

УДК 541.64:547.992.3

## ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ДИОКСАНЛИГНИНА ХЛОПЧАТНИКА<sup>1</sup>

© 1999 г. Л. В. Каницкая\*, А. В. Рохин\*\*, Д. Ф. Кушнарев\*\*,  
Г. А. Калабин\*\*, Х. А. Абдуазимов\*\*\*

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

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

\*\*\*Институт химии растительных веществ академии наук республики Узбекистан  
161700 Ташкент, пр. Абдуллаева, 77

Поступила в редакцию 05.03.98 г.  
Принята в печать 26.08.98 г.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проведен анализ химической структуры макромолекул диоксанлигнина зрелых стеблей хлопчатника, фракционированного методом дробного осаждения на шесть фракций. Показана химическая и структурная неоднородность фракций. Установлено, что диоксанлигнин разделяется преимущественно по химическому строению, а не по молекулярным массам.

Исследование химической и физической неоднородности макромолекул лигнина – одно из важных направлений в химии этого природного полимера. Известно, что ММ лигнинов, выделенных из различных видов растений, неодинаковы. Даже для одного и того же вида они зависят от места локализации лигнина и метода его выделения. Это связано с деструкцией макромолекул лигнинов при выделении или разделении по фракциям, погрешностями методов определения ММ, обусловленными полидисперсным характером лигнина, неопределенностью поведения его в растворах, осложняющих калибрювку. Все указанные факторы затрудняют сравнение опубликованных результатов [1, 2].

Считается, что полидисперсность обусловлена случайным характером процесса деструкции макромолекулы природного лигнина в результате механического и химического воздействия при его выделении, приводящего к образованиям растворимых фрагментов разного размера, но достаточно однородных по химическому составу [3]. С другой стороны, имеется ряд работ, в которых методами химического анализа и УФ-спектроскопии фракций с различными  $M_n$  и  $M_w$  были выявлены их физическая и химическая неоднородность: изме-

нялись элементный состав, содержание функциональных групп и УФ-спектры фракций нативного лигнина черной ели [4], диоксанлигнина ели сибирской [5] и диоксанлигнина стеблей хлопчатника [6]. Однако в работах [4, 5] каких-либо закономерностей в изменениях содержания функциональных групп и УФ-спектров по фракциям не было обнаружено. Наиболее детальное исследование [6] показало, что низкомолекулярные фракции диоксанлигнина хлопчатника (ДЛХ) отличаются большей степенью окисленности и количеством связанных с лигнином углеводов. Количество гваяцильных звеньев G, G' несколько снижается с уменьшением  $M_w$  фракции, но остается преобладающим над сирингильными звеньями S, S'. О неодинаковом химическом строении фракций свидетельствует также разное содержание в них неидентифицированного кислорода: от 0.66 до 1.05 на одну фенилпропановую структурную единицу (ФПСЕ).

При всей тщательности проведенных исследований [6] химические методы в приложении к такому сложнейшему биополимеру, как лигнин, имеют определенные недостатки, связанные с неполнотой конверсией реагентов из-за недоступности некоторых функциональных групп. К тому же полученные брутто-характеристики часто не дают истинной картины изменения химической структуры лигнина из-за имеющихся в препарате

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

примесей, либо структурных звеньев, отличных по строению от звеньев S, G, H. Расчет же количества структурных элементов на априорно заданную ФПСЕ приводит к еще более искаженным результатам, противоречащим истинному соотношению ароматическое кольцо-структурный элемент. Подобное наблюдалось нами при изучении макромолекул лигнинов различного происхождения методами количественной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в сравнении с химическими методами [7–9].

