

УДК 547.992.3:542.943

***С.М. Крутов, И.В. Грибков, М.Я. Зарубин,
А.В. Пранович, В.С. Султанов***

Крутов Степан Минаевич в 1966 г. окончил Ленинградскую лесотехническую академию, профессор кафедры органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии, почетный работник высшего профессионального образования РФ. Имеет более 100 научных работ по различным направлениям химии древесины.



Грибков Иван Владимирович родился в 1981 г., окончил в 2004 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры органической химии СПбГЛТА. Имеет 10 работ в области химии лигнина.



Зарубин Михаил Яковлевич родился в 1930 г., окончил в 1954 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор, член международной академии лесных наук (IAWS), академик РАЕН, председатель совета экспертов по химии растительных ресурсов при ЮНЕСКО, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 300 печатных работ в различных областях химии древесины.



ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ*

Методом пиролизической хромато-масс-спектрометрии установлено, что химический состав продуктов пиролиза технических гидролизных лигнинов и лигнинов Вильштеттера во многом одинаков; показано, что главными компонентами, образующимися при пиролизе промышленных лигнинов, являются гваякол, метилгваякол, катехол, этилгваякол, винилгваякол и изоэвгенол.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, пиролизическая хромато-масс-спектрометрия, химический состав продуктов пиролиза.

Как известно, гидролизный лигнин практически нерастворим ни в воде, ни в органических жидкостях, поэтому применение к его исследованию методов, не требующих перевода в раствор, представляет особый

* Выражаем благодарность проф. Холбому (Centre of Excellence, Abo Akademi University) и Марку Реунанен (Centre of Excellence, Abo Akademi University) за помощь в проведении эксперимента и проф. Д.А. Пономареву (С.-Петербургская государственная лесотехническая академия) за консультации.

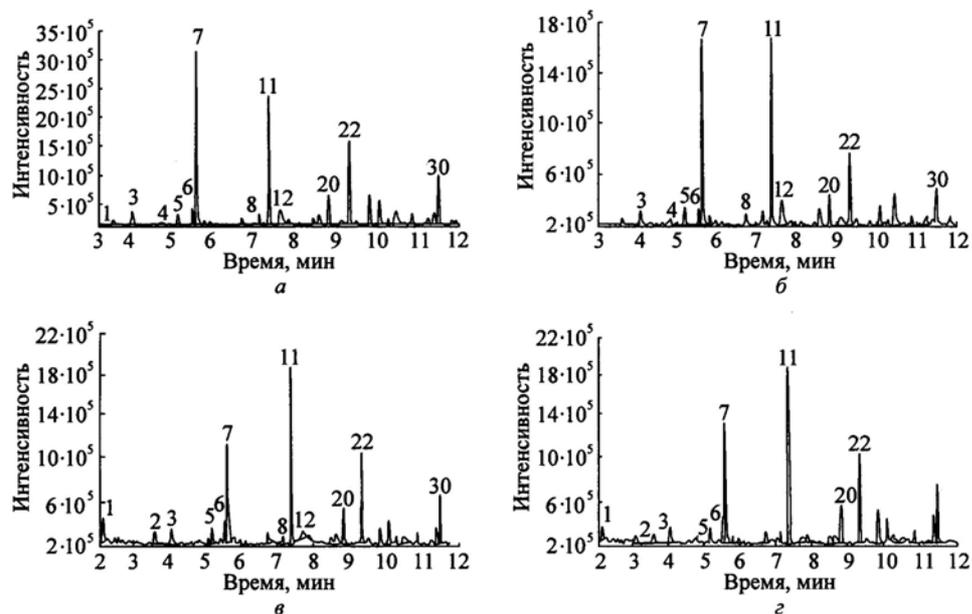


Рис. 1. Пирограммы исследуемых технических лигнинов: а – г – S1... S4

интерес. Одним из таких методов является метод пиролитической хромато-масс-спектрометрии, который в последние годы интенсивно развивается [4, 5]. Достоинствами этого метода в сравнении с другими являются непродолжительное время анализа, небольшое количество образца, необходимое для исследования. Кроме того, ПХМС не требует предварительной очистки или выделения лигнина [3].

