}[\text{C}]} \quad (5)$$

Для сравнения результатов исследования препаратов лигнина методом количественной спектроскопии ЯМР с результатами химического анализа определяли содержание функциональных групп, фрагментов

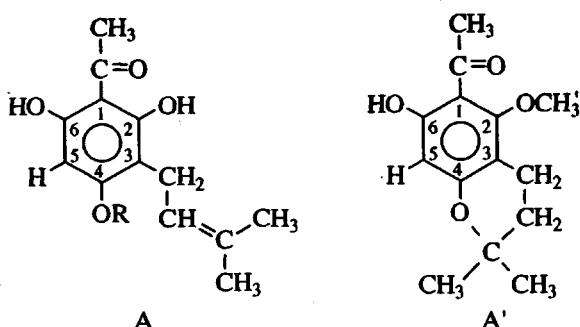
$$m_x = \frac{p_x[\text{C}] M_x}{12}, \quad m_x = \frac{q_x[\text{C}] M_x}{12} \quad (6)$$

(m_x – концентрация функциональной группы в препарате лигнина, мас. %, M_x – молекулярная масса функциональной группы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методики количественного определения функциональных групп, структурообразующих фрагментов и связей в препаратах лигнина на основании данных спектроскопии ЯМР и элементного состава подробно описаны в работах [4–6]. Однако ранее для регистрации спектров ЯМР ^{13}C мы применяли только IGD-режим (Inversy Gated Decoupling) [4]. В настоящей работе использовали многоимпульсные последовательности CSE (Conventional Spin Echo) и GASPE (Gated Spin Echo), позволяющие получать подспектры первичных и третичных ($\text{CH}_3 + \text{CH}$), вторичных и четвертичных ($\text{CH}_2 + \text{C}$) атомов углерода без учета переноса поляризации [7]. С помощью методик с многоимпульсными экспериментами более точно определено содержание атомов углерода кетонных, альдегидных групп, олефиновых фрагментов, групп $>\text{CHO}-$ и $-\text{CH}_2\text{O}$, пинорезинольных и фенилкумарановых структур; уточнено также распределение атомов углерода ароматического кольца по различным типам: атомам углерода, связанным с атомами водорода (CH_{ap}) и с атомами углерода ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$). Кроме того, применение этих методик выявило в спектрах всех трех препаратов лигнина резонансные сигналы четвертичных атомов углерода в диапазоне 115–100 м. д. Наличие подобных сигналов отмечалось нами в лигнинах травянистых растений [8]. Присутствие сигналов четвертичных атомов углерода ароматического кольца в этой области спектра можно объяснить наличием в макромолекуле лигнина осины структур типа acronylin (структур A) и 6-ацетил-5-меток-

и 7-гидрокен-2,2-диметилхромана (структуре A') [9]



В подспектрах групп $\text{CH} + \text{CH}_3$ лигнинов осины имеются резонансные сигналы групп OCH_3 с хим. сдвигом 60–62 м.д. Подобные сигналы наблюдались и ранее при регистрации подспектров препаратов лигнина различных пород древесины методом ЯМР ^{13}C DEPT (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) [10]. Однако на их присутствие в спектре внимание не обращалось, ввиду малой интенсивности полос, хотя сигналы еще меньшей интенсивности CH_α олефиновых фрагментов

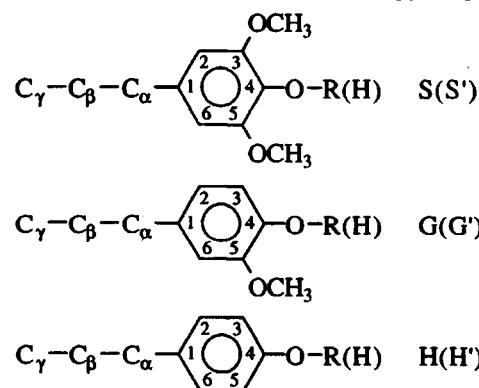
в структурах типа $\text{Ar}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ были отмечены [10].

