

ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНЛИГНИНА ИЗ ГИДРОТРОПНОГО ЛИГНИНА

С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович, Д.А. Пархоменко

*Проведена деполимеризация гидротропного лигнина, полученного из лигноцеллюлозного материала (*Miscanthus sinensis-Andersson*), заключающаяся в обработке исходного сырья горячей водой при температуре кипения и атмосферном давлении. Процесс гидролиза заканчивается образованием двух модифицированных видов лигнина, отличающихся между собой растворимостью в органических растворителях. Образец, полученный экстракцией ацетоном, в своей структуре содержит карбонильную (кетто) группу. Кетолигнин по физико-химическим свойствам относится к термопластичным полимерам с температурой размягчения 84–95 °С.*

Ключевые слова: гидротропный лигнин, ацетонлигнин, деполимеризация, гидротермообработка, organosolve.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день перспективным видом возобновляемого растительного сырья для получения целлюлозы рассматривается энергетическая культура – мискантус [1-3].

Одним из актуальных вопросов при получении целлюлозы является проблема переработки лигнина в полезные продукты. В этом аспекте лигнин рассматривается как ингредиент композиционных материалов, например, в роли экологического связующего в древесностружечных плитах [4].

Представляет интерес проведение исследований термического гидролиза с индивидуальным образцом лигнина, который бы не содержал примеси целлюлозы, гемицеллюлозы, жирных эфиров и кислот, и был бы близким по своим свойствам к нативному. В качестве такого объекта исследований был выбран образец гидротропного лигнина, полученного по методу, описанному в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры образцов лигнина в КВг записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 400 МГц (ЯМР ¹H) и 100 МГц (ЯМР ¹³C), растворитель – ДМСО-d₆. Число сканов (ЯМР ¹³C) – 15000.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Flash EATM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Термоаналитические исследования проводили в условиях программируемого линейного нагрева на дифференциально-сканирующем калориметре DSC822e/400, и модуле

термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851e/LF/1600 фирмы «METTLER TOLEDO» в поли-термическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева 10 °С/мин).

Исследования гель-проникающей хроматографией проводили на жидкостном хроматографе Agilent LC 1200 с колонкой PLgel MIXED C (размер частиц 5 мкм, диапазон масс: 2·10²-2·10⁶ г/моль) при 25 °С. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран. Хроматограммы записаны с использованием рефрактометрического детектора. Калибровка была сделана с использованием узких стандартов полистирола. Приготовление образцов: 1 мг лигнина растворяли в 1 мл тетрагидрофурана и оставляли раствор на 3 часа при 25 °С для лучшего растворения полимера.

Метоксильные группы анализировали двумя методами. Первый метод применяли согласно методике [5].

Второй метод осуществляли по методике [6], с непосредственным получением НJ в реакционной смеси: в круглодонную колбу вместимостью 50 мл помещали 50 мг исследуемого вещества, 1 г иодида калия, 2 мл ортофосфорной кислоты, закрывали обратным холодильником и выдерживали на глицериновой бане (150 °С) в течение 15 мин. После охлаждения колбы с продуктами реакции до комнатной температуры через обратный холодильник вносили 10 мл дистиллированной воды, 10 мл четыреххлористого углерода (пипеткой Мора). Затем колбу с обратным холодильником энергично встряхивали в течение 10 мин для экстракции иодистого метила. После отстаивания содержимого колбы пипеткой отбирали нижний органический слой, переносили

в делительную воронку с раствором сульфата натрия. Делительную воронку встряхивали до полного обесцвечивания органического слоя. После отстаивания содержимого делительной воронки органический слой сливали в пробирку с безводным сульфатом натрия и закрывали притертой пробкой.

Условия хроматографирования следующие: хроматограф газовый Кристаллюкс 4000М, детектор – пламенно-ионизационный, колонка – Phenomenex с фазой ZB-1 (100 % диметилполисилоксан), длина 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, газ носитель – азот, температура колонки – 85 °С, температура детектора – 150 °С, температура испарителя – 120 °С, скорость потока газа-носителя – 20 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл.

