دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

مطالعه ساختاری لیگنین دی اکسان سرو(سوزنی برگ) و لیگنین صنعتی(لیگنوسولفونات) و چند ترکیب مدل لیگنین از طریق سایلیله کردن ومطالعه و تحلیل طیفهای $^{29}SiNMR$

محمد مهدی عبداله پور

استاد راهنما: طیبه پرتوی

استاد مشاور: سید احمد میر شکرایی

آذر ۱۳۹۱

بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

مرکز تهران شرق

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه ساختاری لیگنین دی اکسان سرو(سوزنی برگ) و لیگنین صنعتی(لیگنوسولفونات) و چند ترکیب مدل لیگنین از طریق سایلیله کردن ومطالعه و تحلیل طیفهای $^{29}SiNMR$

محمد مهدی عبداله پور

استاد راهنما: طیبه پرتوی

استاد مشاور: سید احمد میر شکرایی

آذر ۱۳۹۱

شماره .....
تاریخ .....
پیوست .....

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور
دانشگاه پیام نور استان تهران
مرکز علمی کاربردی، اجتماعی، انسانی

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

جلسه دفاع ازپایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد مهدی عبداله پور دانشجوی رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی: ۸۸۰۰۰۴۰۴۷

"مطالعه ساختاری لیگنین دی اکسان سرو (سوزنی برگ) و لیگنین صنعتی (لیگنو سولفونات) و چند ترکیب مدل لیگنین از طریق سایلیله کردن و مطالعه و تحلیل طیفهای 29 Si NMR"

جلسه دفاع با حضور داوران نامبرده ذیل در روزچهار شنبه مورخ ۹۱/۰۸/۱۰ ساعت ۱۴-۱۳ درمحل مرکز تهران شرق برگزار شد. و پس از بررسی پایان‌نامه مذکور با نمره به عدد...۱۹... به حروف ...نوزده... و با درجه ارزشیابی...عالی... مورد قبول واقع شد ☑ نشد ☐

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه/ موسسه	امضاء
۱	دکتر طیبه پرتوی	استاد راهنما	استادیار	پیام نور	
۲	دکتر سید احمد میرشکرایی	استاد مشاور	استاد	پیام نور	
۳	دکترشهلا مظفری	استاددادور	استادیار	پیام نور مرکز تهران شرق	
۴	دکتر اعظم منفرد	نماینده علمی گروه/ نماینده تحصیلات تکمیلی	استادیار	پیام نور مرکز تهران شرق	

تهران، خیابان استاد نجات اللهی
خیابان شهید فلاح پور، پلاک ۴۷
تلفن ۸۸۸۰۰۲۵۲
دورنگار ۸۸۲۱۹۴۷۵
WWW.TPNU.AC.IR
science.agri@tpnu.ac.ir

اینجانب **محمد مهدی عبداله پور** دانشجوی ورودی سال ۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته **شیمی الی** گواهی می نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و مآخذ ان را در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمام مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی ان خواهم بود.

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع ان را ذکر نموده است.

محمد مهدی عبداله پور

تاریخ و امضاء

اینجانب **محمد مهدی عبداله پور** دانشجوی ورودی سال ۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته **شیمی الی** گواهی می نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله،کتاب،و... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله،کتاب و...و به صورت مشترک با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

محمد مهدی عبداله پور

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات ، نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد .

آذر ۹۱

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

چکیده

در این تحقیق مقایسه ای بین اطلاعات حاصل از طیف نگاری لیگنین دی اکسان(سوزنی برگ)سرو با لیگنین دی اکسان سرو سایلیله شده با استفاده از ترکیبات مدل انجام گرفت و همچنین مقایسه مشابهی بر روی لیگنین صنعتی(لیگنوسولفونات) و لیگنین صنعتی (لیگنوسولفونات)سایلیله شده انجام شد. و براساس اطلاعات حاصل مشخص شد که در ساختار هر دو نوع لیگنین مورد مطالعه مقدار نسبتا بالایی گروه هیدروکسیل فنولی حضور دارند.و بر اساس نتایج حاصل می توان از این دولیگنین در صنعت به عنوان Extenderاستفاده کرد.

