بررسی لیگنین چوب صنوبر[1]

۱- تعیین خصوصیات با روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی ^1H NMR •

حسن صادقی فر*

سید احمد میر شکرایی **

چکیده

لیگنین چوب صنوبر (*Popolus nigra*) به روش‌های شیمیایی و روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون (^1H NMR) مورد بررسی قرار گرفت. میزان لیگنین کلاسون و لیگنین محلول در اسید این گونه به ترتیب ۱۹٪ و ۳/۱ ٪ تعیین شد. درصد عناصر کربن، اکسیژن و هیدروژن نمونه خالص‌سازی شده این گونه به ترتیب ۶۳/۱٪، ۳۱/۶٪ و ۵/۳٪ تعیین گردید. میزان گروه‌های متوکسیل، هیدروکسیل فنولی و هیدروکسیل آلیفاتیک این لیگنین به روش ^1H NMR به ترتیب ۱/۲۹، ۰/۴۵ و ۰/۹۲ به ازای هر واحد فنیل پروپان محاسبه شد. میزان گروه‌های متوکسیل و کل گروه‌های هیدروکسیل به روش‌های شیمیایی به ترتیب ۱/۲۵ و ۱/۳۲ به ازای هر واحد فنیل پروپان تعیین گردید. درجه استخلاف هیدروژن‌های حلقه بنزنی که عمدتا ناشی از اتصال‌های C – C و 5– ß است، معادل ۲۵٪ تعیین شد. فرمول فنیل پروپانی لیگنین به روش ^1H NMR به صورت زیر تعیین گردید:

$$C_9Hal_{3.08}Hph_{2.02}O_{1.21}(OH)ph_{0.45}(OH)al_{0.92}(OCH_3)_{1.29}$$

واژه‌های کلیدی: لیگنین چوب صنوبر، طیف‌سنجی ^1H NMR، صنوبر، روش‌های شیمیایی

---

*- دانش آموخته واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی

**- دانشیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور

• - این مقاله از رساله دکترای آقای حسن صادقی‌فر استخراج شده است.

1- Popolus nigra

تاریخ دریافت مقاله ۸۲/۴/۱۴ تاریخ دریافت نسخه نهایی ۸۲/۱۱/۲۷

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

مطالعه ساختار لیگنین به دلیل اهمیت این پلیمر در شیمی چوب، تولید خمیر کاغذ و رنگبری، از دیر باز مورد توجه بوده است. تا اوایل دهه هفتاد میلادی، مطالعه ساختار لیگنین و تغییرات آن در فرآیندهای مختلف، به روش‌های شیمیایی انجام می‌شده است. این روش‌ها پیچیده و وقت‌گیر هستند. با توسعه روش‌های طیف‌سنجی از جمله FTNMR , FTIR و UV-Vis بسیاری از جنبه‌های پنهان ساختار لیگنین روشن شد و در حال حاضر، احتمالا مهم‌ترین ابزار مورد استفاده در این زمینه محسوب می‌شوند. توسعه روش‌های جدید در فرآیندهای تهیه خمیر کاغذ و رنگبری و نیز انجام مطالعات گسترده در زمینه کاربرد لیگنین، مستلزم رهگیری تغییرات ساختاری لیگنین است که این امر لزوماً با روش‌های طیف‌سنجی ممکن خواهد بود.

طیف سنجی H NMR را می توان برای تعیین خصوصیات و کلاسه بندی لیگنین و تعیین ساختار آن بکار برد. مبانی استفاده از طیف H NMR اولین بار توسط Ludwig (1964) (۱) توسعه داده شد .

Lenz (۲)طیف ^{1}H NMR لیگنین‌های MWL، سودا و دی اکسان استیل‌دار شده و استیل‌دار نشده را در حلال‌های مختلف مطالعه کرد و نشان داد که واکنش‌های انجام شده در محیط‌های قلیایی و اسیدی در پهن برگان و سوزنی برگان، تغییرات زیادی در درجه تراکم حلقه‌های آروماتیکی، میزان گروه‌های هیدروکسیل فنولی و آلیفاتیک و تعداد پروتون‌های فنولی و آلیفاتیک ایجاد می‌نماید.

Bland و Sternhell (۳) با استفاده از طیف ^{1}H NMR، میزان پروتون‌های حلقهٔ بنزنی را در لیگنین‌های حاصل از فرایندهای مختلف در گونه Pinus radiata تعیین کردند.

Morohoshine (۴) با استفاده از ^{1}H NMR درجه استخلاف پروتون‌های حلقهٔ بنزنی لیگنین چوب نرمال و چوب فشاری گونه Abies sachalinesis را به‌ترتیب ۰/۴۸ و ۰/۷۹ تعیین کرد.

Arthur (۵) تغییرات ایجاد شده در ساختمان لیگنین باقیمانده در خمیر کرافت حاصل از پخت‌های نرمال و اصلاح شده را در حلال DMSO-d6 مورد مطالعه قرار داده و تغییرات گروه‌های عاملی لیگنین را در اعداد کاپای مختلف با استفاده از ^{1}H NMR بررسی کرد.