В нашей работе были исследованы технические гидролизные лигнины, лигнины Вильштеттера, модельные соединения лигнина.

Образцы для анализа: S1 – лигнин Вильштеттера из еловых опилок; S2, S3 – технические гидролизные лигнины Тавдинского и Бобруйского заводов, проэкстрагированные спирто-толуолом (1/2) для удаления экстрактивных веществ; S4 – гидролизный лигнин, обработанный по Вильштеттеру сверхконцентрированной соляной кислотой.

Пиролиз всех образцов выполнен при температуре 650 °С на filament pulse Pyrola 85 pyrolyzer (Pyrol AB, Lund, Sweden), хромато-масс-спектрометрия – на приборах HP 5890 GC (Hewlett-Packard Comp., USA) и HP 5970 quadrupole.

На рис. 1 представлены пирограммы продуктов деструкции исследуемых лигнинов (S1, S2, S3, S4).

Как видно из пирограмм (рис. 1), состав продуктов во многом схож.

В табл. 1 приведено относительное содержание основных компонентов в продуктах пиролиза исследуемых образцов лигнинов. Как видно

Таблица 1

Главные компоненты продуктов пиролиза исследуемых образцов лигнинов

Номер образца	Компонент	Время удерживания	Содержание компонента, % от общего количества			
			S1	S2	S3	S4
1	Фурфурол	0,210	2,0	2,9	2,6	1,0
2	Бензальдегид	0,343	–	1,2	1,4	–
3	Фенол	0,389	3,4	2,9	2,3	4,4
4	2-Гидроксибензальдегид	0,458	0,5	0,6	0,7	1,0
5	Крезол*	0,496	2,9	1,7	2,4	2,6
6	Крезол*	0,530	3,8	2,6	2,8	4,7
7	Гваякол	0,540	9,7	25,8	22,4	15,3
8	Ксиленол	0,643	1,2	0,8	1,3	1,4
9	Метилгваякол*	0,684	0,6	1,2	1,2	1,0
10	Метилгваякол *	0,694	0,3	0,3	–	0,2
11	Метилгваякол *	0,708	17,1	14,2	17,9	18,1
12	Катехол	0,733	6,4	5,4	7,1	0,9
13	2,3-Дигидробензофуран	0,754	1,9	0,9	0,5	2,1
14	3-Метоксифенол	0,762	0,9	–	0,5	0,7
15	4-Винилфенол	–	–	–	–	–
16	Метилвератрол	0,777	0,5	0,3	0,4	0,4
17	2-Этил-6-метилфенол	0,786	0,6	0,2	0,2	0,4
18	3-Метоксикатехол	0,809	2,1	1,4	0,7	2,2
19	3-Метилкатехол	0,823	2,6	2,3	2,8	2,8
20	Этилгваякол	0,844	3,9	3,3	3,5	4,4
21	4-Метил-1,2-бенздиол	0,876	0,4	1,2	3,0	0,2
22	Винилгваякол	0,894	9,0	8,6	6,8	9,0
23	Сирингол	0,940	2,6	4,0	0,5	6,1
24	Эвгенол	0,964	2,2	2,5	2,2	2,6
25	Дигидроэвгенол	0,982	0,9	0,7	0,7	0,9
26	Ванилин	1,000	1,4	5,4	6,8	0,0
27	4-Пропен-1-ил-гваякол	1,037	1,1	1,2	1,0	1,5
28	4-Гидрокси-ацетофенон	1,075	1,2	1,6	2,5	1,0
29	4-Гидрокси-3-метокси-бензойная кислота	1,088	2,8	2,7	1,3	5,3
30	Изоэвгенол	1,098	4,6	5,0	3,6	5,8

*Изомеры

из табл. 1, преобладающими компонентами являются гваякол (7), метилгваякол (11), катехол (12), этилгваякол (20), винилгваякол (22) и изоэвгенол (30). Их содержание составляет около 55 % от общего количества всех компонентов продуктов пиролиза.

В табл. 2 представлены масс-спектры некоторых основных компонентов в продуктах пиролиза образцов лигнинов (номер масс-спектра соответствует номеру компонента в табл. 1).