کلید واژه: لیگنین دی اکسان سرو ، لیگنین صنعتی، سایلیله کردن ، ترکیبات مدل لیگنین ، طیف سنجی ^{29}SiNMR

مقدمه..... ۱

فصل اول- کلیات تحقیق..... ٤

۱-۱- مقدمه ٤

۱-۲ مقدمه ای بر تشکیل لیگنین..... ٤

۱-۳ پلیمریزاسیون لیگنین ۸

۱-٤ منابع لگینین ۱۳

۱-۵ جدا سازی لیگنین..... ۱۷

۱-۵-۱ تغییرات ساختاری لیگنین طی اسیاب شدن ۱۸

۱-۵-۲ تخریب درشت مولکول لیگنین بوسیله گسست اتصالات اتری ۱۹

۱-۵-۳ شکل گیری گروه های کر بونیل و ساختار هایی با زنجیره جانبی اشباع نشده..... ۲۰

۱-۵-٤ فرایند احتمالی شکل گیری ساختار های کینوئیدی در طی اسیاب کردن ۲۱

۱-۵-۵ واکنش تراکمی طی اسیاب کردن ۲۲

۱-٦ روش های استخراج لیگنین..... ۲۳

۱-٦-۱ استخراج لیگنین بااستفاده از دیوکسان ۲۳

۱-٦-۱-۱ویژگی لیگنین استخراج شده به وسیله دیوکسان ۲٤

۱-٦-۲ لیگنین چوب آسیاب شدهMWL(روش یورکمن) ۲٤

۱-٦-۲-۱ پارامتر ها در آسیاب کردن به روش یورکمن ۲۵

۱-٦-۳ لیگنین انزیمی سلولیتیکCEL. ۲٦

۱-۷ خالص سازی لیگنین MWL..... ۲۶

۱-۸ لیگنین سنتزی DHP..... ۲۸

۱-۹ لیگنین صنعتی..... ۳۰

۱-۹-۱سولفیت لیگنین..... ۳۰

۱-۹-۱-۲ واکنشهای شیمیایی در تولید لیگنوسولفونات..... ۳۱

۱-۹-۱-۳ خالص سازی لیگنین..... ۳۲

۱-۹-۱-۳-۱مجموع تکنیک های خالص سازی لیگنین به شرح زیر است ۳۳

۱-۹-۱-۳-۲ اصلاح شیمیایی لیگنوسولفونات..... ۳٤

۱-۹-۲ لیگنین کرافت..... ۳۵

۱-۹-۳ لیگنین سودا..... ۳٦

۱-۹-۳-۱ خصوصیات لیگنین سودا..... ۳٦

۱-۱۰ NMR در لیگنین..... ۳۸

۱-۱۰-۱ NMR پروتون لیگنین..... ۳۸

۱-۱۰-۲ ^{13}C NMR لیگنین..... ٤۰

۱-۱۰-۳ NMRهترواتم ها در لیگنین..... ٤۲

۱-۱۰-۳-۱ ^{199}Hg – NMR و ^{119}Sn–NMR..... ٤۲

۱-۱۰-۳-۲ Fluorine-19 NMR..... ٤۳

۱-۱۰-۳-۳ Nitrogen-15 NMR..... ٤۳

۱-۱۰-۳-٤ Phosphorus-31 NMR..... ٤٤

۱-۱۰-۳-۵ Silicon-29 NMR ٤٩

فصل دوم –پیشینه تحقیق ۵۰

۲-۱ مقدمه ۵۰

۲-۲ استفاده از HNMR در تعیین ساختار لیگنین ۵۱

۲-۳ استفاده از C NMR۱۳ در شناسایی ساختار لیگنین ۵۱

۲-٤استفاده از F NMR۱۹ در شناسایی ساختار لیگنین ۵۲

۲-۵استفاده از N NMR۱۵ در شناسایی ساختار لیگنین ۵۲

۲-٦استفاده از ^{31}P NMR در شناسایی ساختار لیگنین ۵۳

۲-۷استفاده از ^{29}Si NMR در شناسایی ساختار .لیگنین ۵۳

فصل سوم –مواد وروشها ٥٤

۳-۱ مواد ٥٤

۳-۱-۱ مواد چوبی ٥٤

۳-۱-۲ لیگنین صنعتی ٥٤