Как видно из табл. 1, 2, в структуре ЛМР осины содержится довольно большое количество функциональных групп: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, фенольных OH-групп. Качественный и количественный анализ спектра ЯМР ^{13}C показывает, что большинство сопряженных с ароматическим кольцом групп $\alpha\text{C}=\text{O}$ (кетонных и, возможно, сложноэфирных) находятся при S-кольцах. На это указывают интенсивные сигналы атомов углерода при 105–106 м. д. (C 2, C 6 в S, табл. 2) и низкой интенсивности – в диапазонах 123–124 и 112–113 м. д. (C 5, C 2 в G, с $\alpha\text{C}=\text{O}$ соответственно) [9–11]. Судя по количеству атомов C 2 и C 6 в S-фрагментах с $\alpha\text{C}=\text{O}$, таких колец в макромолекуле ЛМР не более 14–15 на 100 ароматических колец. Если предположить, что все эти кольца имеют в α -положении группы $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, а не группы $\text{C}=\text{O}$, то остальные 57 групп $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ не сопряжены с кольцом и могут находиться как в β -, так и в γ -положении по отношению к кольцу. Наличие сложноэфирных групп в лигнинах (особенно

Таблица 1. Распределение атомов водорода по функциональным группам и структурным фрагментам лигнина по спектрам ЯМР ^1H

Фрагменты и группы	$p_x = I_x/I_{\text{общ}}$			Диапазон хим. сдвигов δ (м. д.) и отнесение сигналов [4–6]
	ЛМР	ДЛА	ЛВА	
$\text{H}_{\text{C(O)OH}}$	0.001	0.002	0.006	14.0–12.0 OH карбоксильных групп
$\text{H}_{\text{C(O)H}}$	0.002	0.006	0.012	9.7–9.0 H альдегидных групп
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{фен}}}$	0.012	0.022	0.016	12.4–9.3 OH при C 4 G', H'
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{фен}}}$	0.003	0.014	0.026	9.3–8.4 OH при C 4 S', G*
H_{ap}	0.136	0.135	0.155	8.4–6.3 атомы водорода ароматического кольца
$\text{H}_{\text{O-алк}}$	0.716	0.590	0.338	6.3–2.9 CH, CHO, CH_2O , CH_3O в α , β , γ -положениях к ароматическому кольцу и атомы водорода углеводов
$\text{H}_{\alpha, \beta, \gamma}$	0.131	0.263	0.449	2.9–0.3 CH, CH_2 , CH_3 в α , β , γ -положениях к ароматическому кольцу

* Атомы водорода гидроксильных групп при углероде C 4 в структурах со связями 5–5.



в лигнинах древесины лиственных пород) неоднократно отмечалось в литературе [11–13].

Косвенным подтверждением присутствия большого количества сложноэфирных групп в лигнинах лиственных пород древесины (например, березы) может служить ее усредненная структурная формула, рассчитанная, исходя из элементного состава и данных функционального анализа [14]:



Учитывая, что в лигнине березы количество связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$ составляет 0.74/ФПЕ (фенилпропановая единица) [15], можно определить, что неидентифицированных атомов кислорода остается еще 1.33/ФПЕ, причем известно [14], что группы

$\text{C}(\text{O})\text{OH}$ в ЛМР березы отсутствуют. Следовательно, остается предположить либо наличие ~0.7 $\text{C}(\text{O})\text{OR}/\text{ФПЕ}$, либо 1.33 простых эфирных связей $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ на одну среднюю структурную единицу ЛМР березы [15].

При анализе ЯМР ^{13}C -спектров ЛМР осины обращает на себя внимание большое количество атомов углерода в боковых цепях, связанных с атомами кислорода (табл. 2, сигналы в области 60–90 м. д.). Причем довольно большая часть этих групп может находиться в фрагментах $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ и $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2$ боковых цепей (хим. сдвиг ^{13}C 71–72 м.д.) [16]. Таким образом, можно предположить, что часть сложноэфирных групп в макромолекуле ЛМР осины связывает боковые цепи между собой.