Поэтому мы предприняли попытку ответить на вопрос: действительно ли отличаются по химическому составу и строению фракции макромолекулы лигнина с различными  $M_w$  и  $M_n$ , либо их структуры усреднены, а если отличаются, то оценить эти различия методами количественной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Объектом исследования служил описанный выше фракционированный по ММ препарат ДЛХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксанлигнин выделен из зрелых стеблей хлопчатника сорта 108Ф по методике [10], но с предварительным промыванием растения горячей водой. Методика фракционирования описана в работе [6]. Методика гель-хроматографии и расчета  $M_w$  и  $M_n$  приведены в работах [6, 10, 11].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  препаратов лигнина записывали на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 200 МГц) с релаксационной задержкой 4 с, импульс  $90^\circ$ . Растворителем служил гексаметилфосфортриамид (ГМФА-д<sub>18</sub>).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  препаратов лигнина с шумовой развязкой от протонов регистрировали после 10000 прохождений на спектрометре WP-200 SY фирмы "Bruker" (с рабочей частотой 50.3 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс  $90^\circ$  в растворе ДМСО-д<sub>6</sub>. В качестве релаксанта использовали *трикс*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Количественные расчеты по спектрам ЯМР производили согласно методике, описанной в работах [8, 9], относительные ошибки определения количества структурных элементов в макромолекуле лигнина приведены в работе [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДЛХ был фракционирован по ММ дробным осаждением из диоксанового раствора эфиrom по методу треугольника [6]. Этим способом получают небольшое количество фракций, но каждая из них имеет сравнительно узкое распределение по

ММ. Гель-элюограммы ДЛХ и его фракций также приведены в работе [6]. Параметры, характеризующие  $M_w$  и  $M_n$  и химический состав ДЛХ и фракций 1–6, полученные химическими методами, приведены в табл. 1.

Данные по относительному распределению атомов водорода в макромолекуле ДЛХ и фракциях 1–6 содержатся в табл. 2. Результаты расчетов характеристик химической структуры исследуемых лигнинов по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и элементному составу сведены в табл. 3 и 4, а в табл. 5 представлены концентрация функциональных групп, углеводородов и примесей.

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина хлопчатника и фракций 1–6 показал, что в качественном отношении они имеют примерно один и тот же состав. Препаратор ДЛХ фракции 6 отличается от исходного ДЛХ и фракций 1–5 наличием примеси диоксана (хим. сдвиг  $^{13}\text{C}$  66.2 м. д.), который концентрируется в самой низкомолекулярной фракции 6. Все препараты содержат углеводороды. На это указывают резонансные сигналы их аномерных атомов углерода небольшой интенсивности в диапазоне 104–91 м. д. [12]. Количественное отличие спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  фракций 1–6 состоит в соотношении интенсивностей резонансных сигналов атомов углерода С-3/C-5, С-2/C-6 S-звеньев и С-3/C-4, С-2 G-звеньев (хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  составляют 152, 103–108, 140–150 и 108–114 м. д. соответственно, табл. 3), а также в соотношении интенсивностей сигналов атомов углерода групп C=O, C(O)H, C(O)O– и C(O)OH.

Фракции 1–6 ДЛХ неоднородны и существенно отличаются друг от друга как по содержанию основных структурообразующих звеньев S, G, H, A, A', так и наличием в них различных типов связей и функциональных групп.

Значения большинства параметров, характеризующих химическое строение фракций ДЛХ 1–6 подчиняются следующей закономерности: величины параметров имеют экстремальные значения для третьей фракции (табл. 3, 4), т.е. средней по  $M_w$  и  $M_n$ , но имеющую высокую степень полидисперсности (1, 6). Из 15 основных параметров, определяющих химическую структуру макромолекулы лигнина (полученных из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) исключение составляют количество связей C<sub>ap</sub>–C, характеризующих степень конденсированности препарата лигнина, количество S-, G-звеньев и количество фенольных и спиртовых гидроксильных групп.

**Таблица 1.** Элементный состав, содержание основных функциональных групп (мас. %) и G-, S-фрагментов (на 100 ФПСЕ) в препаратах ДЛХ по данным химического анализа, а также  $M_w$ ,  $M_n$  и выход фракций [6]