۳-۱-۳ ترکیبات مدل ٥٤

۳-۱-٤ مواد سایلیله کننده ٥٤

۳-۲ استخراج لیگنین از پودر چوب ٥٤

۳-۲-۱ رطوبت سنجی ٥٤

۳-۲-۲ استخراج در حلال ابی ۵۵

۳-۲-۳ استخراج الی ٥٦

٣-٢-٤ استخراج لیگنین از چوب بدون مواد استخراجی.....٥٦
٤-٢-٥ خالص سازی لیگنین.....٥٩
٣-٣ سایلیه کردن لیگنین.....٥٩
٣-٣-١ طیف سنجی FTIR.....٦٢
٣-٣-٢ طیف سنجی HNMR.....٦٢
فصل چهارم - یافته های تحقیق.....٦٢
٤-١ ترکیب مدل ٢ – متوکسی فنول.....٦٢
٤-١-١طیف FTIR ٢-متوکسی فنول.....٦٣
٤-١-٢ FTIR ٢- متوکسی فنول سایلیله شده.....٦٤
٤-١-٢-١ اطلاعات حاصل ازFTIR ٢- متوکسی فنول سایلیله شد.....٦٥
٤-١-٣ NMR ٢- متوکسی فنول.....٦٦
٤-٢ لیگنین دی اکسان سرو.....٦٨
٤-٢-١ FTIR لیگنین دی اکسان سرو.....٦٩
٤-٢-١-١ اطلاعات حاصل از FTIRلیگنین دی اکسان سرو.....٧٠
٤-٢-٢ FTIR لیگنین دی اکسان سرو سایلیله شده.....٧٢
٤-٢-٢-١اطلاعات حاصل از FTIRلیگنین دی اکسان سرو سایلیله شده.....٧٤
٤-٢-٣ طیف HNMR لیگنین دی اکسان سرو.....٧٤
٤-٢-٣-١ اطلاعات حاصل از HNMRلیگنین دی اکسان سرو.....٧٦
٤-٢-٤ طیف HNMRلیگنین دی اکسان سرو سایلیله شده.....٧٦

٤-٢-٤-١ اطلاعات حاصل از HMNRلیگنین دی اکسان سرو سایلیله شده..... ٨٠
٤-٣ لیگنو سولفونات سدیم..... ٨٠
٤-٣-١FTIRلیگنوسولفونات سدیم..... ٨٠
٤-٣-١-١ اطلاعات حاصل از FTIRلیگنو سولفونات سدیم..... ٨٣
٤-٣-٢طیف FTIR لیگنوسولفونات سدیم سایلیله شده..... ٨٦
٤-٣-٢-١ اطلاعات حاصل از FTIRلیگنوسولفونات سایلیله شده..... ٨٦
٤-٣-٣ طیف HNMR لیگنو سولفونات سدیم..... ٨٦
٤-٣-٣-١تحلیل طیف HNMR لیگنو سولفونات سدیم..... ٨٩
٤-٣-٤طیف HNMR لیگنو سولفونات سدیم سایلیله شده..... ٨٩
٤-٣-٤-١ اطلاعات بدست امده از HNMRلیگنوسولفونات سایلیله شده..... ٩٣
فصل پنجم نتیجه گیری..... ٩٤
٥ -١ نتایج حاصل از ترکیب مدل(٢- متوکسی فنول)..... ٩٤
٥-٢ نتایج حاصل از لیگنین دی اکسان سروسایلیله شده..... ٩٤
٥-٢-١ نتایج حاصل از HNMRلیگنین دی اکسان سروسایلیله شده..... ٩٦
٥-٣ نتایج حاصل ازلیگنوسولفونات سدیم سایلیله شده..... ٩٦
٥-٣-١مقایسه نتایج حاصل از FTIR لیگنوسولفونات سدیم سایلیله شده..... ٩٦
٥-٣-٢مقایسه نتایج حاصل از HMNR لیگنوسولفونات سدیم سایلیله شده..... ٩٨
٥-٤بدست اوردن فرمول مولکولی لیگنین..... ٩٩
٥-٤-١ بدست اوردن فرمول مولکولی لیگنین دیوکسان سرو بر اساس فنیل پروپان..... ٩٩

