

## اسیدولیز لیگنین کرافت پهن برگان در حضور نوکلئوفیل‌ها

سید احمد میرشکرائی<sup>(۱)</sup> یا ورنور محمدی زیبا<sup>(۲)</sup>

### چکیده

تجزیه لیگنین صنعتی به فرآورده‌های غیر پلیمری، بویژه فنول‌ها، همواره مورد توجه بوده است. بر سر راه انجام این تجزیه دو مانع عمده وجود دارد: ساختار ماکرومولکولی لیگنین و وجود گروه‌های غیر فنولی در واحدهای ساختاری فنیل پروپانی لیگنین. این ویژگی‌ها، واکنش پذیری لیگنین را کم می‌کند و گسست پیوندهای  $\beta$ -آریلوکسی و تشکیل فنولها را دشوار می‌سازد. در این تحقیق، با انجام واکنشهای اسیدولیز در حضور نوکلئوفیل‌های قوی و مناسبی همچون فنول‌ها و تیواتانول، فرآورده‌های روغنی شکلی از لیگنین کرافت پهن‌برگان به دست آمد که مطالعات اسپکتروسکوپی، بویژه GC-MS، نشان می‌دهد این روغن‌ها عمدتاً مخلوطی از فنول‌ها هستند.

**واژه‌های کلیدی:** اسیدولیز، نوکلئوفیل، لیگنین کرافت، تیواتانول، پارا-کرزول، متا-کرزول،

دیوکسان، اسیداستیک

## مقدمه

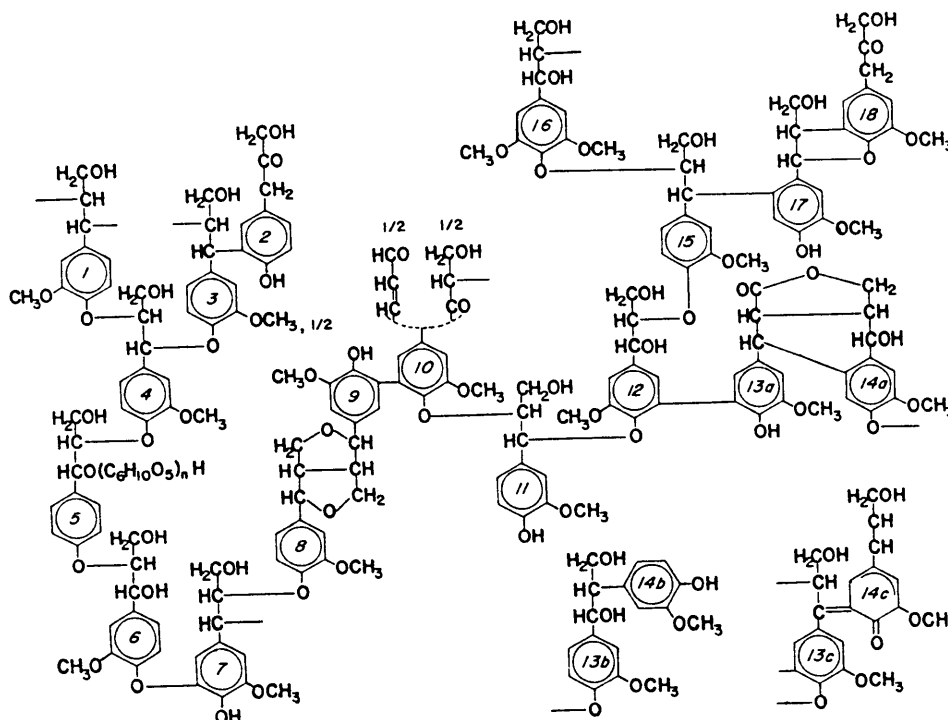
موقعیت بنزلی ساختارهای فنیل پروپانی لیگنین از طریق حمله‌های نوکلئوفیلی به کربوکاتیون بنزیل، و به دنبال آن حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی این گروه‌ها به کربن در موقعیت  $\beta$  - آریلوکسی در ساختار فنیل پروپانی، گسست پیوند مهم  $\beta$  - آریلوکسی و به دنبال آن، آزاد شدن فنول‌های مختلف از این موقعیت، موضوع امکان تبدیل لیگنین به فنول‌های مفید و کمیاب مورد بررسی قرار گیرد.