Параметры и фрагменты	Исходный ДЛХ	Фракции ДЛХ					
		1	2	3	4	5	6
C	59.94	58.12	58.22	58.24	59.74	59.02	57.56
H	6.40	6.24	6.40	6.46	6.30	6.22	6.25
CH <sub>3</sub> O	19.52	18.49	18.40	19.30	19.47	19.34	18.39
OH <sub>общ</sub>	11.02	11.45	11.58	11.54	11.90	11.78	12.88
C=O	2.92	2.62	2.58	3.00	2.96	2.87	4.02
C(O)OH	1.27	1.27	1.30	1.27	1.40	1.46	1.94
OH <sub>фен</sub>	3.38	2.88	3.40	3.42	3.41	3.44	3.46
Углеводы	2.80	3.28	3.40	3.30	3.80	4.30	8.90
OH <sub>алк</sub>	7.16	8.09	7.69	7.64	7.96	7.79	8.70
G + G'	67	70	71	61	66	64	62
S + S'	33	30	29	39	34	36	38
$M_w \times 10^{-3}$	12.0	21.8	19.0	12.0	5.7	4.1	3.0
$M_n \times 10^{-3}$	4.2	15.0	11.2	7.5	3.7	3.2	2.2
$M_w/M_n$	2.9	1.5	1.7	1.6	1.5	1.3	1.4
Выход, %	100.0	19.8	5.8	22.5	12.8	5.7	12.6

**Таблица 2.** Распределение атомов водорода по функциональным группам и структурным фрагментам макромолекул ДЛХ и его фракциям, полученное из спектров ЯМР <sup>1</sup>H ( $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$ )

Фрагменты и группы	Значения $q_x$						Диапазон хим. сдвигов ядер <sup>1</sup> Hδ (м. д.) и отнесение сигналов	
	исходный ДЛХ	фракции ДЛХ						
		1	2	3	4	5		
H <sub>C(O)OH</sub>	0.004	0.010	0.008	0.005	0.007	0.007	0.005 14.0–12.0 OH карбоксильных групп	
H <sub>C(O)H</sub>	0.006	0.011	0.011	0.006	0.009	0.009	0.008 9.7–9.0 H альдегидных групп	
H <sub>ОН фен(1)</sub>	0.014	0.015	0.004	0.007	0.005	0.010	0.010 12.4–9.3 OH при C-4 G', H', C-6 A, A'	
H <sub>ОН фен(2)</sub>	0.013	0.019	0.016	0.014	0.014	0.018	0.019 9.3–8.4 OH при C-4 S', G' с 5-5, β-5 связями, OH при C-2 A	
H <sub>ар</sub>	0.229	0.126	0.152	0.166	0.178	0.188	0.205 8.4–6.3 водород ароматического кольца	
H <sub>о-ал</sub>	0.678	0.724	0.701	0.671	0.684	0.671	0.619 6.3–2.9 водород CH=CH и CHO-, CH <sub>2</sub> O-, CH <sub>3</sub> O-групп в α, β, γ-положениях к ароматическому кольцу, CHO углеводов	
H <sub>α, β, γ</sub>	0.056	0.101	0.108	0.131	0.103	0.098	0.134 2.9–0.3 CH-, CH <sub>2</sub> -, CH <sub>3</sub> -группы в α, β, γ-положениях к ароматическому кольцу	

**Таблица 3.** Количество функциональных групп и фрагментов  $n_x$ , приходящихся на одно ароматическое кольцо в препарате ДЛХ и его фракциях, полученное из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$