L.V.Kanitskaya et . al (۶) تغییرات شیمیایی ساختمان لیگنین چوب کاج را در روش‌های مختلف خمیر سازی، با طیف سنجی H NMR مطالعه کردند .

Storker T.oe (۷) تغییرات ساختمانی لیگنین باقیمانده در خمیر را طی واکنش‌های رنگبری، با استفاده از ^{1}H NMR مورد مطالعه قرار داده و تغییرات گروه‌های عاملی لیگنین را بررسی کردند.

Adilson و Goncalves (۸) ساختار لیگنین دی اکسان الیاف Attalea funifera را به روش ^{1}H NMR مورد مطالعه قرار داده و ساختمان مولکولی آن را تعیین کردند.

به‌طور کلی مهم‌ترین مطالعات انجام شده روی لیگنین با استفاده از ^{1}H NMR توسط:

www.SID.ir

Archive of SID

Miktshe & Johanson (1972), Gellerstedt (1971), Glasser (1973), Sarkanen (1973), Wallis (1973), Lundquest (1977, 78, 85, 95), Ralph (1983, 87), Havteville (1986), Brunow (1989), Roberts (1985).

انجام شده است که مهم‌ترین طیف‌های پروتون در طیف ^1H NMR لیگنین‌های مختلف را با استفاده از ترکیبات مدل تعیین کردند.

چوب صنوبر از منابع بسیار مهم چوبی در کشور محسوب می‌شود که به دلیل سریع‌الرشد بودن و امکان رویش در نقاط مختلف کشور مورد توجه است. لذا انجام تحقیقی در زمینه ساختار لیگنین این چوب به روش‌های طیف‌سنجی و شیمیایی مد نظر قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

استخراج لیگنین

چوب صنوبر مورد استفاده در این تحقیق (*Popolus nigra*) از قطر برابر سینه یک تنه ۱۲ ساله در اطراف شهرستان بابل در استان مازندران تهیه گردید.

از چوب صنوبر آرد چوب با اندازه ۴۰ مش تهیه و مواد استخراجی آن به روش TAPPI T-264 خارج گردید. ۳۰ گرم آرد چوب عاری از مواد استخراجی با ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول دی اکسان: آب (۱:۹) حاوی HCl ۰/۲ M در دمای محیط و در اتمسفر نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت استخراج گردید (۸، ۹،۱۰). پس از صاف کردن، محلول حاصل در محیط خلأ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تا حجم ۵۰ میلی‌لیتر تغلیظ گردید. محلول تغلیظ شده در ۳۰۰ ml آب مقطر رسوب داده شد. لیگنین رسوب کرده چند بار با آب مقطر شسته شد و در محیط خلأ و درحضور ماده رطوبت‌گیر P_2O_5 خشک گردید (۱۱).

خالص‌سازی لیگنین

لیگنین استخراج شده به این روش، برای حذف ناخالصی‌های کربوهیدراتی و غیره بایستی خالص‌سازی گردد؛ خالص‌سازی لیگنین به روش Bjorkman (1956) صورت گرفت (۱۲).

یک گرم از لیگنین استخراج شده در ۵۰ میلی لیتر اسید استیک ۹۰٪ حل گردید. محلول حاصل به آرامی وارد ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در حال بهم‌زدن شد. لیگنین رسوب کرده در آب، با استفاده از سانتریفوژ (RPM=۵۰۰۰ ، ۵ دقیقه، دمای 10^oC) جداسازی شد. لیگنین جدا شده در دمای محیط و در حضور P_2O_5 خشک شد. سپس لیگنین خشک شده در محلول اتانل – دی کلرواتان (۲:۱ v/v) حل گردید. محلول حاصل در اتر رسوب داده شد. لیگنین رسوب کرده در اتر چندین بار با اتر تازه شسته شده و در دمای محیط و تحت خلأ خشک شد(۱۲).

www.SID.ir

Archive of SID

استیل‌دار کردن لیگنین

به دلیل نامحلول یا کم محلول بودن لیگنین در اکثر حلال‌های مورد استفاده برای طیف‌سنجی ^{1}H NMR، از مشتقات لیگنین استفاده می‌شود. مهم‌ترین مشتق مورد استفاده لیگنین استیل‌دار شده است. برای این منظور حدود ۱۰۰ mg از لیگنین خالص سازی شده در ۲ ml انیدرید استیک و ۲ ml پیریدین حل گردید. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در محیط بسته و در دمای محیط تکان داده شد. پس از این مدت، ۳۰ml اتانل به محلول فوق اضافه شد و نیم ساعت دیگر تکان داده شد. سپس اتانل در محیط خلأ تبخیر گردید. به‌منظور حذف کامل پیریدین، عمل اضافه کردن و تبخیر اتانل ۱۰ بار تکرار گردید. لیگنین استیل‌دار شدهٔ حاصل در ۲ ml کلروفرم حل شده و در اتر رسوب داده شد و با تبخیر اتر، لیگنین استیل‌دار شده جمع آوری گردید (۵، ۱۳).