قبلاً در دو طرح تحقیقاتی، درستی این نظریه با استفاده از ترکیبات مدل لیگنین مناسب با موفقیت به اثبات رسیده بود (۴). (۵).

از اینرو، اجرای این بررسی در مورد لیگنین (در تحقیق حاضر، لیگنین کرافت تهیه شده از مایع سیاه کارخانه چوب و کاغذ ایران، چوکا) و قابلیت کاربرد این بینش در مورد لیگنین ماکرومولکولی (شکل ۱)، ضروری به نظر می‌رسید. آزمایش‌های متعددی که بر این اساس انجام شد، نشان داد که در شرایط مناسب، نوکلئوفیل‌ها (هسته دوستها) می‌توانند تا حدود متفاوتی، لیگنین را به روغن‌های غیرپلیمری تبدیل کنند. این روغن‌ها، عمدتاً مخلوطی از فنول‌ها هستند.

از دیرباز تجزیه لیگنین (اعم از صنعتی و آزمایشگاهی) به سه منظور مورد توجه بوده است. شناسایی و تعیین ساختار نسبتاً پیچیده و متغیر انواع لیگنین‌ها از طریق شناسایی مولکول‌ها و اجزاء حاصل از تجزیه (۹)، مطالعه مکانیسم‌های لیگنین زدایی از چوب در جریان تولید خمیر کاغذ به روش‌های شیمیایی (۷)، و دستیابی به ترکیبات مفید بویژه انواع فنول‌های ارزشمند و کمیاب از ماده فراوان و تقریباً زایدی همچون لیگنین‌های صنعتی و استفاده از این فنول‌ها در صنایع مختلف بویژه در تولید چسب‌های فنول فرمالدهید (۳).

در مورد شناسایی ساختار شیمیایی و ماکرومولکولی لیگنین و بررسی مکانیسم‌های مختلف لیگنین زدایی در فرآیندهای شیمیایی کاغذسازی، مطالعات نسبتاً زیادی انجام شده و مقالات و کتاب‌های متعددی به چاپ رسیده است (۲، ۶، ۸، ۱۰). اما در زمینه تجزیه ساختار ماکرومولکولی لیگنین به منظور تهیه فنول‌های سبک مفید و کمیاب، شمار تحقیقات انجام شده و مقالات منتشر شده معدود است (۱۰، ۱۱). به همین دلیل، در این تحقیق تلاش شد با قراردادن گروه‌های مناسب در



شکل ۱: پلیمر لیگنین طبق پیشنهاد فرودنبرگ (۳)

## مواد و روشها

در آزمایش‌های اسیدولیز لیگنین، روش‌های کلی زیر مورد استفاده واقع شدند:

الف) در هر آزمایش ۲ گرم لیگنین کرافت چوکا (عاری از رطوبت) مصرف شد.

ب) در هر آزمایش اسیدولیز، از دو اسید- اسیداستیک گلاسیال یا  $AlCl_3$  انیدر (اسیدلویس)- استفاده شد.

ج) از ترکیبات زیر به عنوان نوکلئوفیل (هسته دوست) استفاده شد: اتانول، تیواتانول، فنول، پارا-کرزول، متا-کرزول.

د) از حلال‌های انیدر (بدون آب) زیر به عنوان محیط واکنش استفاده شد: اتیل استات، کلروفرم و دیوکسان (برای خشک کردن حلال‌ها و خشک نگهداشتن محیط واکنش از  $CaCl_2$  انیدر استفاده شد).

ه) هر مخلوط واکنش در شرایط فقدان رطوبت به مدت ۲ ساعت رفلکس شد. پس از رفلکس و رقیق کردن مخلوط با آب، لیگنین واکنش نکرده با صاف کردن جدا شده پس از شستشو و خشک کردن توزین شد.

و) محلول زیر صافی با pH اسیدی، با استفاده از یک حلال مناسب (عمدتاً دی اتیل اتر) استخراج شد. با تبخیر حلال استخراج کننده، معمولاً جزء روغنی زرد رنگی برجای ماند که به دقت خشک و توزین شد.