Фрагменты и группы	Значения $n_x$						Диапазон хим. сдвигов ядер $^{13}\text{C}\delta$ (м. д.) и отнесение сигналов	
	исходный ДЛХ	фракции ДЛХ						
		1	2	3	4	5	6	
C=O	0.106	0.219	0.096	0.344	0.009	0.068	0.032	220–190 C=O кетонов
C(O)H	0.087	0.169	0.143	0.080	0.128	0.112	0.106	210–185 C=O альдегидов
C(O)OH	0.052	0.064	0.103	0.075	0.094	0.086	0.069	185–164 C(O)O карбоновых кислот (ЯМР $^1\text{H}$ )
C(O)O–	0.365	0.109	0.202	0.468	0.286	0.105	0.024	185–164 C(O)O сложноэфирных связей
C <sub>ap</sub> –O(1)	0.295	0.108	0.075	0.179	0.083	0.162	0.115	164–155 C-4 H, H'; C-2,4,6 A, A'; C-4 G' ( $\alpha$ -C=O)
C <sub>ap</sub> –O(2)	0.823	1.197	0.823	0.995	1.146	0.466	0.485	155–151 C-3.5S; C-3 G(5–5); C-3.4G (4–O–5)
C <sub>ap</sub> –O(3)	1.237	1.288	1.027	1.186	1.142	1.434	1.431	151–140 C-3.4 G, G'; C-3.5 S'; C-4 A, A'
C <sub>ap</sub> –O(4)	0.450	0.599	0.412	0.360	0.370	0.340	0.346	138–134 C-4 S, S' (из спектров ЯМР $^1\text{H}$ )
$\Sigma C_{ap}$ –C	2.107	0.855	1.297	1.174	1.016	1.308	1.224	140–123 C-1 S, S'; C-1 G, G'; 5–5; $\beta$ -5; $\beta$ -1.связей
CH <sub>ap</sub>	0.261	0.322	0.654	0.538	0.675	0.591	0.600	125–117 C-1 H, H'; C-2.6 H, H'; C-6 G, G'
CH <sub>ap</sub> (1) <sup>ortho</sup>	0.200	0.289	0.382	0.404	0.400	0.479	0.485	117–114 C-5,2 G, G' C-3,5 H, H'
CH <sub>ap</sub> (2) <sup>ortho</sup>	0.281	0.340	0.461	0.448	0.526	0.536	0.623	114–108 C-2 G, G'
CH <sub>ap</sub> (3) <sup>ortho</sup>	0.100	0.155	0.295	0.267	0.258	0.209	0.231	108–105 C-2.6 S, S' ( $\alpha$ -C=O)
CH <sub>ap</sub> (4) <sup>ortho</sup>	0.247	0.848	0.504	0.448	0.485	0.474	0.461	105–102 C-2.6 S, S'
CHO <sub>алк</sub>	1.318	1.787	1.170	1.155	1.502	1.165	0.832	90–65 C <sub><math>\alpha</math></sub> , <sub><math>\beta</math></sub> в $\beta$ -O-4, $\alpha$ -O-4; C <sub><math>\gamma</math></sub> ( $\beta$ - $\beta$ )
CH <sub>2</sub> O <sub>алк</sub>	1.082	0.820	0.617	0.571	0.656	0.504	0.337	65–58 C <sub><math>\gamma</math></sub> в CH <sub>2</sub> –O–R, CH <sub>2</sub> OH
CH <sub>3</sub> O	1.391	1.891	1.296	1.165	1.302	1.274	1.224	58–54 CH <sub>3</sub> O– в Ar–OCH <sub>3</sub>
CH <sub><math>\beta</math>-<math>\beta</math> + <math>\beta</math>-5 + <math>\beta</math>-1</sub>	0.163	0.190	0.229	0.121	0.389	0.127	0.112	54–52 C <sub><math>\beta</math></sub> в $\beta$ - $\beta$ , в $\beta$ -5, в $\beta$ -1
C <sub>алк</sub>	0.312	0.778	2.220	0.304	0.454	0.314	0.875	45–5 CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> алифатические
CHO <sub>углеводов</sub> *	0.0042	0.004	0.001	0.006	0.005	0.002	0.009	103–90 аномерный атом углеводов
$f_a = I_x/I_{\text{общ}}$	0.560	0.485	0.493	0.584	0.556	0.611	0.589	164–102 степень ароматичности лигнина

Фракции можно разделить на две группы: I группа – фракции 1–3; III группа – фракции 4–6. Во фракциях группы II воспроизводится картина количественных изменений значений структурных параметров (см. OCH<sub>3</sub>, C<sub>ap</sub>–C и S в табл. 4). Та же закономерность соблюдается и для концентрации углеводов во фракциях 1–6 (табл. 5). Она обус-

ловлена скорее всего методикой разделения ДЛХ на фракции [6]. Анализ изменений содержания S- и G-кольца во фракциях 2–6 показал их линейную взаимосвязь, которая описывается корреляционным уравнением

$$G = (111 \pm 6) + (1.6 \pm 0.1)S; \quad r = 0.986, \quad N = 5 \quad (1)$$

Таблица 4. Количество структурных фрагментов, связей и функциональных групп  $N_x$  во фракциях 1–6 ДЛХ, приходящееся на 100 ароматических колец