۵-٤-۱-۲ فرمول مولکولی لیگنین دیوکسان سرو سایلیله شده بر اساس فنیل پروپان.....۱۰۱

۵ -٤-۲ فرمول مولکولی لیگنوسولفونات سدیم بر اساس فنیل پروپان.....۱۰۲

۵-٤-۲-۱ فرمول مولکولی لیگنوسولفونات سدیم سایلیله شده بر اساس فنیل پروپان.....۱۰٤

۵-۵ نتیجه گیری کلی.....۱۰٦

۵-٦ پیشنهادات.....۱۰۸

منابع.....۱۱۰

مقدمه

گیاهان موجوداتی هستندکه از توانایی استفاده از نور، برای تثبیت دی اکسید کربن و داشتن دیواره های سلولی سرشار از سلولز و توانایی استفاده از نشاسته به عنوان منبع تغذیه در داخل سلول برخوردار هستند. لیگنین (از کلمه یونانی lignum به معنی چوپ) یکی ازعمده ترین بیوپلیمر های موجود در گیاهان اوندی است (۳۲،٤،٥،۱) .و یکی از پایدار ترین ترکیبات الی موجود در خاک است(۹) .لیگنین همراه با سلولز و هموسلولزها با آرایشی در حد نانو دیواره سلولی را می سازد که نتیجه آن ساختار شبکه ای لیگنین – کربوهیدرات می باشد(٤و۳٥). این مسئله مطالعه ساختاری لیگنین را دشوار می کند. از طرفی لیگنین در لایه های مختلف دیواره سلولی دارای ساختار متفاوتی است(۱۰) فرایند های جدا سازی پلیمر پیچیده لیگنین نیز مشکل دیگری است. بنابر این دانش کنونی ما در مورد ساختار شیمیایی لیگنین (دست نخورده) عمدتا از برخی مطالعات انجام شده در مورد بررسی مکانیسم بیوسنتز لیگنین(٤۸)و اطلاعات حاصل از مطالعه لیگنین چوب آسیاب شده(MWL)[۱] و لیگنین سلولیتیک(CEL)[۲] ناشی شده است(٤۸)

لیگنین از واحد های فنیل پروپان تشکیل شده است گاهی اوقات انواع دیگری از واحدها در ساختار لیگنین حضور دارند لیگنین از نظر عناصر ساختاری نا منظم است وپیوند این عناصر با هم دیگر نظم خاصی ندارد(۲و۷).

۱-Milled wood lignin

۲-لیگنین استخرج شده با انزیم

کارآیی خمیر سازی و رنگبری خمیر کاغذ به میزان بسیار زیادی تحت تا ثیر مقدار نسبی، ساختار و واکنش پذیری لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ است. عمدتا مقدار لیگنین و ساختار شیمیایی ان در قالب واحد های پارا هیدروکسی فنیل (کوماریل الکل) (واحدی H)، گوایاسیل (کانیفریل الکل) (واحدG)و سرینجیل(سینامیل الکل)(واحد S) و همچنین مقدار و نوع پیوند های بین مولکولی، فاکتور بسیار مهمی در طی مراحل خمیرسازی و رنگبری می باشد.(٤٨)

در این مقدمه به بررسی لیگنین های صنعتی حاصل از فرایندهای صنعتی تولید خمیر کاغذ و ویژگی لیگنین های جدا شده و تفاوت های ساختاری آنها و حوزه های کاربرد لیگنین سودا و کرافت و نیز سولفید پرداخته می شود.(٤)