Объектом исследования являлся гидротропный лигнин (ГЛ), полученный из мискантуса китайского (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson), урожая 2008 г., выращенного на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области [7].

Сырье анализировали по стандартным методикам: м.д. золы – методом озоления в муфельной печи «Nabertherm» [8], м.д. кислотонерастворимого лигнина –сернокислотным методом [8]. Результаты определения приведены в пересчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с).

Получение гидротропного лигнина. Гидротропный лигнин получали по методу [1].

Получение ацетонлигнина (АЛ) из гидротропного лигнина. К 150 мл дистиллированной воды присыпают 14,5 г гидротропного лигнина. Суспензию нагревают с обратным холодильником до кипения и выдерживают 5 мин. По окончании выдержки порошок отфильтровывают и высушивают в течение 24 ч при температуре 25 °С. Измельченный порошок растворяют в ацетоне при 25 °С. Ацетоновый раствор фильтруют и испаряют на роторном испарителе в вакууме. Получают 6,2 г ацетонлигнина. Полученный АЛ представляет собой порошок коричневого цвета с характеристиками указанными в таблице 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В проведенных исследованиях в качестве селективного экстрагента при получении органо-растворимого лигнина использовался ацетон. Это связано с тем, что ацетон не вступает во взаимодействие с лигнином. Исходя из наименования применяемого экстрагента, полученный продукт был назван ацетонлигнином.

Гидротропный лигнин был исследован на

устойчивость к горячей воде при атмосферном давлении.

Гидролиз ГЛ проводили горячей водой при 100 °С в течение 5-90 мин при атмосферном давлении. Было выявлено, что гидротермальная обработка лигнина способствует увеличению растворимости в ацетоне. Наилучшие результаты по извлечению ацетонлигнина из ГЛ получены при кипячении образца в воде в течение 1 ч. Длительное кипячение (до 3 ч) образца ГЛ не способствует увеличению выхода ацетонлигнина.

Таблица 1 – Исчерпывающая растворимость ацетонлигнина в органических растворителях при 25°С

| № | Растворитель | М.д. сухих веществ экстракта, %* | Нерастворимый остаток, %* |
|----|-------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1 | трибутилфосфат | 100 | 0 |
| 2 | диметилсульфоксид | 100 | 0 |
| 3 | диметилформамид | 100 | 0 |
| 4 | уксусная кислота | 100 | 0 |
| 5 | диоксан | 100 | 0 |
| 6 | ацетон | 100 | 0 |
| 7 | метанол | 97 | 3 |
| 8 | этанол | 90 | 10 |
| 9 | хлороформ | 60 | 40 |
| 10 | диэтиловый эфир | 4 | 96 |
| 11 | толуол | 0 | 100 |
| 12 | гексан | 0 | 100 |

Примечание: * – в расчете на массу, взятую для экстракции.

Была исследована экстракция полученного ацетонлигнина различными растворителями. Навеска АЛ подвергалась исчерпывающему растворению при 25 °С в органических растворителях. Была составлена классификационная таблица экстрагируемости АЛ (таблица 1).

Характеристика молекулярно-массового распределения образца ацетонлигнина представлена в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что ацетонлигнин относится к узкодисперсным полимерам (PDI=1,51).

Таблица 2 – Характеристика ММР образца ацетонлигнина

| Образец | Mn*, г/моль | Mw**, г/моль | PDI*** |
|--------------|-------------|--------------|--------|
| Ацетонлигнин | 690 | 1040 | 1.51 |

Примечание: * – среднечисловая молекулярная масса, ** – средневзвешенная молекулярная масса, *** – коэффициент полидисперсности (PDI=Mw/Mn).