Таблица 2. Количество функциональных групп и фрагментов n_x , приходящееся на одно ароматическое кольцо в лигнинах древесины осины из спектров ЯМР ^{13}C

Фрагменты и группы	Величина n_x			Диапазон хим. сдвигов δ (м. д.) и отнесение сигналов [4–6]
	ЛМР	ДЛА	ЛВА	
$\text{C}=\text{O}$	0.061	0.149	0.286	220–190 $\text{C}=\text{O}$ кетонов
$\text{C}(\text{O})\text{H}$	0.031	0.103	0.142	210–185 $\text{C}=\text{O}$ альдегидов
$\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0.034	0.074	0.155	185–164 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (из спектров ПМР)
$\text{C}(\text{O})\text{O}-$	0.686	0.260	0.244	185–164 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ сложноэфирных связей
$\text{CH}=\text{CH}$	0.203	0.084	0.222	156–120 $\text{C}=\text{C}$ связей типа $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ (1)	0.173	0.241	0.092	164–156 C 4 Н, Н'
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ (2)	1.066	0.884	0.530	156–150 C 3/C 5 S; C 4 G, G', G''*
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ (3)	0.865	0.892	1.509	150–140 C 3/C 4 G, G'
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ (4)	0.580	0.620	0.560	134–138 C 4 S, S' (из спектров ПМР)
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$ (1)	0.826	1.018	1.223	140–123 C 1 S, S'; C 1 G, G'
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$ (2)	0.217	0.179	0.182	123–119 C 1 Н, Н'
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$ (3)	0.073	0.048	0.107	119–114 C 1/C 3 A
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$ (4)	0.105	0.121	0.163	114–95 C 1/C 3 A'
$\text{CH}_{\text{ap}}(1)$	0.162	0.117	0.212	132–125 C 2/C 6 Н, Н'
$\text{CH}_{\text{ap}}(2)$	0.309	0.220	0.138	125–117 C 6 G, G'; C 5/C 6 G, G' с $\alpha\text{C}=\text{O}$
$\text{CH}_{\text{ap}}(3)$	0.378	0.218	0.217	117–114 C 5 G, G'; C 3/C 5 H, H'
$\text{CH}_{\text{ap}}(4)$	0.274	0.266	0.255	114–108 C 2 G, G'
$\text{CH}_{\text{ap}}(5)$	0.296	0.387	0.318	108–105 C 2/C 6 S, S' (с $\alpha\text{C}=\text{O}$)
$\text{CH}_{\text{ap}}(6)$	0.673	0.653	0.446	105–102 C 2/C 6 S, S'
$\text{CH}_{\text{ap}}(7)$	–	0.073	0.048	105–95 C 5 структур A, A'
$\text{CHO}_{\text{алк}}$	1.869	0.998	0.644	90–64 $\text{C}_{\alpha, \beta}$ в $\beta\text{-O-4}$
$\text{CH}_2\text{O}_{\text{алк}}$	2.026	0.853	0.172	90–64 C_γ в $\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$
$\text{CH}_3\text{O}'$	0.100	0.165	0.215	64–58 C в $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ структуры A
CH_3O	1.443	1.444	1.202	56–54 C в $\text{Ar}-\text{OCH}_3$
$\text{CH}_{\beta-\beta}$	0.307	0.099	0.089	54–52 C_β в $\beta\text{-}\beta$
$\text{CH}_{\beta-5}$	0.103	0.074	0.072	54–50 C_β в $\beta\text{-5}$
$\text{C}_{\text{алк}}$	0.642	0.856	1.196	45–5 $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$ алифатические
f_{ap}	0.461	0.538	0.570	164–102 $f_{\text{ap}} = I_{\text{ap}} // I_{\text{общ}}$