طیف سنجی ^{1}H NMR

طیف ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار شده در یک دستگاه مدل BRUKER 300 MHZ گرفته شد. ۲۰ mg از نمونه در ۰/۴ ml $CDCl_3$ حل گردید. از TMS به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. سایر مشخصات طیف به شرح زیر بوده است (۱۳،۸):

DATA POINT	32 K
SCAN	128
PULSE	3.5 μs
Relaxation delay	1 s
Pulse angle	л /2

تعیین گروه‌های متوکسیل به روش شیمیایی

برای این منظور از روش Viebock & Schwappach استفاده شد(۱۳). در این روش، برای تعیین کمی گروه‌های متوکسیل، ۲۰mg نمونه لیگنین خالص‌سازی شده با محلول غلیظ اسید یدیدریک (HI) در دمای رفلاکس واکنش داده شد. در نتیجه، گروه‌های متوکسیل به صورت گاز CH_3I آزاد می‌شوند. متیل یدید آزاد شده به وسیلهٔ جریان یک گاز بی‌اثر، وارد ظروف حاوی محلول‌های جاذب، شامل استات سدیم در اسید استیک گلاسیال وچند قطره برم می‌شوند. برم با یدید متیل جذب شده واکنش می‌دهد و در نتیجه، متیل برمید (CH_3Br) و یدید برمید (IBr) تشکیل می‌شود. در اثر انجام واکنش‌های اضافی، در نهایت ۶ اتم ید آزاد می‌شود. ید آزاد شده، با محلول رقیق تیوسولفات سدیم استاندارد و با محلول ۱٪ نشاسته به‌عنوان شناساگر تیتر شد. از آنجایی که به ازای هر واحد متوکسیل ۶ اتم ید آزاد می‌شود، میزان گروه‌های متوکسیل را می‌توان با دقت بالا و به روش زیر تعیین کرد:

www.SID.ir

Archive of SID

$$\%OCH_3 = \frac{((Vs - Vb) * N * 517.06))}{w}$$ بر مبنای لیگنین

Vs = میلی لیتر محلول استاندارد تیوسولفات مورد نیاز برای تیتراسیون نمونه (۱۶/۸ ml)

Vb = میلی لیتر محلول استاندارد تیوسولفات مورد نیاز برای تیتراسیون محلول فاقد نمونه (نمونهٔ سفید) (۱/۱ ml)

N = نرمالیته محلول تیوسولفات سدیم (۰/۰۵)

w = وزن خشک نمونهٔ لیگنین (۲۰ میلی‌گرم)

$$\%OCH_3 = \frac{(۱۶/۸-۱/۱)\times ۰/۰۵\times ۵۱۷/۰۶}{۲۰} = ٪۲۰/۳$$

تعیین کل گروه‌های هیدروکسیل به روش شیمیایی

به این منظور از روش Kuho-Poth استفاده شد(۸). در این روش mg ۴۰ نمونه لیگنین استیل‌دار شده در ml ۱۵ هیدروکسید سدیم M ۱ حل شده و محلول حاصل به ml ۱۰۰ محلول متانل- آب (v/v ۱:۱) اضافه شد و به مدت یک ساعت رفلاکس گردید. سپس با نصب یک سیستم تقطیر، ml ۲۰ از محلول تقطیر شده جمع آوری شد. حدود ml ۴ محلول اسید سولفوریک M ۵/۶ به ظرف حاوی نمونه اضافه شده و تقطیر نمونه ادامه یافت. زمانی که حجم مقطر به ml ۸ رسید، ml ۲۰ آب مقطر به نمونه اضافه شد. اضافه کردن آب مقطر تا رسیدن حجم محلول مقطر به ml۸۰ ادامه می‌یابد و محلول در ظرف جداگانه‌ای جمع‌آوری می‌شود. محلول‌های تقطیری جمع آوری شده که حاوی اسید استیک ناشی از گروه‌های استیل است، با محلول N ۰/۰۱ هیدروکسید سدیم بعد از اضافه کردن چند قطره محلول فنل فتالئین تیتر گردید. از آنجایی که ml ۱ از محلول ۱N NaOH معادل mg ۴۳/۰۴۴ از واحدهای O- Acetyl است، کل گروه‌های O-Acetyl نمونه از رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$\%COCH_3 = \frac{(V * N * 43.044)}{w}$$ بر مبنای لیگنین استیل‌دار شده

V = حجم محلول استاندارد قلیای مورد مصرف برای تیتراسیون (۲۷/۷۴ ml)

N = نرمالیته محلول هیدروکسید سدیم (۰/۰۱)

w = وزن خشک نمونهٔ لیگنین (۴۰ میلی‌گرم)

www.SID.ir

Archive of SID

$$\%COCH_3 = \frac{۲۷/۷۴ \times ۰/۰۱ \times ۴۳/۰۴}{۴۰} = ۲۹/۸۵$$

آنالیز عنصری نمونه لیگنین

درصد هر یک از عناصر کربن، هیدروژن و اکسیژن نمونه خالص‌سازی شده لیگنین با یک دستگاه CHN اندازه‌گیری شد.