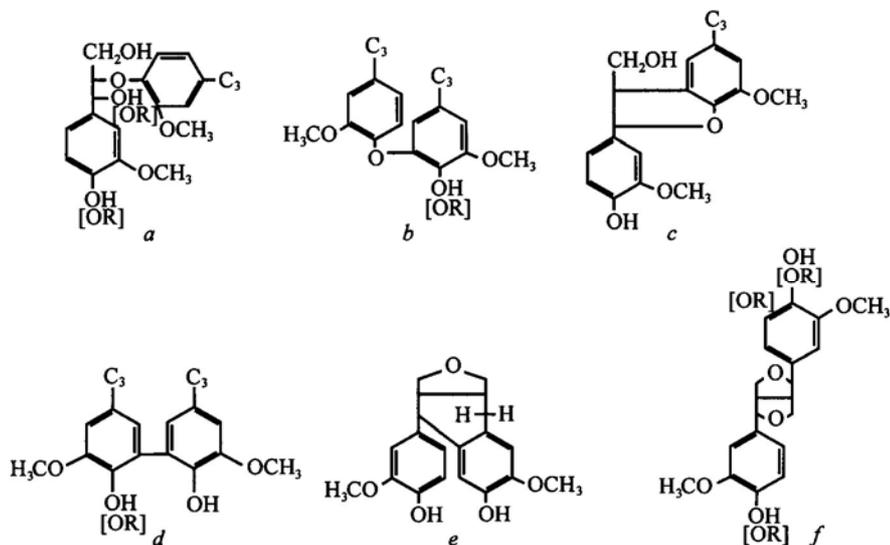


Рис. 2. Структурные фрагменты природных хвойных лигнинов

Исходя из литературных данных о строении хвойных лигнинов, можно предположить вероятные структуры, из которых могло происходить образование основных компонентов пиролиза исследуемых лигнинов (рис. 2).

Гваякол, являясь основным компонентом продуктов пиролиза для образцов S2 и S3, составляет в среднем 24 % от общего количества продуктов пиролиза. Причем для S2 содержание этого компонента заметно превышает содержание остальных компонентов в продуктах пиролиза. Этот факт может быть связан с преобладанием соответствующих структур в строении S2 по сравнению со структурами остальных образцов. Образование гваякола можно ожидать из структур *a*, *c*, *e*, *f* (рис. 2). Для образца S4 содержание гваякола заметно снижается и составляет около 15 % от общего количества продуктов пиролиза. Образец S1 дал наименьший выход гваякола в продуктах пиролиза – около 9 %.

Вероятно, это связано с тем, что при обработке лигнина по методике Вильштеттера происходят более глубокие конденсационные процессы, чем в техническом гидролизном лигнине в ходе гидролиза древесного сырья. Данное предположение согласуется с меньшей проникающей способностью оксониевого иона (образующегося в концентрированном растворе HCl при обработке Вильштеттера) по отношению к протониевому иону.

Более высокое содержание фенола [2], а также более низкое содержание 2-метокси-6-метилфенола (данный компонент найден в продуктах пиролиза конденсированных модельных соединений 5 и 6) в образцах S1 и S4 по сравнению с S2 и S3 может, однако, опровергать сделанный вывод или указывать на то, что конденсация (степень конденсации) лигнинов Вильштеттера не носит ярко выраженный характер.

Относительное содержание 2-метокси-4-метилфенола (метилгваякол – 11 в табл. 1) для образцов S1, S2, S3 и S4 примерно одинаково и составляет около 17 %. Следует отметить, что данный компонент является преобладающим для S1 и S4. Образование 2-метокси-4-метилфенола может происходить из структур *a*, *c* (рис. 2). Если предположение об относительно большей степени конденсации структуры лигнинов для образцов S1 и S4 по сравнению с образцами S2 и S3 было верно, то увеличение выхода метилгваякола по отношению к гваяколу, характерное для обоих образцов лигнина Вильштеттера, должно быть связано с перестройкой в их структуре, вызванной обработкой по Вильштеттеру.