Основное отличие спектров ЯМР ^{13}C лигнинов лиственных пород древесины от лигнинов хвойных пород заключается в присутствии интенсивных сигналов в диапазоне спектра 150–160 и 103–107 м. д., характерных для атомов C 3/C 5 и C 2/C 6 сирингильных ароматических колец S соответственно. И, хотя в область 150–160 м. д. попадают сигналы $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$ (C 3 в связях 5–5 составляют ~4 на 100 ароматических колец), их количество не сравнимо по содержанию с S-структурными и поэтому мы ими пренебрегали при расчете S-фрагментов [5, 6]. Количество неэтерифицированных сирингильных ароматических колец S' оценивали, используя ЯМР ^1H -спектр ЛМР осины (табл. 1), в растворе ГМФА-D₁₈ [4]. Количество связей в ЛМР осины, характеризующих степень конденсированности препарата ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$), сумма арил-алкильных и арил-арильных простых эфирных связей ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$) приведены в табл. 3.

Количество связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$ в ЛМР осины составляет 22 на 100 ароматических колец; это близко к количеству подобных связей в лигнине буки [17]. Количество связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$ в ЛМР осины несколько больше, чем в лигнинах бересы и буки [14, 17]. В ЛМР осины имеется также небольшое количество неокисленных алифатических атомов углерода боковых цепей $\text{C}_{\text{алк}}$ примерно 64 на 100 ароматических колец. Они встречаются во всех препаратах лигнина – в древесине хвойных и лиственных пород, в лигнине травянистых растений [5, 6, 8]. Практически во всех спектрах лигнинов имеются сигналы в области 14–39 м. д. Можно ли считать неокисленные алифатические фрагменты “встроенным” в макромолекулу лигнина или считать их трудноотделимыми эфирами жирных кислот? Могут ли группы COOR принадлежать этим эфирам? Могут, но далеко не все, так как количество групп COOR в ЛМР осины составляет 69 на 100 ароматических колец (табл. 2), а сумма $\text{C}_{\text{алк}}$ – всего 64. Также не все группы COOR могут связывать лигнин с углеводами, поскольку в исследуемом препарате ЛМР их количество составляет лишь около 1%.

Химическая структура ДЛА осины существенно отличается от структуры ЛМР осины. В ЯМР ^1H -спектре ДЛА осины значительно больше, чем в ЛМР, атомов водорода фенольных групп OH, альдегидных групп C(O)H и атомов водорода насыщенных алифатических боковых цепей (табл. 1). Количественный анализ ЯМР ^{13}C спектров ДЛА свидетельствует об увеличении содержания групп C=O кетонов и альдегидов и снижении в 2 раза количества групп COOR по сравнению с ЛМР (табл. 2, 4). Степень ароматичности ДЛА выше, чем ЛМР из-за более низкой доли атомов углерода боковых цепей (в 1.8 раза, без учета атомов углерода неокисленных алифатических цепей и атомов углерода ксиланов).

Таблица 3. Количество структурных фрагментов и связей в препаратах лигнина древесины осины, приходящееся на 100 ароматических колец

Фрагменты и связи	N_x			Относительная ошибка, %
	ЛМР	ДЛА	ЛВА	
S + S'(S')	58(5)	62(18)	56(33)	10.3
G + G'	28	26	26	12.0
H + H'	5	4	4	13.0
A + A'	9	15	13	20.0
S ($\alpha\text{C}=\text{O}$)	15	19	16	10.5
G ($\alpha\text{C}=\text{O}$)	2	4	8	10.5
$\Sigma\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$	268	264	269	10.3
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$	22	37	68	10.3
$\Sigma\text{CH}_{\text{ap}}$	210	193	163	10.3
$\Sigma\text{C}_{\text{бок. цепей}}$	532	269	202	10.3
$\Sigma\text{C}_{\text{ap}}-\text{OH}$	20	47	53	12.0
CH_3O	144	144	120	9.5
$\text{CH}_3\text{O}'$	10	17	22	10.3
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$	94	56	74	14.0
$\text{C}_{\text{алк}}$	64	86	120	9.5

Таблица 4. Содержание основных функциональных групп в препаратах лигнина древесины осины