تجزیه و تحلیل نتایج

ترکیبات شیمیایی

ترکیبات شیمیایی چوب صنوبر بر اساس نتایج حاصل از آنالیز به روش‌های استاندارد TAPPI در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- درصد ترکیبات مختلف شیمیایی در چوب صنوبر

ترکیب شیمیایی	هولو سلولز	آلفا سلولز	لیگنین کلاسون	لیگنین محلول در اسید	مواد استخراجی	خاکستر
روش اندازگیری	کلریت سدیم (٦)	TAPPI T203	TAPPI T222	TAPPI UM- 250	TAPPI T204	ASTM D1104-84
درصد	۷۲	۴۸	۱۹	۳/۱	۳/۶	۱/۳۵

تعیین گروه‌های متوکسیل و کل گروه‌های هیدروکسیل به روش‌های شیمیایی

گروه‌های متوکسیل

براساس آنالیز عنصری نمونه خالص سازی شده لیگنین، درصد عناصر O=٪۳۱/۶، H=٪۳/۵ و C=٪۶۳/۱ تعیین گردید. در نتیجه، با توجه به وزن اتمی هر یک از عناصر، فرمول عمومی لیگنین مورد آزمایش را می‌توان به صورت $C_{5.3}H_{5.3}O_{1.98}$ تعیین کرد.

در آزمایش تعیین گروه‌های متوکسیل، میزان این گروه‌ها ۲۰/۳٪ از وزن نمونه لیگنین تعیین شد و با توجه به اینکه وزن مولکولی گروه متوکسیل(OCH_3) ۳۱ می‌باشد، لذا تعداد واحدهای متوکسیل در فرمول عمومی مولکول لیگنین را می‌توان معادل ۰/۶۵ (۳۱: ۲۰/۳) تعیین کرد. در نتیجه، فرمول مولکولی لیگنین را می توان به صورت $C_{4.64}H_{3.35}O_{1.3}(OCH_3)_{0.65}$ نوشت. از آنجا که در شیمی لیگنین، ساختار این ماده بر اساس ساختار فنیل پروپانی C_3-C_6 شامل ۹ کربن بیان می‌شود، فرمول ساختاری فوق را می توان بر اساس ساختمان C_9 به صورت $C_9H_{6.47}O_{2.56}(OCH_3)_{1.25}$ نوشت[1]. در نتیجه، تعداد گروه‌های متوکسیل به ازای هر واحد فنیل پروپان معادل ۱/۲۵ واحد تعیین شد.

۱- برای تعیین این فرمول، کلیه اعداد فرمول عمومی فوق در عدد ۱/۹٤= (٤/٦٤: ۹) ضرب شده‌اند.

www.SID.ir

Archive of SID

گروه‌های هیدروکسیل

در آزمایش تعیین گروه‌های هیدروکسیل، میزان گروه‌های استیل لیگنین معادل ۲۹/۸۵ ٪ از ورن نمونه مورد آزمایش تعیین گردید. از آنجایی‌که هر گروه هیدروکسیل در اثر استیل دار کردن به یک گروه استیل تبدیل می شود، کل گروه‌های استیل لیگنین معادل کل گروه‌های هیدروکسیل خواهد بود و با توجه به مقدار تعیین شده برای گروه متوکسیل، کل گروه‌های هیدروکسیل از رابطه زیر محاسبه گردید.

نسبت OH / OCH3 = COCH3 / OCH3 = 0.69 / 0.65 = 1.06

۰/۶۹ = تعداد واحدهای استیل در فرمول عمومی لیگنین (۴۳: ۲۹/۸۵)
۰/۶۵ = تعداد واحدهای متوکسیل در فرمول عمومی لیگنین (۳۱: ۲۰/۳)

برای محاسبه کل گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر واحد فنیل پروپان (C9) از رابطه زیر استفاده شد.

کل = **OH / C9** OH / OCH3) * Y =) ۱/۰۶ * ۱/۲۵ = ۱/۳۲

Y= تعداد واحدهای متوکسیل به ازای هر واحد فنیل پروپان

با توجه به نتایج حاصل از اندازه‌گیری گروه‌های متوکسیل و هیدروکیل، فرمول فنیل پروپانی لیگنین چوب صنوبر را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

