



УДК 541.183+541.124+541.126

© 2010

А. А. Николайчук

Состав, структура и сорбционные свойства лигноцеллюлозных комплексов растительных материалов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

Методом ЯМР ^{13}C -спектроскопії досліджено склад й структуру вихідних і модифікованих лігноцелюлозних матеріалів, а також їх сорбційні властивості. Встановлено залежність сорбційних властивостей лігноцелюлозних композитів відносно важких металів від змін у функціональному складі й структурі цих композитів, спричинених їх перетворенням й видаленням геміцелюлози при кислотно-лужному модифікуванні.

При разделении или очистке растительного сырья без интенсивного химического воздействия невозможно получить образцы целлюлозы, несодержащие некоторого количества лигнина, или препараты лигнина, свободные от целлюлозы [1]. Между тем разделение растительных тканей на отдельные высокомолекулярные составляющие не является необходимым условием для производства на их основе полезных материалов. Продукты, получаемые из отходов растительной биомассы (даже без предварительного разделения на составляющие компоненты), могут иметь новые, существенно отличительные от составных частей, свойства. Кроме того, использование всей биомассы в едином производственном процессе несомненно является технологически рациональным и экономически выгодным.

Объектами исследования служили лигноцеллюлозные комплексы растительного сырья разных видов (скорлупа лесного ореха, кукурузные кочерыжки, какавелла) и материалы, получаемые при их кислотно-щелочном модифицировании, согласно методу, описанному в патенте [2]; для сравнения был избран лигнинсодержащий медицинский препарат “Полифепан” [3] — наиболее близкий аналог исследуемых материалов.

Для установления компонентного состава лигноцеллюлозных комплексов были получены и проанализированы твердотельные спектры ЯМР CP MAS ^{13}C (радиоспектрометр “AVANCE 400” фирмы “Bruker”) исходных и модифицированных порошкообразных образцов изучаемых материалов. Спектры регистрировались в импульсном режиме накопле-

ния с рабочей частотой 100,3 МГц и кросс-поляризацией на частоте 400,13 МГц (H^1); интервал между импульсами составлял 4 с. Скорость вращения образцов под магическим углом — 12 кГц. Величины химических сдвигов (ХС) сигналов от атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C определялись относительно стандарта ТМС ($\delta = 0$ м. д.).

Известно [4], что сигналы различных углеродных атомов как в природных, так и в биосинтетических полимерах, за небольшим исключением, не перекрываются и поэтому являются характеристичными, что позволяет идентифицировать отдельные типы структурных единиц в таких материалах. В спектрах ЯМР ^{13}C природных и биосинтетических лигнинов в лигноцеллюлозном комплексе выделяют четыре основных диапазона ХС [4, 5]:

5–45 м. д. — сигналы алифатических атомов С, не связанных с атомами О, в СН-, СН₂-, СН₃-группах;

55–90 м. д. — сигналы алифатических атомов С, связанных с атомом О;

100–160 м. д. — сигналы атомов С в sp^2 -гибридизации [6], которые входят в состав ароматических и олефиновых структур;

160–180 м. д. — интенсивные сигналы γ -углеродных атомов, которые входят в сложноэфирные и ди- γ -лактонные группировки, а также в карбоксильные группы.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C (рис. 1, а–в) показывает, что исходные и модифицированные образцы скорлупы лесного ореха, кукурузных кочерыжек и какавеллы содержат сигналы с такими ХС: 20–40 м. д. от СН₃- и СН₂-групп гемицеллюлозы; 60 м. д. от метоксильных групп лигнина; 65 м. д. от углеродных атомов С-6; 70–75 м. д. от атомов С-2,3,5 целлюлозы; 80–90 м. д. от атомов С-4 целлюлозы; 120–160 м. д. от ароматических углеродных атомов лигнина; 175 м. д. от карбоксильных углеродных атомов гемицеллюлозы.