Функциональные группы	Содержание, мас. %			Относительная ошибка, %
	ЛМР	ДЛА	ЛВА	
C=O	0.6	1.7	3.5	6.9
C(O)H	0.3	1.3	1.8	6.9
C(O)OH	0.6	1.4	3.1	9.2
C(O)O-	11.1	4.9	4.7	9.6
CH_3O	16.5	16.6	16.4	6.9
$\text{CH}_3\text{O}'$	1.5	3.4	2.4	9.2
OH _{фен}	1.6	3.4	4.0	9.2
OH _{алк}	10.3	5.8	2.6	20.0
OH _{углеводов}	0.2	1.7	1.0	6.9
$\Sigma(\text{CH} + \text{CH}_2 + \text{CH}_3)_{\text{алк}}$	3.2	5.2	9.7	6.9
$\Sigma(\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O})^*$	0	0	24.0	20.0

* Функциональные группы в соединениях, не относящихся к молекуле лигнина.

Следовательно, при выделении ДЛА из древесины осины возможен разрыв сложноэфирных связей и растворение фрагментов лигнина с более короткими боковыми цепями, чем в ЛМР (269 и 532 на 100 ароматических колец соответственно, табл. 3). Увеличение количества фенольных групп OH (табл. 4) свидетельствует о разрыве связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$; количество последних в макромолекуле ДЛА по сравнению с ЛМР уменьшилось на 33 связи в расчете на 100 ароматических колец,

степень конденсированности препарата ДЛА осины почти в 2 раза выше, чем в ЛМР, в 3 раза уменьшилось количество пинорезинольных структур (табл. 2). Количество сирингильных S, гвайцильных G, *n*-оксифенильных H и других фрагментов приведено в табл. 3. Возможно, что отличия структуры ДЛА осины от структуры ЛМР являются не только следствием более жесткого способа выделения, но и того, что выход ДЛА по отношению к массе древесины существенно выше, чем ЛМР. Следовательно, лигнин наиболее полно выделяющийся из древесины, может быть и наиболее представительным в структурном отношении. Так, например, хорошо известно, что лигнин Бъёркмана (ЛМР) лиственных пород древесины имеют более низкое отношение S : G, чем весь лигнин соответствующей древесины [1, 2, 15]. Это мы и наблюдаем в ЛМР по сравнению с ДЛА осины (табл. 3). Интересно отметить, что и структур A и A' в ДЛА почти в 2 раза больше по сравнению с ЛМР (табл. 3).

Основным преимуществом высокотемпературного автогидролиза лигнифицированного растительного сырья является возможность получить в относительно чистом виде основные химические компоненты – целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы. Выход экстрагируемого диоксаном лигнина после автогидролиза (ЛВА) всегда выше, чем при выделении ДЛА [3, 14]. Известно, что при экстракции водным диоксаном одновременно извлекается и сопутствует лигнинным препаратам определенная часть углеводных компонентов. То же происходит при экстракции древесины осины, подвергнутой автогидролизу. ЛВА осины содержит 5–7% углеводов, а в ЛВА березы определено 2.3% углеводов [14]. Не исключено также присутствие метилированных гемицеллюлоз. Кроме того, установлено, что препарат ЛВА березы содержит “встроенную” в макромолекулу лигнина нелигнинную компоненту (~21%) [14].

Качественный анализ спектра ЯМР ^{13}C и подспектров показал, что в ЛВА осины не содержится сколько-нибудь значительных количеств углеводов. Однако в области спектра ЯМР ^{13}C от 65 до 75 м. д. в подспектре C + CH₂ наблюдаются узкие интенсивные резонансные сигналы групп –CH₂–O, а в подспектрах CH + CH₃ – узкие сигналы групп CH₃O с хим. сдвигом 63–64 м. д. Также наблюдаются узкие резонансные сигналы различной интенсивности в слабопольной части спектра (165–175 м. д.), которые могут принадлежать группам C(O)OR и C(O)OH, и в сильнопольной части спектра (10–45 м. д.), относящиеся к насыщенным атомам углерода групп CH, CH₂ и CH₃. Подобные сигналы имеются в спектрах ЯМР ^{13}C DEPT в лигнинах взрывного автогидролиза [18, 19]. Анализ литературных данных привел нас к заключению, что подобный “набор” резонансных сигналов может принадлежать соединениям типа CH₃–O–

CH₂–C(O)OR (R = H, Alk) [20]. Содержание подобных нелигнинных соединений в ЛВА осины составляет ~24 мас. %.