مطالعه ساختاری لیگنین به دلیل اهمیت این بیو پلیمر در شیمی چوب ، تولید خمیر کاغذ و رنگبری از دیرباز مورد توجه بوده است. تا اوایل دهه ۷۰ میلادی مطالعه ساختار لیگنین و تغییرات آن در فرایند های مختلف به روش شیمیایی انجام می شد. این روشها پیچیده و وقت گیر هستند.با توسعه روش های طیف سنجی از جمله FTNMR، FTIR، UV-VIS بسیاری از جنبه های ساختاری لیگنین روشن شده است و در حال حاضر، احتمالا مهمترین ابزار مورد استفاده در این زمینه دستگاههای اسپکتروسکوپی هستند. توسعه روش های جدید در فرایند تهیه کاغذ و رنگبری و نیز انجام مطالعات گسترده در زمینه کاربرد های لیگنین مستلزم رهگیری تغییرات ساختاری لیگنین است که این امر لزوما تا حد زیادی با روش های طیف سنجی ممکن خواهد بود (۵). استفاده گسترده ای از اسپکتروسکوپی FTIR در مطالعه لیگنین شده است(۳۱). در این تحقیق نیز علاوه بر ^{1}HNMR برای تایید وتکمیل اطلاعات ساختاری از طیف سنجی FTIR نیزاستفاده می شود.

البته برنامه اولیه در این تحقیق استفاده از^{29}SiNMR برای شناسایی گروه های هیدروکسیل فنولی درساختار لیگنین بود.اما به علت عوامل مختلفی نظیر تحریم های اعمالی برکشور و افزایش قیمت سرسام اور واکنشگر های سایلیله کننده مورد نیاز(زیرا در ^{29}SiNMR مقدار زیادی نمونه (حدود ۱۵۰ میلی گرم)مورد نیاز است) و سایر محدودیت ها موجب شد که به اجبار از ترکیبات سایلیله شده خود طیف های ^{1}HNMR و FTIR گرفته شود زیرا مقدار نمونه کمتری مورد نیاز است .سپس، با مقایسه طیف ^{1}HNMR و FTIR نمونه های اولیه با طیف های حاصل از نمونه های سایلیله شده ویژگی های ساختاری لیگنین دی اکسان سرو و لیگنوسولفونات در حد ممکن با یکدیگر مقایسه و ارزیابی شد تعیین و ارزیابی شد.

فصل اول- کلیات تحقیق

۱-۱مقدمه

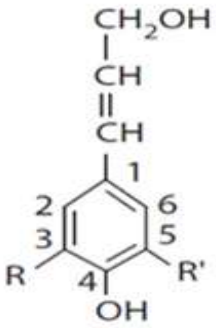
دومین بیو پلیمر فراوان جهان سال ها توجه دانشمندان را به خود معطوف کرده است.باتوجه به ویژگی های ساختاری لیگنین و پیوند های مزدوج آن و روش های مختلف جدا کردن بدون تغییرات ساختاری و تعیین ساختار ان برای تبدیل به محصولات مفید لیگنین را به ترکیبی قابل توجه برای مطالعه تبدیل کرده است. (۳)

لیگنین ها در اصل برای انتقال آب در گیاهان مورد استفاده قرار می گیرند. ساختار لیگنین مانع از خروج آب می شود ودر نتیجه به انتقال آب به قسمتهای حساس گیاه کمک می کند.(۲۲،٤) وهمچنین مانع از حمله میکرو ارگانیسم ها به گیاهان میشود(۵).حضور لیگنین برای انتقال اب بسیار مهم است (۲۷).نوع و مقدارلیگنین به نوع درخت وابسته است وحدود 28% از چوب سوزنی برگان و20% از چوب پهن برگان را لیگنین تشکیل میدهد و مقدار سلولز در انواع چوب ها در حدود 45% است و حدود 17% از چوب سوزنی برگان و25% از چوب پهن برگان ار همی سلولزها تشکیل می دهد.(٤)

۱-۲ مقدمه ای بر تشکیل لیگنین

لیگنین در اثر پلیمریزاسیون واحد های فنیل پروپان تشکیل می شود. لیگنین ها بسته به نوع گیاه ساختارهای متفاوتی دارند(۷). انچه که به عنوان لیگنین گواییاسیل(کوماریل الکل) معروف است

تقریبا در همه سوزنی برگان یافت میشود. لیگنین در سوزنی برگ ها تقریبا به طور کامل توسط کانیفریل الکل (واحدG) وبا مقادیر بسیار کمی از کوماریل الکل (واحدی H) ساخته شده است. لیگنین ((گواییاسیل-سیرنجیل[1]))که مخصوص پهن برگان است کوپلیمری است متشکل ازکانیفریل الکل و سینامیل الکل(واحد S) با نسبت بین ٤:١ و١:٢ متغیر است .(٤ ،٣٠،٣٨) (شکل ١-١)