C9 H5.15 O1.24 (OH)1.32 (OCH3)1.25

طیف‌سنجی ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار شده

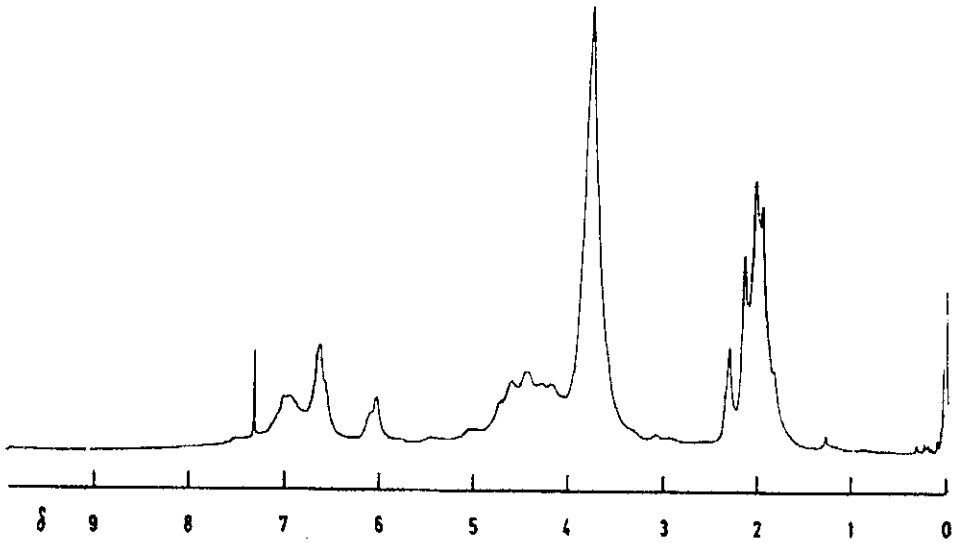
اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل طیف ^{1}H NMR، مستلزم تهیه نمونه‌های بسیار خالص لیگنین است. میزان خلوص لیگنین را می‌توان به روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی IR برآورد کرد(۸). در روش شیمیایی، برای تعیین درجه خلوص لیگنین استخراج شده، می‌توان لیگنین کلاسون نمونه لیگنین را تعیین کرد. در این تحقیق، لیگنین کلاسون نمونه خالص‌سازی شده لیگنین صنوبر اندازه‌گیری و مقدار آن ۹۹/۱٪ تعیین شد که نشان‌دهنده درصد خلوص بالای نمونه لیگنین است.

طیف ^{1}H NMR لیگنین، مجموع اتم‌های هیدروژن را در موقعیت‌های مختلف ساختار لیگنین و در گروه‌های مختلف عاملی نشان می‌دهد. با مطالعات گسترده توسط محققین در این زمینه، جابه‌جایی شیمیایی[1] اتم‌های هیدروژن در موقعیت‌های مختلف تعیین شده است (۸، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵). نمونه‌ای از طیف معمول ^{1}H NMR و جابه‌جایی‌های شیمیایی اتم‌های هیدروژن در لیگنین استیل‌دار شده پهن برگان در شکل ۱ آمده است.

1- Chemical shift

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱. طیف ^{1}H NMR لیگنین MWL استیل‌دار شدهٔ چوب غان (Lundquist 1980)

طیف ^{1}H NMR لیگنین صنوبر

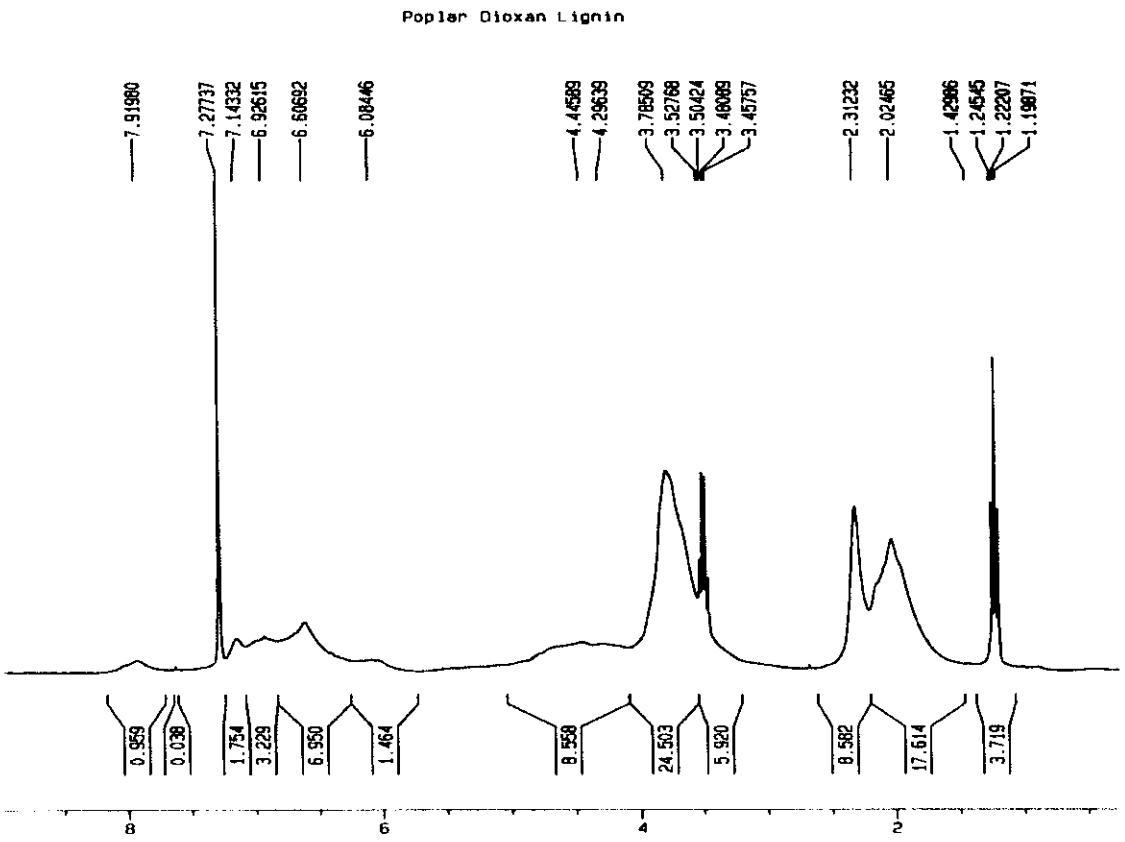
طیف ^{1}H NMR لیگنین صنوبر در شکل ۲ آمده است. مجموع اتم‌های هیدروژن در موقعیت‌های مختلف روی شکل ۲ در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- اطلاعات مربوط به طیف ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار شدهٔ صنوبر