ز) جزء روغنی حاصل با استفاده از ستون کروماتوگرافی

محتوی سیلیکاژل و یک مخلوط مایع شوینده مناسب (دی اتیل اتر و کلروفرم به نسبت حجمی ۵۰٪ - ۵۰٪) کروماتوگرافی و تخلیص شد به نحوی که روغن زرد رنگ حاصل عاری از ناخالصی‌هایی از قبیل نوکلئوفیل مورد استفاده، حلال و مواد قیری و نامطلوب گردد. در جدول‌های ۱ تا ۵، وزن این روغن و درصد‌های تبدیل گزارش شده است. درصد‌های تبدیل، نسبت به وزن نمونه لیگنین کرافت اولیه (۲ گرم) محاسبه گردیده است.

ح) از لیگنین و نمونه‌های روغنی، طیف‌های زیرقرمز (IR) و از چند نمونه مطلوب و منتخب، طیف‌های GC-MS گرفته شد. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده عبارتند از:

Shimadzo 470 :IR

Hewlett Packard HP 6890 :GC

Hewlett Pakard HP 5913 :MS

## نتایج

نتایج همه آزمایش‌های انجام شده در جدول‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گردآوری شده است (در این جدول‌ها، اسید استیک گلاسیال با علامت GA و آلومینیوم کلرید با علامت AC مشخص شده است). همچنین در شکل ۲ تغییرات وزن روغن حاصل و وزن لیگنین باقیمانده در شرایط مختلف و صرفاً در مورد بهترین مایع محیط واکنش (دیوکسان) نسبت به نوکلئوفیل به کار رفته نشان داده شده است.

جدول ۱- نوکلئوفیل مورد استفاده: اتانول

محیط واکنش	اسیدمورد استفاده	لیگنین باقیمانده (گرم)	روغن حاصل (گرم)	درصدتبدیل به روغن
اتیل استات	GA	۱/۶۷	۰/۱۰	۵
	AC	۱/۶۸	۰/۱۰	۵
کلروفرم	GA	۱/۷۳	۰/۰۶	۳
	AC	۱/۷۶	-	-
دیوکسان	GA	۱/۵۰	۰/۲۴	۱۲
	AC	۱/۶۲	۰/۱۵	۷/۵

جدول ۲- نوکلئوفیل مورد استفاده: تیواتانول

محیط واکنش	اسید مورد استفاده	لیکنین باقیمانده (گرم)	روغن حاصل (گرم)	درصد تبدیل به روغن
اتیل استات	GA	۱/۳۲	۰/۴۵	۲۲/۵
	AC	۱/۴۰	۰/۳۲	۱۶
کلروفرم	GA	۱/۴۵	۰/۱۰	۵
	AC	۱/۵۵	۰/۰۹	۴/۵
دیوکسان	GA	۰/۹۷	۰/۷۳	۳۶/۵
	AC	۱/۳۸	۰/۴۵	۲۲/۵