Спектры ЯМР CP MAS ^{13}C модифицированных образцов отличаются от предшествующих спектров существенным уменьшением интенсивности сигналов СН₃- и СН₂-групп гемицеллюлозы (20–40 м. д.), а также алкильных (30–33 м. д.) и карбоксильных (170–175 м. д.) групп гемицеллюлозы.

Из рис. 1 также видно, что сигналы групп гемицеллюлозы исчезают, а интенсивность других линий (групп целлюлозы и лигнина) увеличивается, что свидетельствует об изменении строения лигноцеллюлозного каркаса после его модифицирования.

Исследованные образцы отличаются от медицинского препарата “Полифепан” (см. рис. 1, г) интенсивностью сигналов в областях 60 и 120–160 м. д, что указывает на более высокое содержание лигнина в препарате, чем в исследуемых комплексах. Это закономерно, поскольку данный продукт получают из более богатого лигнином растительного сырья.

Сопоставляя спектры ЯМР CP MAS ^{13}C исследуемых образцов с литературными данными [5], можно отнести наблюдаемый ряд сигналов в области 5–45 м. д. к атомам углерода в СН-, СН₂-, СН₃-группах, не связанных с атомами кислорода, боковых алифатических цепочек ароматического кольца лигнина, причем общее количество и положение сигналов в спектрах всех образцов совпадают. В спектрах изучаемых лигноцеллюлозных комплексов присутствуют сигналы с ХС 53,5 и 53,8 м. д., свидетельствующие о наличии в макромолекулах кумарановых и пинорезинольных фрагментов. В лигноцеллюлозных материалах также есть два четких резонансных сигнала ОСН₃-групп: $\delta = 55,7$ м. д. и $\delta = 55,9$ м. д. Известно [1], что сигнал с ХС 55,6 м. д. обусловлен метоксильной группой в *орто*-положении, а сигнал 56,0 м. д. — наличием атомов углерода метоксильных групп сирингильного кольца.

Как уже отмечалось, область спектра 100–160 м. д. содержит резонансные сигналы атомов С в sp^2 -гибридизации валентных электронов [6], которые входят в состав ароматических и олефиновых структур. В этой области условно выделяют четыре интервала [1]:

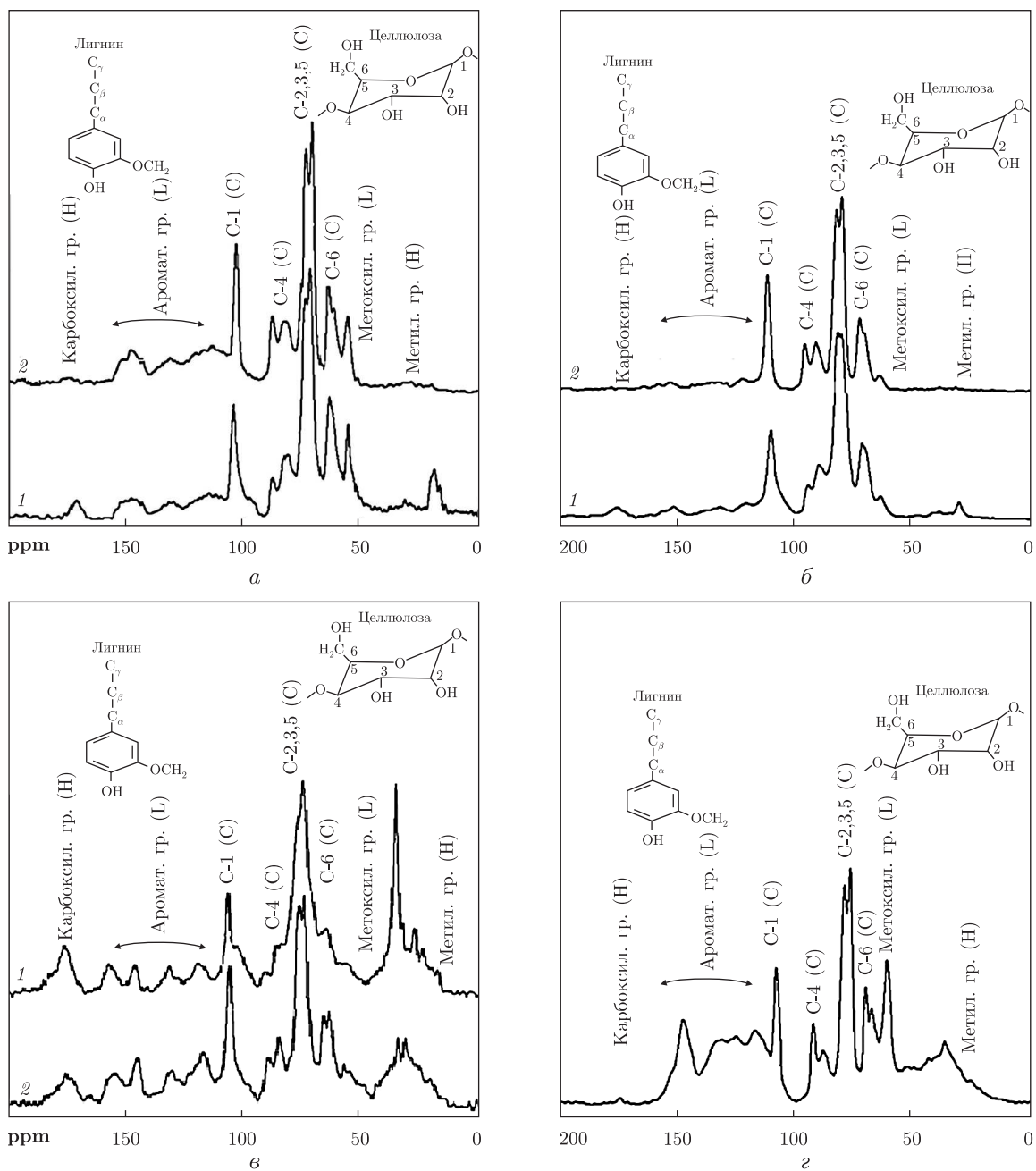


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C образцов скорлупы лесного ореха (а), кукурузных кочерыжек (б), какавеллы (в), препарата “Полифепан” (г):
 1 — исходные, 2 — модифицированные

100–117 м. д., где регистрируются сигналы третичных атомов углерода, содержащие атомы С в *орто*-положении с кислородной функцией (С-2 и С-5 в неконденсированных фрагментах);

117–125 м. д., где наблюдаются сигналы С-Н_{Ar} (С-2/С-5 — структуры, замещенные в положении С-1 ароматического кольца);

125–142 м. д. — в этой области сигналы дают ароматические четвертичные углеродные атомы, главным образом С-1 и С-5;

142–160 м. д. — область, в которой регистрируются сигналы, обусловленные наличием этерифицированных атомов С ароматического кольца.

В нашем случае на спектрах ЯМР СР MAS ^{13}C наблюдаются сигналы атомов углерода (С-2/С-6) в диапазоне ХС 103–107 м. д., которые обусловлены наличием сиригильных ароматических колец, что является основным отличием спектров ЯМР ^{13}C лигнинов исследуемых образцов гваяцилсиригильного типа от спектров лигнинов хвойных пород [1].

Сигналы, которые проявляются в полученных образцах с ХС 102–104 м. д, соответствуют незамещенным атомам углерода С-2 и С-6 в сиригильных фрагментах препаратов, ХС в диапазоне 150–160 м. д. — с С-3/С-5-атомами, связанными с метоксильными группами. Сигнал при $\delta = 119$ м. д. указывает на наличие гваяцильных фрагментов (С-6). Пики со значениями δ 131,4–131,5 м. д. (С-2-, С-6-атомы в Н-единицах) характерны для *n*-кумаровых структур [1, 5].