Следующим значительным компонентом продуктов пиролиза образцов S1 – S4 является винилгваякол (22 в табл. 1). Его содержание в образцах S1, S2, S4 составляет около 9 %. В образце S3 содержится меньше винилгваякола (~7 %) по сравнению с остальными образцами.

Содержание катехола (12 в табл. 1) в продуктах пиролиза образцов S1, S2, S3 около 6 %, а в S4 его в 6 раз меньше (~1 %).

Изоэвгенола (30 в табл. 1) в продуктах пиролиза всех образцов содержится приблизительно равное количество (~4 %). Образование изоэвгенола можно связать со структурами *a*, *c*, *f*, *e*. Необходимо отметить, что в продуктах пиролиза присутствует фенол, наличие которого также является признаком наличия малоcondensированных лигнинов [2].

В целом в продуктах пиролиза образцов S1–S4 значительную долю представляют гваякол и его производные (9–11, 20, 22, 24–27, 30). Их общее содержание в образцах S1–S4 составляет в среднем 60,0 % (S1 – 50,8 %, S2 – 68,2 %, S3 – 66,1 %, S4 – 58,8 %); содержание катехола и его производных (18, 19) – 9,0 %.

Преимущественное образование метилгваякола и изоэвгенола указывает на то, что исследуемые образцы принадлежат к хвойным лигнинам, фенолпропановые единицы которых построены главным образом из гваяцильных структурных единиц.

С большой вероятностью образование низкомолекулярных продуктов связано с расщеплением α -, β - (гваякол, этилгваякол) и γ - (винилгваякол, этилгваякол) углеродных связей, наличие изоэвгенола и эвгенола – с присутствием в структуре лигнина пинорезинольных и дегидрокумарановых структур.

Наши исследования указывают на возможность присутствия в гидролизном лигнине углеводных комплексов, прочно связанных с лигнином. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в ходе обработки гидролизованного лигнина сверхконцентрированной соляной кислотой (обработка по Вильштеттеру) происходит значительное уменьшение содержания углеводных компонентов. Однако присутствие фурфурола в продуктах пиролиза лигнина Вильштеттера (S4) указывает на наличие остаточных углеводов в образце. Данный вывод подтвержден анализом и химическими методами. При этом вопрос о наличии химических связей между лигнином и некоторой частью углеводных компонентов остается открытым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оболенская, А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учеб. для вузов / А.В. Оболенская, В.И. Азаров, А.В. Буров. – СПбГЛТА, 1999. – С. 386–387, 405.
2. *Пономарев, Д.А.* Аналитический пиролиз лигнина и углеводов [Текст] / Д.А. Пономарев, С. Шергина // Химия древесины. — 1990. – Вып. 3. – С. 3–11.
3. *Angelis, F.* Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins [Text] / F. Angelis, S. Reale, A. Tukio, N. Spreti // Mass Spectrometry Reviews. – 2004. – N 23. – P. 87–126.
4. *Faix, O.* Thermal degradation products of wood [Text] / O. Faix, D. Meier, I. Formann // Holz als Roh- und Werkstoff. – 1990. – N 48. – P. 281–285.
5. *Krutov, S.* Investigation of technical hydrolysis lignin and Products of its alkaline treatment [Text] / S. Krutov, I. Gribkov, E. Windeisen, G. Wegener // EWLP. – 2006, N 9.

СПБГЛТА

Университет Або академии
(Финляндия)
Компания «Солагран» (Австралия)

Поступила 08.05.07

S.M. Krutov I.V. Gribkov, M.Ya. Zarubin, A.V. Pranovich, V.S. Sultanov
Saint-Petersburg Forest-Technical Academy
University Abo Academy, Finland

Investigation of Hydrolysis Lignins by Method of Pyrolysis Chromato-mass-spectrometry

It is established by method of pyrolysis chromato-mass-spectrometry that chemical composition of pyrolysis products of technical hydrolysis lignins and lignins of Wilschetter are similar in many aspects. It is shown that the main components formed under pyrolysis of industrial lignins are guaiacol, methyl guaiacol, ethyl guaiacol, vinyl guaiacol and iso-eugenol.

Keywords: hydrolysis lignin, pyrolysis chromato-mass-spectrometry, chemical composition of pyrolysis products.