ناحیه طیف ppm	منشاء طیف	سطح زیر پیک
۶/۲۵ – ۷/۹	ناحیه آروماتیک	۱۲/۹۳
۵/۷۵ – ۶/۲۲	ناحیه بنزیلی	۱/۴۶۴
۳/۵۵ – ۲/۵ و ۵/۲ – ۳/۹۵	ناحیه آلیفاتیک	۱۴/۴۷۸
۳/۵۵ – ۳/۹۵	گروه‌های متوکسیل	۲۴/۵۰۳
۲/۲ – ۲/۵	استوکسی آروماتیک	۸/۵۸۵
۱/۶ – ۲/۲	استوکسی آلیفاتیک	۱۷/۶۱۴
> ۱/۶	آلیفاتیک فاقد اکسیژن	۳/۷۱۹
	مجموع	۸۳/۲۸۶

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲- طیف ^{1}H NMR لیگنین صنوبر استیل‌دار شده و مجموع پروتون‌ها در هر یک از نواحی طیف

بر اساس آنالیز عنصری نمونهٔ لیگنین خالص سازی شده، درصد هر یک از عناصر به صورت O= ٪۳۱/۶، H= ٪۵/۳ و C= ٪۶۳/۱۵ تعیین گردید. لذا نسبت‌های اتمی در ساختمان لیگنین را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$C_{5.3}H_{5.3}O_{1.98}$$

مطابق شکل ۲، مجموع سطوح زیر پیک اتم‌های هیدروژن در موقعیت‌های مختلف، معادل ۸۳/۲۸۶ واحد می‌باشد. از طرف دیگر، در اندازه‌گیری درصد هر یک از عناصر در لیگنین، تعداد اتم‌های هیدروژن در نسبت‌های عناصر و مطابق فرمول فوق معادل ۵/۳ تعیین گردید. این نسبت‌ها از روی نمونه لیگنین استیل‌دار نشده به‌دست آمده است، در حالی که طیف ^{1}H NMR از روی لیگنین استیل‌دار شده گرفته شد. از آنجایی که بر اثر استیل‌دار کردن لیگنین به جای هر اتم هیدروژن در گروه‌های هیدروکسیل فنولی و آلیفاتیک، یک واحد استوکسی شامل ۳ اتم هیدروژن می‌نشیند، برای

www.SID.ir

Archive of SID

آنکه بتوان مجموع پروتون‌ها در طیف ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار شده را به تعداد ۵/۳ اتم هیدروژن در فرمول عمومی لیگنین استیل‌دار نشده نسبت داد، سطوح مربوط به پروتون‌های واحدهای استوکسی معادل یک سوم مقدار سطح زیر پیک در شکل ۲ و جدول ۲ در نظر گرفته شده‌اند. لذا با توجه به موارد فوق، مجموع اتم‌های هیدروژن در طیف ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار نشده معادل ۶۷/۸۲۴ (به جای مقدار ۸۳/۲۸۶) واحد خواهد بود. این مقدار معادل ۵/۳ اتم هیدروژن در فرمول عمومی مولکول لیگنین است که از طریق نسبت‌های هر یک از عناصر تعیین گردید. با توجه به سطح مطلق هر یک از هیدروژن‌ها در موقعیت‌های مختلف، می‌توان سهم هر یک از آنها را از کل ۵/۳ اتم هیدروژن تعیین کرد. برای این منظور سطح مطلق هیدروژن در هر ناحیه لیگنین در مقدار ۵/۳ ضرب شده و بر مقدار کل ۶۵/۸۲۴ تقسیم شده است. این محاسبات در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- اطلاعات مربوط به طیف ^{1}H NMR لیگنین استیل‌دار شدهٔ چوب صنوبر