В интервале 160–180 м. д. расположены пики γ -углеродных атомов, которые входят в сложнэфирные и ди- γ -лактонные группировки, а также в карбоксильные группы. Поскольку в этом диапазоне отсутствуют сигналы других углеродных атомов, то появляется принципиальная возможность надежного определения структурных фрагментов различных типов с карбоксильным углеродом, и сигналы с $\delta > 170$ м. д. подтверждают наличие в препаратах именно таких групп. Группа из трех близко расположенных сигналов в области ХС 171,0–173,2 м. д. охарактеризована, возможно, наличием карбоксильных углеродных атомов в 3-алкил-арил-эфирных структурных элементах [4].

Итак, результаты анализа ЯМР СР MAS ^{13}C -спектров по ХС резонансных сигналов (табл. 1) свидетельствуют, что макромолекулы лигнинов, которые входят в состав лигноцеллюлозных комплексов изучаемых образцов, построены из структурных единиц гваяцильных, сиригильных и *n*-кумаровых типов.

Исследования селективности и сорбционной емкости выбранных материалов были выполнены в статических условиях с использованием растворов солей тяжелых металлов (Pb, Cd, Ni, Cu, Sr) с разной концентрацией (5–100 мг/л) ионов металла. Начальная и равновесная концентрации металлов в растворах определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “КАСС-120.1” (Selma, Украина).

Таким образом, установлена зависимость сорбционных свойств от функционального состава и строения растительных многокомпонентных композиционных материалов. Обнаружено, что целлюлоза и лигнин, связанные в биополимерные комплексы, в необработанном виде проявляют слабую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов, тогда как модифицированные лигноцеллюлозные материалы обладают повышенными поглотительными характеристиками.

В качестве примера на рис. 2 приведены диаграммы эффективности извлечения ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов солей Cu, Pb, Sr, Ni, Cd (при исходной концентрации металлов в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Из рисунка видно, что модифицированные сорбенты на основе растительных отходов имеют высокие показатели извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Сорбционные свойства исходного растительного сырья по отношению к ионам тяжелых металлов не намного отличаются от свойств препарата “Полифепан”; полученные модифицированные материалы в целом проявляют более высокие сорбционные свойства. Сопоставление модифицированных и исходных образцов показывает, что степень извлечения металлов из растворов возрастает более чем в 2 раза.

Таблица 1. Химические сдвиги резонансных сигналов ЯМР ^{13}C -спектров лигноцеллюлозных комплексов растительного сырья, м. д.