Фрагменты и группы	исходный ДЛХ	Значения $N_x$					
		фракции ДЛХ					
		1	2	3	4	5	6
$M_w \times 10^{-3}$	12.0	21.8	19.0	12.0	5.7	4.1	3.0
S + S'	45	60	42	36	38	34	32
G + G'	41	34	46	45	54	60	60
H + H' + A + A'	17	6	12	19	8	6	8
$\Sigma C_{ap}-O$	281	319	234	272	274	240	238
$\Sigma CH_{ap}$	109	195	230	211	224	226	240
$\Sigma C_{бок. цепей}$	349	424	478	312	352	248	244
$C_{ap}-O-C$	105	87	79	127	118	79	79
$C_{ap}-C$	111	—	28	17	2	31	22
$OH_{фен}$	37	54	25	29	26	34	37
$OH_{алк}$	141	174	100	57	98	88	43
$-OCH_3$	139	189	130	117	130	127	122
$\Sigma CO, COH, COO$	61	66	54	97	52	37	23
$\Sigma C_{ap}-C, C_{ap}-O-C$	206	87	107	144	120	109	101

Таблица 5. Содержание основных функциональных групп и примесей в ДЛХ и его фракциях

Функцио- нальные группы	исходный ДЛХ	Содержание групп и примесей, мас. %					
		фракции ДЛХ					
		1	2	3	4	5	6
$M_w \times 10^{-3}$	12.0	21.8	19.0	12.0	5.7	4.1	3.0
C=O	1.40	2.40	1.07	4.54	0.12	0.95	0.42
C(O)H	1.21	1.92	1.65	1.12	1.64	1.62	1.45
C(O)OH	1.10	1.36	1.84	1.45	1.98	1.96	1.41
C(O)O-	7.51	1.88	3.55	9.71	5.39	2.31	0.50
CH <sub>3</sub> O	20.10	22.95	16.00	17.05	18.61	19.78	17.52
OH <sub>фен</sub>	3.42	3.61	2.19	2.34	2.04	2.96	3.08
Углеводы	3.20	3.54	1.22	4.63	3.71	0.92	6.52
Диоксан	—	—	—	—	—	—	1.55

Несмотря на довольно непростые закономерности изменения химической структуры фракций ДЛХ, можно выявить их основные отличия.

Фракция 1 состоит преимущественно из звеньев S, средняя длина боковых цепей превышает четыре атома углерода. Этот лигнин достаточно полно метоксилирован, причем очень большое количество групп  $\text{OCH}_3$  не связано с C-3/C-5 атомами ароматических колец, а находится, по-видимому, в других положениях S-, G-кольца. Для фракции 1 характерно очень высокое содержание фенольных и спиртовых групп OH. Количество арил-алкильных и арил-арильных простых эфирных связей ниже, чем в исходном ДЛХ, а количество связей  $\sum \text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$  незначительно – 0.855 на одно ароматическое кольцо (табл. 3), т.е. нет даже по одной связи  $\text{C}_1-\text{C}$  на ароматическое кольцо, не говоря уже о связях, характеризующих степень конденсированности препарата. Следовательно, фракция 1 при очень высоких  $M_w$  и  $M_n$  не является высококонденсированным лигнином. Это приводит к мысли, что он имеет некую сложную надмолекулярную структуру, которая и обусловила высокие значения  $M_w$  и  $M_n$  при определении их методом гель-хроматографии.

Фракция 2 близка по некоторым параметрам к фракции 1, однако в этом препарате количество звеньев S и G уравнивается. Число связей  $\sum \text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$  составляет 1.297 на одно ароматическое кольцо. Убывает количество групп  $\text{OCH}_3$ , фенольных и спиртовых групп OH. Однако при более высокой степени конденсированности значения  $M_w$  и  $M_n$  ниже.

Фракция 3 отличается самым низким содержанием групп  $\text{C}(\text{O})\text{H}$  и  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$  и самым высоким количеством кетонных и сложноэфирных групп, арил-алкильных, арил-арильных простых эфирных связей и суммарным количеством звеньев H, H', A, A'. Наличие структурных звеньев, близких по типу замещения ароматического кольца к H, A, A' в макромолекуле ДЛХ было установлено нами ранее в количестве 6 (H, H') и 9 (A, A') [8]. Обращает на себя внимание то, что при довольно небольшом содержании звеньев S в диапазоне спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  151–153 м. д. во фракции 3 наблюдаются интенсивные сигналы (табл. 2). Это свидетельствует о довольно высоком содержании фрагментов с 4-O-5 связями, так как атомы углерода C-3/C-5 второго кольца в димере с подобной связью имеют резонанс с хим. сдвигом 152 м. д., если второе кольцо этерифицировано [13, 14]. Расчет показал, что во фракции 3 связей 4-O-5

около 14 на 100 ароматических колец. Расчет производили по формуле

$$N_{4-\text{O}-5} = \frac{N_{\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}(2)} - N_{\text{C}-3/\text{C}-5\text{S}}}{2} \quad (2)$$

Средняя длина боковых цепей равна трем атомам углерода.