ناحیه طیف ppm	منشاء طیف	سطح مطلق زیر پیک	H در نسبت اتمی C5.3 H5.3 O1.98	H در ساختار فنیل پروپانی C9 H6.45 O2.58 (OCH3) 1.29
۶/۲۵ – ۷/۹	ناحیه آروماتیک	۱۲/۹۳	۱/۰۴ *	۲/۰۳
۵/۷۵ – ۶/۲۲	ناحیه بنزیلی	۱/۴۶۴	۰/۱۱۸	۰/۲۳
۵/۲-۳/۹۵ و ۳/۵۵-۲/۵	ناحیه آلیفاتیک	۱۴/۴۷۸	۱/۱۶	۲/۲۴
۳/۵۵ – ۳/۹۵	گروه‌های متوکسیل	۲۴/۵۰۳	OMe ۱/۹۸ = ۰/۶۶	۳/۸۶ = ۱/۲۹ OMe
۲/۲ – ۲/۵	گروه‌های هیدروکسیل فنولی **	۲/۸۶	۰/۲۳	۰/۴۵
۱/۶ – ۲/۲	گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک **	۵/۸۷	۰/۴۷	۰/۹۲
> ۱/۶	آلیفاتیک فاقد اکسیژن	۳/۷۱۹	۰/۳	۰/۵۸
	مجموع	۶۵/۸۲۴	۵/۳	۱۰/۳

* ۱/۰۴ = ۶۵/۸۲ : ۱۲/۹۳ × ۵/۳

** یک سوم اعداد موجود در سطح مطلق زیر پیک در شکل ۲

سهم گروه متوکسیل از اتم‌های هیدروژن در فرمول اولیه مولکول لیگنین مطابق جدول ۳ معادل ۱/۹۸ تعیین گردید و با توجه به اینکه هر واحد متوکسیل دارای ۳ اتم هیدروژن است، لذا تعداد

www.SID.ir

Archive of SID

واحدهای متوکسیل معادل ۰/۶۶ خواهد بود. با در نظر گرفتن تعداد واحدهای متوکسیل، فرمول عمومی لیگنین را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$C_{4.64}H_{3.32}O_{1.32}(OCH_3)_{0.66}$$

در شیمی لیگنین معمولا از فرمول C_9 $(C_6\text{-}C_3)$ استفاده می‌شود که نشان دهنده ۶ اتم کربن حلقه بنزنی و ۳ اتم کربن زنجیر جانبی پروپانی است. بنابراین، فرمول فوق را می‌توان به صورت فرمول فنیل پروپانی بازنویسی کرد. برای این منظور کلیه اعداد فرمول فوق در عدد ۱/۹۵ = (۹ :۴/۶) ضرب شده‌اند.

$$C_9H_{6.45}O_{2.58}(OCH_3)_{1.29}$$

تعداد واحدهای متوکسیل به روش‌های شیمیایی معادل ۱/۲۵ واحد به ازای هر واحد فنیل پروپان تعیین شد که به مقدار محاسبه شده به روش ^1H NMR نزدیک است.

با توجه به تبدیل فرمول مولکولی به فرمول فنیل پروپانی، سهم اتم‌های هیدروژن در هر یک از موقعیت‌های مختلف مولکول لیگنین محاسبه و در جدول ۲ آمده است.

میزان واحدهای هیدروکسیل فنولی و آلیفاتیک به روش ^1H NMR به ترتیب ۰/۴۵ و ۰/۹۲ به‌ازای هر واحد فنیل پروپان محاسبه شده است. لذا کل واحدهای هیدروکسیل ۱/۳۷ به ازای هر واحد فنیل پروپان می‌باشد. این میزان به روش شیمیایی معادل ۱/۳۲ محاسبه شده است که با رقم محاسبه شده به روش ^1H NMR نزدیک است.

تعداد پروتون‌های موجود در حلقهٔ آروماتیک و زنجیر جانبی پروپانی در ساختار فنیل پروپانی به‌ترتیب ۲/۰۲، ۳/۰۸ محاسبه شد. در نتیجه، فرمول ساختاری لیگنین را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$C_9Hal_{3.08}Hph_{2.02}O_{1.21}(OH)ph_{0.45}(OH)al_{0.92}(OCH_3)_{1.29}$$