Группа	Образец						“Полифепан”
	какавелла		лесной орех		кукурузные кочерыжки		
	исходная	модифици- рованная	исходный	модифици- рованный	исходные	модифици- рованные	
-CH ₃	21,2; 24,8	14,6; 19,0; 24,0	21,4	29,0	24,5	24,5	18; 23
-CH ₂	33,2	30,0; 33,0; 36,0	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0; 37,0; 45,0
C _β в β-5 и (β-β)	54,0	54,0	53,8	53,8	53,5	53,5	53,8
Ag-OCH ₃ в G и S кольцах	56,5	56,0	56,2	56,0	55,9	55,9	55,7
C _γ (β-5) и (β-O-4) в G кольце	62,2	62,0; 64,0	63,8	63; 65	66,3; 67,9	66,0; 68,0	62,0; 65,0
C _α (β-O-4) в G и S кольцах	72,4	72,0; 74,0	72,3	72,0; 74,0	76,0; 78,0	76,0; 78,0	72,0; 74,0
C _β	82,0	Не обн.	88,6	83,0; 88,0	87,0	87,0	84,0; 88,0
C _{алиф.} -3	Не обн.	То же	97,2	Не обн.	91,0	92,0	Не обн.
C-2 и C-6 в S кольце и S-единицах	100,2; 104,9	100,9; 104,9	104,7	104,0	108,4	108,0	105,0
C-2 в G кольце	116,5	119,0	115,7	118,0	119,7	119,0	114,0
C-1 в H-единицах	Не обн.	Не обн.	Не обн.	122,0	Не обн.	Не обн.	123,0
C _α и C _β в кониферил- альдегидных структурах и/или C-2 и C-6 H	129,7	То же	То же	Не обн.	То же	То же	130,9
C-2 и C-6 в H кольце и H-единицах	Не обн.	131,0	131,5	132,9	131,0	131,0	Не обн.
C-4 в S кольце и S-единицах	То же	Не обн.	Не обн.	Не обн.	137,0	Не обн.	То же
C-4 в G _n кольце	144,0	144,4	То же	144,0	Не обн.	То же	146,0
C-3 в G _n кольце	Не обн.	Не обн.	”	Не обн.	147,0	”	Не обн.
C-3 в G _э кольце	То же	То же	149,7	То же	Не обн.	”	То же
C-3 и C-5 в S _э кольце	155,4	154,5	Не обн.	152,0	151,6; 156,0	151,0	151,0
C=O (COOR в β-O-4)	Не обн.	Не обн.	171,8	171,0	Не обн.	Не обн.	Не обн.
C=O (COOH в β-O-4)	173,9	172,0	Не обн.	Не обн.	То же	То же	То же
C=O (COOH в β-5)	Не обн.	174,0	То же	То же	”	”	”

Примечание. Нижний индекс: н — неэтерифицированный; э — этерифицированный.