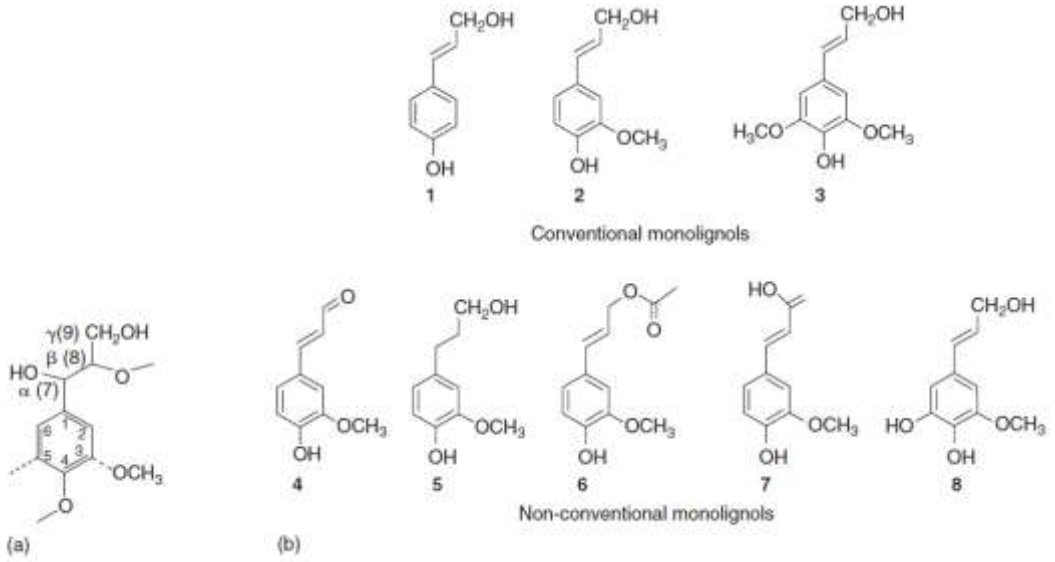


نام	استخلاف
p-coumaryl alcohol	R = R' = H
coniferyl alcohol	R = H, R' = OCH_3
sinapyl alcohol	R = R' = OCH_3

شکل ١-١ .واحد های ساختاری منومر های تشکیل دهنده لیگنین

شکل١-٢ تعدادی سیستم و ساختارهای سه نوع پیش ترکیب عمده لیگنین را همراه با برخی از پیش ترکیب های جزئی لیگنین که به عنوان گروه های انتهایی لیگنین و یا در گیاهان ویژه وجود دارند را نشان می دهند (٤) جدول ١-١.مقدار مشارکت پیش ترکیب های لیگنین را در انواع مختلف گیاهان نشان می دهد.

1-sinapil alcohol



شکل ۱-۲ (a)مونولیگنین شماره گذاری شده (b)مونولیگنین های مشاهده شده در بلوک های ساختاری لیگنین