میزان استخلاف پروتون‌های حلقه بنزنی لیگنین را می‌توان از روی تعداد واحدهای متوکسیل و طیف ^1H NMR آن تعیین کرد. برای هر واحد فنیل پروپان (C_9) حداکثر ۴ اتم هیدروژن قابل استخلاف برای حلقه بنزنی می‌توان تصور کرد، زیرا کربن‌های C_4 و C_1 به ترتیب به وسیلهٔ واحدهای هیدروکسیل فنولی یا غیر فنولی و زنجیر پروپانی اشغال شده‌اند. با توجه به تعداد واحدهای متوکسیل محاسبه شده برای هر واحد C_9 (۱/۲۹ واحد)، کل هیدروژن‌های حلقه بنزنی قابل استخلاف از دیدگاه نظری معادل ۲/۷۱ خواهد بود (۲/۷۱ = ۱/۲۹ − ۴). از طرف دیگر، تعداد پروتون‌های حلقه بنزنی در طیف ^1H NMR معادل۲/۲ واحد محاسبه شده است (جدول ۳). لذا درصد استخلاف هیدروژن‌های حلقه بنزنی را می‌توان معادل ۲۵/۵٪= ۱۰۰ × [۲/۷۱ / (۲/۲ − ۲/۷۱)] محاسبه می‌گردد. اشغال هیدروژن‌های حلقه بنزنی عمدتاً از طریق تشکیل پیوندهای C-C و5-β بین واحدهای لیگنین صورت می‌گیرد.

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه گیری

لیگنین چوب صنوبر به‌روش دی اکسان، آب (۱:۹) حاوی ۰/۲ M /L HCl استخراج شده و به روش بیورکمن (۱۹۵۶) خالص سازی گردید. درصد عناصر لیگنین خالص سازی شده معادل C = ٪۶۳/۱ ، H = ٪۵/۳ ، O = ٪۳۱/۶ و لذا فرمول تجربی لیگنین به‌صورت $C_{5.3}H_{5.3}O_{1.98}$ تعیین شد.

تعداد واحدهای متوکسیل و هیدروکسیل به ازای هر واحد فنیل پروپان به روش های شیمیایی به ترتیب معادل ۱/۲۵ و ۱/۳۲ واحد تعیین شد.

از طیف ^1H NMR لیگنین استیل‌دار شده، تعداد گروه‌های متوکسیل، هیدروکسیل فنلی، هیدروکسیل آلیفاتیک، هیدروژن‌های ناحیه حلقه بنزنی و هیدروژن‌های ناحیه زنجیر فنیل پروپانی به ترتیب معادل ۱/۲۹، ۰/۴۵، ۰/۹۲، ۲/۰۲ و ۳/۰۸ به ازای هر واحد فنیل پروپان تعیین گردید. در نتیجه، فرمول فنیل پروپانی لیگنین صنوبر به‌صورت زیر تعیین شد:

$$C_9Hal_{3.08}Hph_{2.02}O_{1.21}(OH)ph_{0.45}(OH)al_{0.92}(OCH_3)_{1.29}$$

درجهٔ استخلاف هیدروژن‌های حلقه بنزنی معادل ۲۵/۵٪ تعیین شد که نشان دهندهٔ وجود پیوندهای C - C و β-5 در پلیمر لیگنین است.

منابع و مآخذ:

1- **Ludwig CH, Nist BJ, McCarthy JL** (1964) LIGNIN.XIII. The high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy of protons in compounds related to lignin . j Am Chem Soc 86: 1196 - 1202

2- **B. L. Lenz**, (1968) , Application of nucear magnetic resonance spectroscopy to charactrization of lignin, tappi, 51: 511-519

3- **D. E. Bland and S.Sternhell** (1965), Estimation of aromatic protons in methanol lignins of *pinus radiata* from proton magnetic spectra , Aust. j. chem., 18: 401-140

4- **N. Morohoshi and A. Sakakibara**, (1971), Thi chemical composition of reaction wood, mokuzai gakkaishi 17: 395-399

5- **J. Ragauskas et. al** (1999), NMR Study, part 1: nature of residual lignin in kraft pulps, tappi journal 82: 113-116

6- **L.V.Kanitskaya et .al** (1998) quantitative 1H and 13C NMR spectroscopy of lignin, chemistry of plant raw material N3P: 35-40

7- **Storker T. Moe** (2001) Extended oxygen delignification of high yield kraft pulp, NTNU

8- **Adilson R. Goncalves et al** (2000), Passava fibers: NMR spectroscopy of their lignin, Braz. Chem. Soc. 11: 491-494

9- **K.V. Sarkanen and C. H. Ludwig** (1971), Lignin, Wley intersience New York, 165-180

10- **S. A, RYDHOLM** (1965), Pulping process , Wley intersience New York, 114-125

11- **A. Duarte**, (2001), Eucalyptuse globulus kraft pulpin residual lignin, Holzforschung 55: 645-651

12- **E. Sjostrom**, (1999), Analitical methods in wood chemistry, pulping and papermaking, Springer: 92-95

13- **Y. LIN , Stephen** (1991), Methods in lignin chemistry, Springer – Verlage

14- **C. L. Chen and D. Robert** (1998), Method in enzymology, Academic press, New York

15- **Lundquist** (1979) , NMR Study of lignin, ACTA Chem Scand. 5: 452-460

www.SID.ir