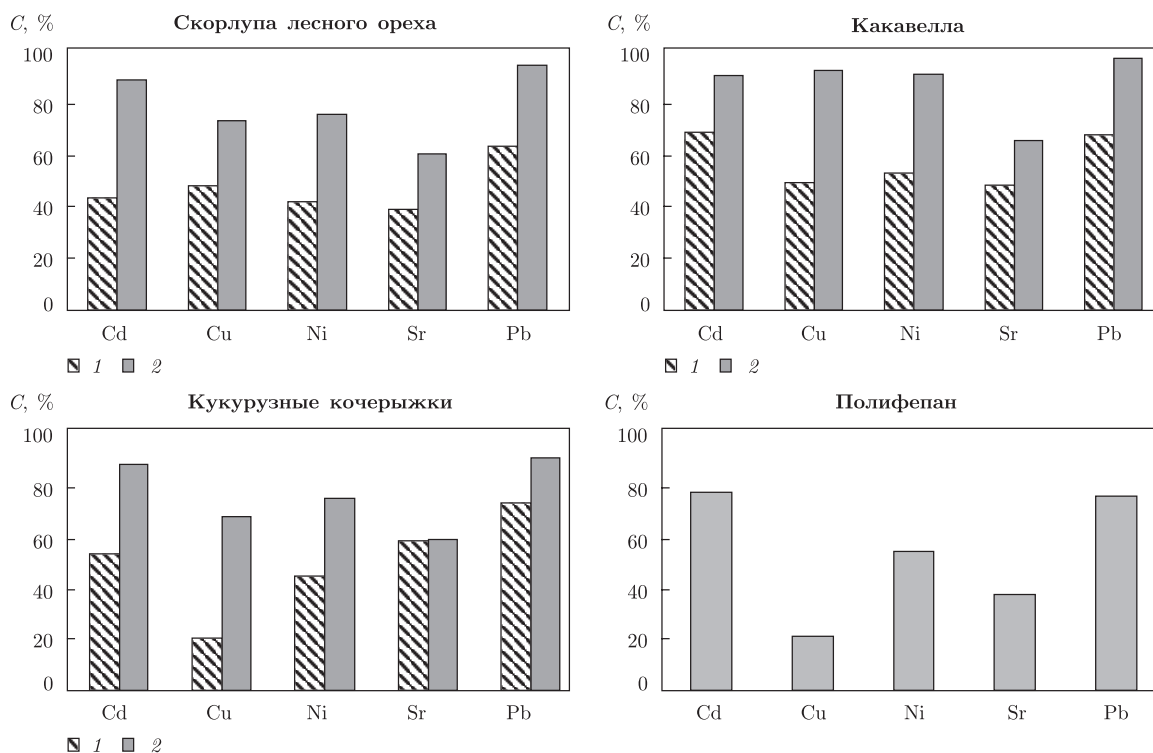


Рис. 2. Диаграммы поглощения тяжелых металлов из растворов растительными сорбентами. Образцы: 1 — исходные; 2 — модифицированные

Очевидно, что медицинский препарат значительно уступает исследованным материалам по величине извлечения таких металлов, как Cu, Ni, Sr.

Из соотношения содержания групп лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз (по интенсивности пиков этих групп) построен ряд зависимости сорбционных свойств от состава материала: например, по ионам Cu сорбционная способность возрастает в ряду: кукурузные кочерыжки < скорлупа лесного ореха < какавелла.

Сопоставление результатов по сорбции тяжелых металлов с данными ЯМР ^{13}C спектроскопии (с учетом структурно-сорбционных характеристик полученных материалов [7]), показывает, что их сорбционные свойства определяются не только объемом сорбционных пор, но также существенно зависят от состава лигноцеллюлозных комплексов, связей между его компонентами и химической природы металлов.

Таким образом, было установлено, что кислотно-щелочное модифицирование природного сырья позволяет удалять гемицеллюлозу из растительного сырья разного происхождения и получать новые сорбционные материалы с большей доступностью функциональных групп к ионам тяжелых металлов. С учетом того, что новые материалы проявляют различную селективность по отношению к тестируемым ионам тяжелых металлов, их можно использовать как комбинированные сорбенты для глубокого извлечения тяжелых металлов из промышленных растворов и сточных вод.

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику Центра коллективного пользования научным оборудованием "ЯМР-спектроскопия" Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины канд. хим. наук В. В. Трачевскому за снятие спектров ЯМР CP MAS ^{13}C исследуемых образцов и старшему научному сотруднику Института химии поверхности

и.м. А. А. Чуйко НАН Украины канд. физ.-мат наук В. С. Куцю за помощь в интерпретации ЯМР CP MAS ¹³C-спектров изученных материалов.

1. Карманов А. П., Кочева Л. С. Целлюлоза и лигнин – свойства и применение. – Сыктывкар: Коми науч. центр УрО РАН, 2006. – 248 с.
2. Пат. Україна 76835. Спосіб одержання лігнінвмісного ентеросорбенту (варіанти) / В. О. Денисович, А. А. Ніколайчук, Л. А. Купчик, М. Т. Картель. – Опубл. 15.09.2006; Бюл. № 9.
3. Фармакопейная статья 42–2793–91 / Минздрав. РФ; № 80/1211/3; <http://www.inchemistry.irk.ru/medicine/polypher.htm>.
4. Карманов А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. – Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 2004. – 269 с.
5. Кочева Л. С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Архангельск, 2008. – 43 с.
6. Каницкая Л. В., Калабин А. П. Количественная спектроскопия ЯМР ¹H ¹³C лигнина // Химия древесины. – 1989. – № 6. – С. 17–23.
7. Николайчук А. А., Картель Н. Т., Купчик Л. А., Денисович В. А. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2006. – 7, вып. 3. – С. 489–498.

*Институт химии поверхности
и.м. А. А. Чуйко НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 11.09.2009

A. A. Nikolaichuk

Composition, structure, and sorption properties of lignocellulose complexes of plant materials

By the NMR ¹³C method, the composition and the structure of initial and modified lignocelluloses materials are investigated. Sorption properties of lignocellulose composites that depend on changes of their composition and the functional structure in relation to heavy metals are studied.