Таким образом, как и случае ЛВА березы, в высокомолекулярном препарате ЛВА осины содержится большое количество соединений явно нелигнинной природы. Мы предполагаем, что подобные структуры могут быть продуктами деструкции углеводов.

Процесс автогидролиза древесины осины сопровождается окислением боковых цепей лигнина до групп C=O, C(O)O и C(O)H. Их количество больше, чем в ДЛА осины. В α -положении окисляются преимущественно G-структуры (табл. 3). Большая часть групп C=O и C(O)O находится в β -и γ -положениях боковой цепи. Степень конденсированности ЛВА осины в 3.2 раза выше, чем в ЛМР и в 1.8 раза, чем в ДЛА осины, т.е. практически каждое ароматическое кольцо в ЛВА имеет, кроме связи C_{ap1}–C _{α} , еще одну связь C_{ap}–C. Результаты ЯМР исследования степени конденсированности препарата ЛВА осины косвенно подтверждаются данными его щелочного нитробензольного окисления: выход основного продукта (сиреневого альдегида) резко падает по сравнению с ЛМР и составляет 9.2 мас. % против 39.0%. Аналогичные данные получены для ЛВА березы [14].

Количество связей C_{ap}–O–C сравнимо с их количеством в макромолекуле ДЛА, следовательно, в процессе высокотемпературного автогидролиза реакции конденсации (“шивки”) превалируют над реакциями разрыва простых эфирных связей. Наибольшие отличия в структурах ЛМР, ДЛА и ЛВА осины наблюдаются в количествах групп >CHO и –CH₂O боковых цепей (табл. 2). При автогидролизе древесины протекают реакции разрыва связей C–C боковых цепей, в результате этого в макромолекулах ЛВА на одно ароматическое звено в среднем приходится всего 2 атома углерода боковых цепей. Количество OH_{alk} в ЛВА в 1.5 раза ниже, чем в ДЛА и в 2.7 раза, чем в ЛМР осины. Это согласуется и с данными для ЛВА березы.

Соотношение основных звеньев в ЛВА (S : G : H : A) близко к их соотношению в ЛМР осины (табл. 3). Следует отметить, что при автогидролизе древесины осины наибольшие изменения претерпевают связи C_{ap}–O–C при S-кольцах: более половины S-колец в положении 4 замещены группами OH (S', табл. 3). Степень замещенности колец S, G и H также изменяется по сравнению с ДЛА и ЛМР (связи C_{ap}–C). В S-кольцах замещено 39 атомов C 2/C 6, тогда как в G- и H-кольцах в сумме замещено 55 атомов углерода. При этом следует учесть, что этих колец на 20 меньше, чем S-фрагментов. В G- и H-кольцах наиболее замещены положения C 5 (G) и C 3/C 5 (H). В G-кольцах стало несколько больше групп α C=O, по срав-

нению с ДЛА и ЛМР осины. Поэтому вывод авторов [14] о том, что S-ФПЕ подвергаются более глубоким изменениям при автогидролизе, чем гвяцильные, нашими данными в полной мере не подтверждаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исследована химическая структура макромолекул лигнина осины, выделенного из древесины различными способами. В лигнине осины, кроме сиригильных, гвяцильных и *p*-оксифенильных структур, обнаружены структуры типа acronylin ($\text{A} + \text{A}'$) в количестве 9–15 на 100 ароматических колец.