Фракция 4 отличается еще более высоким содержанием звеньев G, чем фракции 2 и 3, довольно большим количеством связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$  и еще более высокой концентрацией структурных фрагментов со связями 4-O-5 (около 20 на 100 ароматических колец). В этой же фракции концентрируется большая часть пирорезинольных и фенилкумараевых структур. Об этом свидетельствует большое количество фрагментов  $\text{C}_\beta\text{H}$ , резонансные сигналы которых находятся в диапазоне 52–54 м. д. спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 3) [12–14]. Количество атомов углерода в боковых цепях составляет 3.5 на одно ароматическое кольцо.

Фракции 5 и 6 по химической структуре во многом сходны друг с другом: по соотношению основных структурообразующих звеньев (S : G : A : A'), по содержанию связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$ , по длине боковых цепей, количеству фенольных групп OH.

Отличие самой низкомолекулярной фракции 6 состоит в очень низкой степени окисленности боковых цепей, при небольшом количестве атомов углерода во фрагментах  $>\text{CH}-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) (табл. 3), следовательно, и очень низким содержанием алифатических групп OH (43 на 100 ароматических колец). Степень конденсированности фракции 5 в 1.4 раза ниже, чем фракции 4.

Если теперь сравнить результаты, полученные химическими методами и спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , можно отметить тенденции изменения многих структурных параметров в расчете на одну структурную единицу (ароматическое кольцо и априорно заданную ФПСЕ) в некоторых случаях прямо противоположны [6]. Это касается в первую очередь звеньев S и G, связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$  функциональных групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{OH}_{\text{фен}}$  (табл. 1, 4).

Таким образом, анализ фракций 1–6 ДЛХ методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  однозначно свидетельствует об их химической и структурной неоднородности. Однако в результате данного исследования возникли следующие вопросы.

1. Почему фракции 1–6 характеризуются низкой степенью конденсированности, тогда как исходный препарат ДЛХ – высококонденсированный лигнин?

2. Чем объяснить, что более высокомолекулярные фракции 1, 2 менее конденсированы, чем низкомолекулярные фракции 3–6?

Единственным разумным объяснением первого вопроса может служить то, что в результате разделения ДЛХ на фракции при неизбежных потерях препарата, которые в сумме составили 20.8% [6], утратились наиболее высококонденсированные части фракций.

Приблизиться к объяснению, почему фракции 1 и 2 с меньшим количеством связей  $C_{ap}-C$ ,  $C_{ap}-O-C$ ,  $C(O)-O-R$  между структурообразующими звеньями, чем фракции 3–6, оказались более высокомолекулярными (табл. 4) можно лишь сделав следующие предположения.

Фракции 1, 2 обладают очень сложной надмолекулярной структурой и, образуя укрупненные ассоциаты из низкомолекулярных соединений, необычно проявляют себя при гель-элюировании на сепадексе G-75 с ДМСО в качестве элюента и растворителя.

Метод дробного осаждения разделяет препарат лигнина не столько по ММ, сколько по химическому строению. Поэтому во фракции 1 концентрируется лигнин с самым высоким содержанием  $OCH_3$ , фенольных и спиртовых групп  $OH$ , во фракции 3 – лигнин с огромным количеством групп  $C=O$ ,  $C(O)OR$  и связей  $C_{ap}-O-C$ , а фракции 5 и 6 содержат совсем незначительное количество боковых цепей с атомами углерода, окисленными до  $C=O$  и самое низкое количество алкильных групп  $OH$ . Это возможно, обусловливает необычное поведение высокополярных фракций 1, 2 при их разделении методом гель-хроматографии, что также может привести к неистинным значениям  $M_w$  и  $M_n$ .