Сравнение результатов элементного анализа показывает, что АЛ содержит меньше кислорода (26,06%), чем ГЛ (31,42%) и нерастворимый остаток в ацетоне (НОА) (30,25%) (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты аналитических исследований различных видов лигнинов

| Наименование | Элементный анализ | | | -OCH ₃ , %* | Зольность, %* | М.д. кислото-нерастворимого лигнина, %* | Брутто-формула ФПЕ, М. масса, а.е. (расчет) |
|--------------|-------------------|------|-------|------------------------|---------------|---|--|
| | С, % | Н, % | О, % | | | | |
| ГЛ | 61,00 | 5,50 | 31,42 | 4,48**/ 11,83*** | 2,08 | 88,0 | C _{9,00} H _{9,15} O _{3,31} (OCH ₃) _{3/0,26} (178,4)** |
| | | | | | | | C _{9,00} H _{8,26} O _{3,02} (OCH ₃) _{3/0,73} (187,0)*** |
| АЛ | 67,70 | 6,00 | 26,06 | 2,19**/ 9,24*** | 0,24 | 86,8 | C _{9,00} H _{9,04} O _{2,52} (OCH ₃) _{3/0,11} (160,9)** |
| | | | | | | | C _{9,00} H _{8,27} O _{2,24} (OCH ₃) _{3/0,50} (167,7)*** |
| НОА | 58,10 | 5,40 | 30,25 | 4,48**/ 11,62*** | 6,25 | 97,8 | C _{9,00} H _{9,11} O _{3,34} (OCH ₃) _{3/0,28} (179,3)** |
| | | | | | | | C _{9,00} H _{8,25} O _{3,05} (OCH ₃) _{3/0,75} (188,5)*** |

Примечание: * – в расчете на массу, взятую для опыта, ** – метоксильные группы определены по методу [6], *** – метоксильные группы определены по методу [5].

Известно [9], что для ацетосолв и формосолв, полученных из *Miscanthus x giganteus*, содержание метоксильных групп соответствует C₉H_{8,87}O_{2,19}(OCH₃)_{3/1,01} и C₉H_{7,04}O_{2,64}(OCH₃)_{3/0,65}.

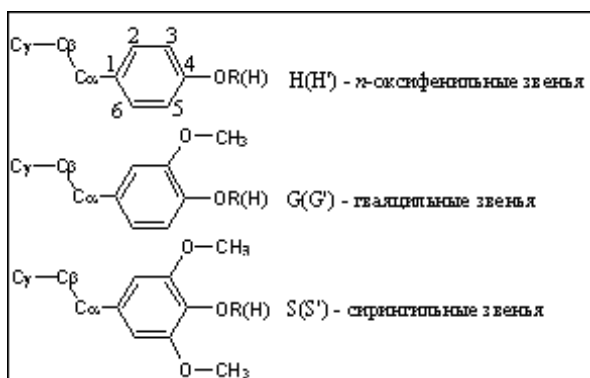


Рисунок 1 – Модельные фенолпропановые единицы (ФПЕ).

Низкое содержание метоксильных групп (0,11 или 0,50) для ацетонлигнина свидетельствует о преимущественном строении ФПЕ H(H') – *p*-оксициклогексильного звена (рисунок 1). В пользу такого предположения в ИК-спектре АЛ отсутствуют полосы колебаний на 1330 см⁻¹ (S), и ароматические плоскостные колебания

на 1126 (S) и 1032 см⁻¹ (G), и внеплоскостные колебания на 916 см⁻¹ (G) (таблица 4). Идентификацию полос ИК-спектра ацетонлигнина проводили в соответствии с литературными данными [10].

В ИК-спектре образца АЛ содержится интенсивный сигнал полосы колебания в области 1702 см⁻¹, характерный для карбонильной группы (таблица 4).

Исследование структуры ацетонлигнина ЯМР-спектроскопией (рисунок 2) показало, что в спектрах ¹³C, в диапазоне 90-54 м.д. отсутствуют сигналы с ХС 92,8 и 85-86 м.д., принадлежащие в лигнине атомам C_β в связях β-O-4 [11].