Установлено, что более жесткий способ выделения лигнина из древесины приводит к окислению боковых цепей до групп $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, разрыву арил-алкильных простых эфирных связей с образованием фенольных групп OH , разрыву сложноэфирных связей, к реакциям конденсации полимерной молекулы. Кроме того, происходит разрыв связей $\text{C}-\text{C}$ боковых цепей с отрывом алифатических групп OH . Химическая структура диоксанлигнина уже настолько изменена, что его нельзя считать близким по структуре к лигнину механического размола осины. Лигнин взрывного автогидролиза только по соотношению фрагментов S, G, H близок к структуре ЛМР.

Чтобы определить содержание функциональных групп в препаратах лигнинов, проводят метилирование, ацетилирование образцов. Наши методики отличаются тем, что не требуют предварительной модификации исходного материала и позволяют получать весь комплекс информации непосредственно из спектров ЯМР и данных элементного анализа.

^1H and ^{13}C NMR Study of Lignin Structure

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. K. Markska 1, Irkutsk, 664001, Russia

Abstract—A comparative analysis of the chemical structure of lignin from aspen milled wood (Bjorkman lignin), aspen dioxanlignin, and lignin from exploded aspen wood was performed by method of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. It is found that a more rigid mechanical method of the lignin isolation from wood causes oxidation of the side chains to $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$ and $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ groups, cleavage of the aryl-alkyl ether bonds with the formation of phenolic hydroxyl groups, rupture of the ester bonds, and condensation reactions between macromolecules. In addition, the $\text{C}-\text{C}$ bonds of the side chains are cleaved with the detachment of alkyl OH groups. The chemical structure of dioxanlignin is modified to such a considerable extent that it is difficult to consider this structure as similar to that of lignin obtained from aspen milled wood. The structure of lignin from explosive aspen wood is similar to that of milled wood lignin only with respect to the ratio of fragments of syringyl, guaiacyl and *p*-hydroxyphenyl fragments.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bjorkman A. // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 1935.
2. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть, 1988.
3. Lora I.H., Wayman M. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 7. P. 669.
4. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Иванова С.З., Кушнарев Д.Ф., Ри Б., Бабкин В.А., Калабин Г.А. // Химия древесины. 1987. № 6. С. 3.
5. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Заказов А.Н., Гоготов А.Ф., Кушнарев Д.Ф., Бабкин В.А., Калабин Г.А. // Химия природ. соед. 1993. № 2. С. 277.
6. Каницкая Л.В., Дайнеко И.П., Кушнарев Д.Ф., Клемпер А.В., Калабин Г.А. // Химия древесины. 1989. № 6. С. 17.
7. Полонов В.М., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Латышев В.П. // Химия твердого топлива. 1984. № 4. С. 9.
8. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Абдуазимов Х.А., Смирнова Л.С., Пулатов Б.Х. // Химия природ. соед. 1994. № 6. С. 798.
9. Patra A., Mukhopadhyay P.K. // J. Ind. Chem. Soc. 1983. V. 60. P. 265.
10. Chen C.L., Robert D. // Methods in Enzymology. 1988. V. 61. P. 137.
11. Ludeman H.D., Nimz H. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 8. S. 2393.
12. Лапан А.П., Гордеева В.А., Лаптев А.В. // Химия древесины. 1975. № 5. С. 96.
13. Лапан А.П., Чеховская В.Б., Ефимова М.В., Гордеева В.А. // Химия древесины. 1978. № 4. С. 60.
14. Закис Г.Ф., Эриньш П.П., Нейберте Б.Я., Хохолко С.В. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 70.
15. Adler E. // Wood Sci. Technol. 1977. V. 11. P. 169.
16. Каницкая Л.В., Калихман И.Д., Медведева С.А., Белоусова И.А., Бабкин В.А., Калабин Г.А. // Химия древесины. 1991. № 2. С. 3.
17. Nimz H. // Angew. Chem. 1974. № 9. S. 336.
18. Marchessault R.H., Coulombe S., Morikawa H., Robert D. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 2372.
19. Robert D., Bardet M., Gagnaire D. // 4th. Int. Symp. Wood and Pulp. Chemistry. Paris, 1978. V. 1. P. 189.
20. Kalynowsky H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York: Wiley, 1988. P. 776.