جدول ۳- نوکلئوفیل مورد استفاده: فنول

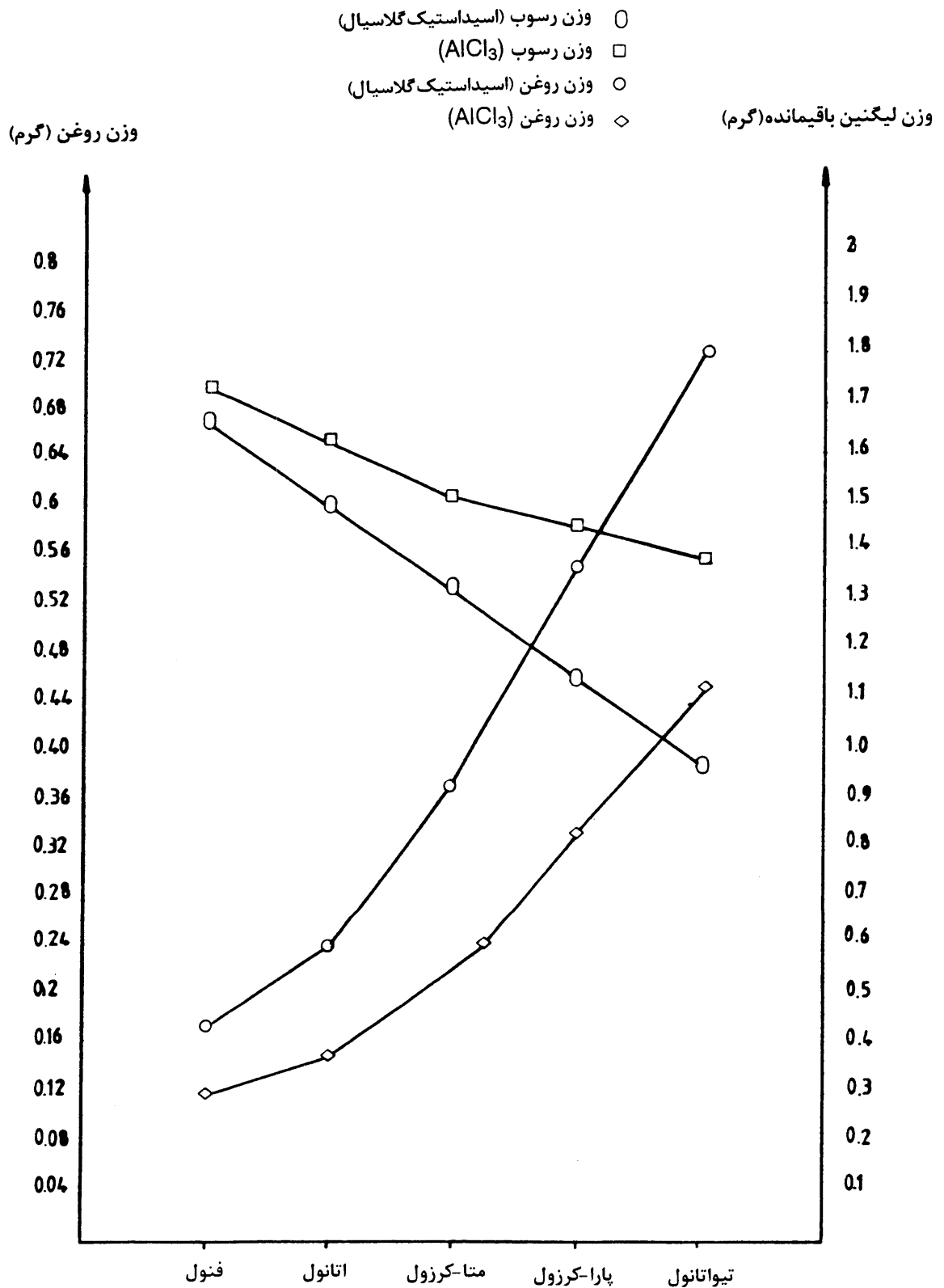
محیط واکنش	اسید مورد استفاده	لیکنین باقیمانده (گرم)	روغن حاصل (گرم)	درصد تبدیل به روغن
اتیل استات	GA	۱/۷۲	۰/۰۹	۴/۵
	AC	۱/۷۵	۰/۰۷	۳/۵
کلروفرم	GA	۱/۸۰	—	—
	AC	۱/۸۶	—	—
دیوکسان	GA	۱/۶۷	۰/۱۷	۸/۵
	AC	۱/۷۳	۰/۱۲	۶

جدول ۴- نوکلئوفیل مورد استفاده: پارا-کرزول

محیط واکنش	اسید مورد استفاده	لیکنین باقیمانده (گرم)	روغن حاصل (گرم)	درصد تبدیل به روغن
اتیل استات	GA	۱/۴۵	۰/۳۵	۱۷/۵
	AC	۱/۵۰	۰/۲۰	۱۰
کلروفرم	GA	۱/۶۵	۰/۰۷	۳/۵
	AC	۱/۷۱	۰/۰۵	۲/۵
دیوکسان	GA	۱/۱۳	۰/۵۵	۲۷/۵
	AC	۱/۴۵	۰/۳۳	۱۶/۵

جدول ۵- نوکلئوفیل مورد استفاده: متا-کرزول

محیط واکنش	اسید مورد استفاده	لیکنین باقیمانده (گرم)	روغن حاصل (گرم)	درصد تبدیل به روغن
اتیل استات	GA	۱/۵۲	۰/۲۳	۱۱/۵
	AC	۱/۵۶	۰/۱۶	۸
کلروفرم	GA	۱/۷۰	۰/۰۶	۳
	AC	۱/۷۵	—	—
دیوکسان	GA	۱/۳۲	۰/۳۷	۱۸/۵
	AC	۱/۵۱	۰/۲۴	۱۲



شکل ۲- منحنی تغییرات وزن روغن و وزن لیگنین باقیمانده نسبت به نوکلئوفیل‌ها در دیوکسان