Сигналы для углеродов в спектре ¹³C на 207 ppm свидетельствуют о содержании карбонильных (кетон) групп, сигнал на 175 ppm – о сложноэфирных группировках и карбоксильных группах, а сигнал на 56 ppm – о метоксильных группах в структуре вещества. Кроме того, спектр ¹³C содержит сигналы, которые можно отнести к следующим фрагментам: метиленовый алифатической цепи (66, 31, 29 ppm), гидроксibenзальдегидный (167, 133, 129, 115 ppm), сингильный (148, 147, 132, 106 ppm), гваяцильный (148, 147, 134, 128, 115, 110 ppm).

Таблица 4 –Данные ИК-спектра ацетонлигнина

| Наименование | [9] *, (cm ⁻¹) | АЛ, (cm ⁻¹) |
|--|-------------------------------|----------------------------|
| C=O валентные колебания в несвязанных кетонах, карбонильных группах и эфирных группах | 1725 | 1702(с.) |
| C=O валентные колебания в связанных альдегидах и карбоновых кислотах | 1695 | – |
| C=O в сопряженных p-замещенных арилзамещенных кетонах | 1636 | – |
| скелетные колебания ароматического кольца | 1600 | 1603 |
| скелетные колебания ароматического кольца | 1505 | 1514 |
| C–H асимметричные деформационные колебания в –CH ₃ и –CH ₂ – | 1460 | 1452 |
| ароматическое скелетное колебание, объединенное с плоскостной деформацией C–H | 1425 | 1427 |
| алифатические C–H в –CH ₃ | 1370 | 1366 |
| кольца конденсированных S и G (замещенных в одном из положений в кольце) | 1330 | – |
| Не идентифицировано | – | 1317 |
| «дыхание» кольца G- звена с полосой C=O | 1268 | 1268 |
| C–C, C–O и C=O полоса | 1226 | 1221 |
| C–O в сложных эфирных группах | 1166 | 1174 |
| ароматический C–H внутрплоскостная деформация, характерная для S звена | 1126 | – |
| Не идентифицировано | – | 1117 |
| C–O деформация во вторичных спиртах и алифатических эфиров | 1086 | – |
| ароматический C–H внутрплоскостная деформация, G > S; C–O деформация в первичных спиртах | 1032 | – |
| Не идентифицировано | – | 1026 |
| C–H внеплоскостное в положении 2, 5, и 6 G звена | 870 | – |
| C–H внеплоскостное в положении 2, и 6 S звена и во всех положениях для H звена | 835 | 835 |
| Не идентифицировано | – | 715 |

Примечание: с. – сильная, * – ИК-спектр сравнения.

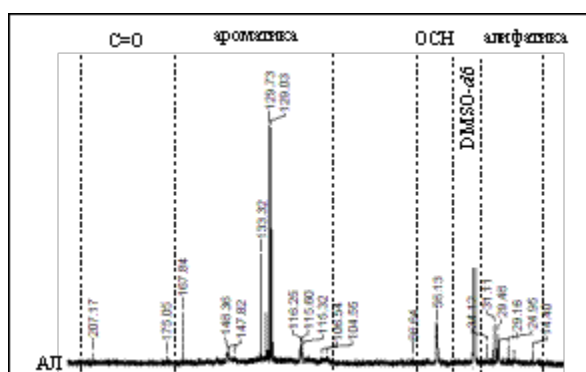


Рисунок 2 – ¹³C NMR-спектр ацетонлигнина.

В протонном спектре ацетонлигнина (рисунок 3) сумма относительной интегральной интенсивности (ОИИ) протонов ароматического кольца (АК) соотносится к сумме ОИИ протонов метоксильных групп, как 1:0,77, что свидетельствует о преобладании структуры Н(Н') – п-оксифенильного звена.