На то, что во фракциях 1–4 находятся более высокомолекулярные составляющие звенья, указывает только длина боковой цепи, которая в среднем в 1.4–2 раза выше, чем в структурных звеньях фракций 5 и 6 и то, что в этих фракциях доля звеньев S несколько выше, чем во фракциях 5 и 6.

Полученные нами данные, по-видимому, не случайны и не носят единичного характера, свойственного лигнинам травянистых растений. Недавнее исследование периодатного лигнина древесины березы, разделенного на фракции, показало, что в более высокомолекулярных фракциях (как ацетоновых, так и метанольных) концентрируются звенья S. По мере снижения средней ММ их количество во фракциях убывает. С другой стороны, самая высокомолекулярная фрак-

ция лигнина высокополярна и не растворяется в метаноле, но растворяется в ацетоне (гель-хроматографию проводили на приборе "Shimadzu GPC LC-4A" на колонках 801, 802, 803, растворитель и элюент – ТГФ) [15].

Судя по сумме основных связей между ароматическими кольцами и боковыми цепями ( $\sum C_{ap}-C$ ,  $C_{ap}-O-C$ ), наиболее высокомолекулярной представляется фракция 3, в которой на одно ароматическое кольцо приходится по 1.5 связи между структурными звеньями, не считая связей  $C(O)OR$ . Фракции 2 и 4–6 по количеству связей  $C_{ap}-O-C$  и  $C_{ap}-C$  подобны друг другу.

Таким образом, методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$  проведен анализ химической структуры макромолекул диоксанлигнина зрелых стеблей хлопчатника, фракционированного методом дробного осаждения. Показана химическая и структурная неоднородность фракций. В результате анализа тенденций изменения величин параметров, характеризующих строение лигнинов (содержание S, G, H, A, A' звеньев, различных функциональных групп и связей, особенно отвечающих за степень конденсированности препарата) нами сделано предположение, что методом дробного осаждения (диэтиловым эфиром из раствора диоксана) ДЛХ разделился не столько по ММ, сколько по химическому составу и строению. По-видимому, фракции 1, 2 и 5, 6 содержат наиболее низкомолекулярные фрагменты лигнина, а фракции 3, 4 – наиболее высокомолекулярные ("шитые") его фрагменты. Только фракции 1, 2 высокополярны, поэтому значения  $M_w$  и  $M_n$  при гель-хроматографии получены несколько завышенными, хотя, начиная с фракции 3 значения  $M_w$  и  $M_n$  можно доверять.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина М.: Наука, 1973.
- Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) М.: Лесная пром-сть, 1988.
- Goring D.A.I. Polymer Properties of Lignins. New York: Wiley, 1971.
- Hess C.L. // Tappi. 1952. V. 35. P. 312.
- Карповская Р.Л., Левдикова В.Л., Дорзет А.М., Резников В.М. // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. № 6. С. 1318.
- Векслер Н.А., Рахматуллаев М.С., Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. // Химия природ. соед. 1979. № 1. С. 69.
- Каницкая Л.В., Калихман И.Д., Медведева С.А., Белоусова И.А., Бабкин В.А., Калабин Г.А. // Химия древесины. 1991. № 2. С. 3.

8. Рокин 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. Рокин А.В., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 965.
10. Векслер Н.А., Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. // Химия природ. соед. 1974. № 6. С. 645.
11. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и поли-
- дисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Наука, 1963.
12. Kringstad K.P., Mörck // Holzforschung. 1983. B. 37. H. 5. S. 237.
13. Drumond M., Aoyama M., Chen C.-L., Robert D. // J. Wood Chem. Technol. 1989. V. 9. № 14. P. 421.
14. Lüdemann H.D., Nimz H. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 8. S. 2393.
15. Nakahata A., Kim Y.S., Meshitsuka G. // 8<sup>th</sup>. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, Finland, 1995. V. 1. P. 123.

## Chemical and Structural Heterogeneity of Dioxane Lignin from Cotton

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

\*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

\*\*\*Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
pr. Abdullaeva 77, Tashkent, 161700 Uzbekistan

**Abstract**—The chemical structure of macromolecules of dioxane lignin from ripe cotton stalks, divided into six fractions by fractional precipitation, was studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy methods. The fractions were found to be chemically and structurally heterogeneous. It was established that dioxane lignin macromolecules are separated predominantly with respect to their chemical compositions and structures rather than molecular masses.