## بحث و نتیجه‌گیری

ساختارهای مشخص شده در شکل ۳ را در مخلوط روغن‌ها نشان می‌دهد. تشخیص این ترکیبات، در واقع تأییدی بر وقوع حمله‌های نوکلئوفیلی در مواضع کربن بنزلی در ساختارهای فنیل پروپان در درشت مولکول پیچیده لیگنین کرافت است. نتیجه این نوع حمله‌ها، تشکیل اجزاء فنولی و لیگنولی غیرپلیمری به صورت مخلوط روغن زرد رنگ محلول در اتر بوده است. اگرچه با استفاده از تیواتانول و پارا-کرزول به عنوان نوکلئوفیل مقدار این روغن‌های غیرپلیمری افزایش چشمگیری می‌یابد، اما بازده کلی کم واکنش‌ها را می‌توان به ساختار سه بعدی و شبکه‌ای لیگنین و دسترسی‌پذیری کم نوکلئوفیل‌ها به کربن‌های بنزلی در ساختار لیگنین نسبت داد. با توجه به وزن مولکولی نسبتاً زیاد لیگنین کرافت (در مورد نمونه‌های مورد استفاده در این طرح، ۸۵۶۲، تعیین شده به وسیله کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC) (۱) می‌توان استنباط کرد که در صورت استفاده از لیگنین‌های صنعتی و آزمایشگاهی با وزن مولکولی کمتر (۶، صص ۱۵۶-۱۵۴)، بازده واکنش‌های نوکلئوفیلی فوق‌الذکر از نظر درصد تبدیل لیگنین به مخلوط‌های روغنی شکل فنولی، بیشتر خواهد شد. این پیش‌بینی، موضوع طرحی است که در مراحل بعدی این سلسله آزمایش‌ها به اجرا درخواهد آمد.

نتایج حاصل از چنددیده‌گاه قابل تفسیر و تحلیل است که نظر به اهمیت هر کدام، به اختصار به همه آنها اشاره می‌شود.  
۱- میزان تخریب لیگنین و تشکیل روغن‌های محلول در اتر. از این نظر، آزمایش‌ها نشان داد که در شرایط برابر، در صورت استفاده از تیواتانول به عنوان نوکلئوفیل، دیوکسان به عنوان مایع محیط واکنش و اسیداستیک گلاسیال به عنوان اسید، بیشترین تخریب لیگنین (به میزان ۴۸/۵٪) و بیشترین درصد تبدیل به روغن (۳۶/۵٪) حاصل می‌شود.

۲- نوکلئوفیل‌های مورد استفاده را به ترتیب زیر باید طبقه‌بندی کرد:

فنول > اتانول > متا-کرزول > پارا-کرزول > تیواتانول

۳- از نظر حلال مناسب به عنوان محیط واکنش، حلال‌های

مورد استفاده را به ترتیب زیر باید طبقه‌بندی کرد:

الف) در صورت استفاده از  $AlCl_3$  به عنوان اسید:

کلروفرم > اتیل استات > دیوکسان

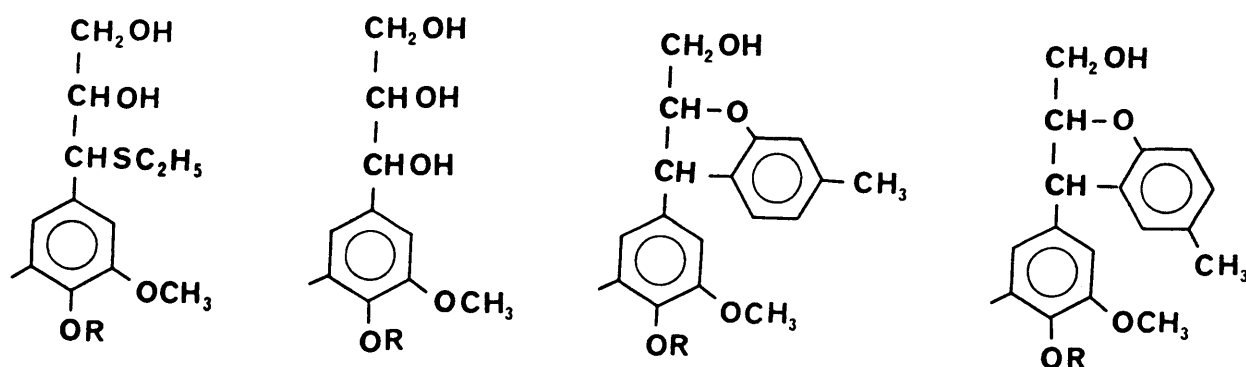
ب) در صورت استفاده از  $CH_3COOH$  به عنوان اسید:

کلروفرم > اتیل استات > دیوکسان

۴- تجزیه و تحلیل طیف‌های GC-MS چند نمونه از

روغن‌ها و بررسی وزن مولکولی مولکول‌ها و جزءهای

مولکولی استنتاج شده از این طیف‌ها، وجود ترکیبات فنولی با



$R = H$

$R = CH_3$  گروه‌های دیگر یا

شکل ۳- چندنمونه از ساختارهای شیمیایی شناسایی شده با روش GC-MS در مخلوط‌های روغنی

## سیاسگزاری

دانشگاه آزاد اسلامی اراک اجرا گردید که بدین وسیله، مجریان طرح مراتب تشکر خود را اعلام می‌دارند.

طرح اسیدولیز لیگنین کرافت پهن‌برگان در حضور نوکلئوفیل‌ها با استفاده از اعتبارات و امکانات تهیه شده توسط

## منابع مورد استفاده

- ۱- زارع کلمغانی، خلیل، ۱۳۷۸. سولفوناسیون لیگنین کرافت چوکا، گزارش منتشر نشده طرح پژوهشی.
  - ۲- میرشکرایی، سیداحمد، ۱۳۷۱. مبانی و کاربردهای شیمی چوب، مرکز نشر دانشگاهی، ۲۵۷ صفحه.
  - ۳- میرشکرایی، سیداحمد، ۱۳۷۳. شیمی و تکنولوژی چسب چوب، مرکز نشر دانشگاهی، ۳۵۰ صفحه.
  - ۴- میرشکرایی، سیداحمد، ۱۳۷۶. هیدرولیز قلیایی ترکیبات مدل لیگنین غیر فنولی در حضور فنولها، مجله منابع طبیعی ایران، ۵۰ (۱) ۹۷-۱۰۱.
  - ۵- میرشکرایی، سیداحمد، ۱۳۷۷. هیدرولیز قلیایی ترکیبات مدل لیگنین  $\alpha$ -اتر و  $\alpha$ -تیواتر، مجله منابع طبیعی ایران، ۵۰ (۲) ۱۰۱-۱۰۵.
- 6- Fengel, D. & G. Wegener, 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions, Walter de Gruyter, Chapters 6 and 16, 613 P.
  - 7- Gierer, J., 1970. The reactions of Lignin during pulping, Sven, Papperstidn, 73: 571-596.
  - 8- Hon, S.N.D., & N. Shiraiishi, 1991. Wood and cellulosic chemistry, Marcel Dekker Inc., Chapter 4, 1020 P.
  - 9- Lapierre, C., B. Monties & C. Rolando, 1986. Preparative Thioacidolysis of spruce lignin: Isolation and identification of main monomeric products, *Holzforchung*, 40:47-50.
  - 10- Lin, S.Y. & W.D. Carlton, 1992. Methods in lignin Chemistry, Springer Verlag, Chapters 2 and 3, 578 P.
  - 11- Ohara, S., G. Meshitsuka & J. Nakano, 1983. Alkaline Cooking with Nucleophilic Reagents III, *Makuzai Gakkaishi*, Vol. 29, 9:611-616.

## Acidolysis of Hardwoods Kraft Lignin in the Presence of Nucleophiles

by

S.A. Mirshokraii<sup>(1)</sup>

Y. Noormohammadi Ziba<sup>(2)</sup>

### Abstract

Fragmentation of industrial lignin into non-polymeric products, especially phenols, has always attracted attentions. Obstacles in achieving this objective have been: macromolecular structure of lignin and the existence of non-phenolic groups in the phenyl propane structural units of lignin. These feature reduce lignin reactivity and make the cleavage of  $\beta$ -aryloxy bonds a difficult process.

In this research, by performing acidolysis reactions in the presence of suitable strong nucleophiles, such as phenols and thioethanol, oily products were obtained from hardwood kraft lignins. Spectroscopic studies, especially GC-MS, suggest that these oils are mainly phenolic mixtures.

**Keywords:** Acidolysis, Nucleophile, Kraft Lignin, Thioethanol, p-Cresol, m-Cresol, Dioxane, Acetic acid

---

1- Assistant prof., University of Payam-e-Nour

2- Senior expert of Applied Chemistry