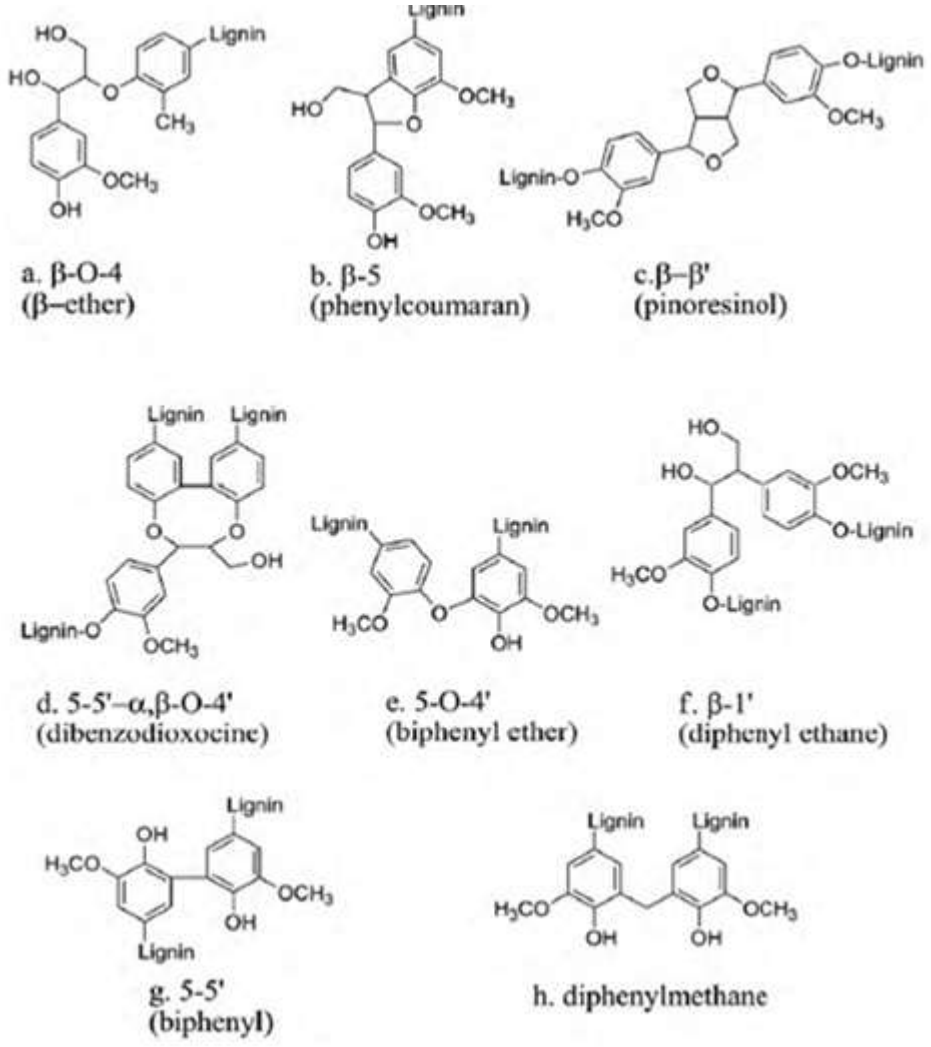
1 = *p*-coumaryl alcohol (H-unit), 2 = coniferyl alcohol (G-unit), 3 = sinapyl alcohol (S-unit), 4 = coniferaldehyde, 5 = dihydroconiferyl alcohol, 6 = coniferyl alcohol-9-acetate, 7 = ferulic acid, 8 = 5-hydroxyconiferyl alcohol.

جدول۱-۱ سهم انواع مونولیگنین ها در انواع گیاهان

Plant type	*p*-Coumaryl alcohol	Coniferyl alcohol	Sinapyl alcohol
	(%)		
Coniferous; softwoods	<5[a]	>95	0[b]
Eudicotyledonous; hardwoods	0–8	25–50	45–75
Monocotyledonous; grasses	5–35	35–80	20–55

به علت عدم وجود یک توالی مشخص در پیوند های بین مونومر های تشکیل دهنده لیگنین تعیین خصوصیات ساختاری لیگنین برای شیمی دان ها مشکل است (۱۸). پیوند اریل گلیسرول اتر(β-o-4) بیشترین سهم را در ساختار لیگنین دارد به طوری که در سوزنی برگها حدود (۴۸-۴۵٪) پیوند ها راتشکیل می دهد و پیوند های بعدی به صورت زیر است

پیوند کوماریل β-5 حدود (۱۲–۹٪) و پیوند Pinoresinol(β'-β) حدود (۳٪) و دی بنزودی اکسین 5'-5 و β-o-4' حدود (٤٪) و بی فنیل اتر5-o-4' حدود (۸–۳/۵٪)و دی فنیل اتان β-1' حدود (۱۰–۷٪) است (٤۳،۲۲،۱۰)(شکل۱–۳). به علاوه لیگنین با پلی ساکارید ها پیوند کوالانسی به صورت شبکه لیگنین – همی سلولز از طریق پیوند های بنزیل – اتر و بنزیل استر و فنیل – گلوکوزید تشکیل می دهند (۲۲).



شکل ۱–۳ پیوند های درونی لیگنین