Таким образом, проведенные качественные исследования показывают, что в структуре ацетонлигнина присутствуют все три основных типа фенилпропановых единиц - гваяцильные, сиригильные и гидроксibenзальдегидные. Однако химический анализ на содержание метоксильных групп показывает, что очень низкое содержание их в АЛ – 2,19 % (9,24%) свидетельствует о преимущественном содержании структуры Н(Н') – п-оксифенильного звена.

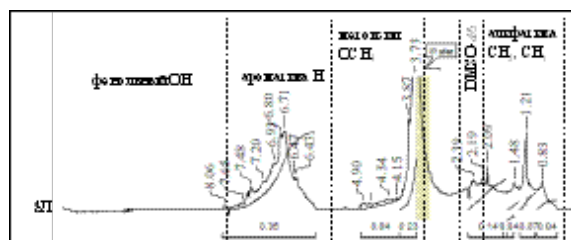


Рисунок 3 – ¹H NMR-спектр ацетонлигнина

Результаты исследований дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа показывают, что ацетонлигнин имеет температуру размягчения в интервале 84-95 °С. Повторный нагрев исследуемого образца показывает воспроизводимость результатов измерений температуры размягчения.

Низкая температура размягчения образцов ацетонлигнина характеризуется как полезное свойство термопластичных веществ. В связи с этим АЛ можно рассматривать как ингредиент композиционных материалов в качестве связующего компонента.

ВЫВОДЫ

Методом гидротермальной деполимеризации гидротропного лигнина, полученного из лигноцеллюлозного материала (*Miscanthus sinensis-Andersson*), удалось получить модифицированную форму лигнина – ацетонлигнин. АЛ растворяется во многих органических растворителях (органосолв), содержит в своей структуре кетонную группу и обладает свойствами термопластичных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // *Химия растительного сырья*. – 2011. – № 1. – С. 25-32.
2. Jones M.B., Walsh M. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. London: Published by James & James (Science Publishers) Ltd. – 2001. – 192 p.
3. Shumny V. K. A new form of *Miscanthus* (Chinese silver grass, *Miscanthus sinensis -Anderson*) as a promising source of cellulosic biomass / V.K. Shumny., S. G.Veprev, N.N. Nechiporenko, T.N. Goryachkovskaya, N.M. Slynko, N.A. Kolchanov, S.E. Peltek // *Advances in Bioscience and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 1. – P.167-170.
4. Функциональный состав и связующие свойства лигнинов, полученных при уксусно-кислотной делигнификации растительного сырья : тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», г. Красноярск, 3–4 декабря 2010 г. – Красноярск : Редакционно-издательский центр СибГТУ, 2010. – С. 456.
5. Болотин Д.Б., Черных А.Г. Методика определения метоксильных групп в лигнинсодержащих препаратах // *Химия древесины*. – 1982. – № 5. – С. 109-110.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – С. 23-28.
7. Шумный В.К. и др. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis -Anders*) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // *Информационный вестник ВОГиС*. – 2010. – Т. 14, № 1 – С. 122-126.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. Villaverde J. J., Li J., Ek M., Ligerio P., Vega A. Native Lignin Structure of *Miscanthus x giganteus* and Its Changes during Acetic and Formic Acid Fractionation// *J. Agric.Food Chem.* – 2009. – № 57. – P. 6262–6270.
10. Wang K., Bauer S., Sun R. C. Structural Transformation of *Miscanthus x giganteus* Lignin Fractionated under Mild Formosolv, Basic Organosolv, and Cellulolytic Enzyme Conditions//*J. Agric.Food Chem.* – 2012. – № 60. – P. 144–152.
11. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

Ильсов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, д.х.н. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия), тел./факс: (3854) 30-59-37, e-mail: iylsow@ipcet.ru.

Черкашин Виктор Александрович, ведущий инженер Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-14-89, e-mail: vikt12009@yandex.ru.

Сакович Геннадий Викторович, Советник РАН, научный руководитель института, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-59-55, факс (3854) 30-30-43, e-mail: admin@ipcet.ru.

Пархоменко Д.А., лаборант Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а (Россия), тел.: 89039304014.