دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

رساله

برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D)

رشته شیمی آلی

گروه علمی شیمی

عنوان رساله:

آنالیز غیر مخرب ترکیبات مدل لیگنین و لیگنین یورکمن صنوبر (populous alba) به وسیله روش های اسپکتروسکوپی سطحی به منظور استنتاجهای ساختاری در مورد ساختار لیگنین یورکمن

فاطمه مستغنی

استاد راهنما:

دکتر سید احمد میرشکرایی

اساتید مشاور:

دکتر جلیل لاری

دکتر علی عبدالخانی

مهر ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

مشهد

رساله

برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D)

رشته شیمی آلی

گروه علمی شیمی

عنوان رساله:

آنالیز غیر مخرب ترکیبات مدل لیگنین و لیگنین یورکمن صنوبر (populous alba) به وسیله روش های اسپکتروسکوپی سطحی به منظور استنتاجهای ساختاری در مورد ساختار لیگنین یورکمن

فاطمه مستغنی

استاد راهنما:

دکتر سید احمد میرشکرایی

اساتید مشاور:

دکتر جلیل لاری

دکتر علی عبدالخانی

مهر ۱۳۹۲

(فرم شماره ۱۰: صورتجلسه دفاع از رساله)

تاریخ: ۹۷/۷/۱
شماره ۹۷/۱۰۳۵۱

دانشگاه پیام نور

صورتجلسه دفاع از رساله دکتری تخصصی (Ph.D.)

جلسه دفاع از رساله دوره دکتری تخصصی خانم **بی بی فاطمه مستغنی** دانشجوی رشته **شیمی-شیمی آلی** به شماره دانشجویی ۸۶۹۱۰۱۱۲۴ تحت عنوان « **آنالیز غیر مخرب ترکیبات مدل لیگنین و لیگنین یورکمن صنوبر به وسیله روشهای اسپکتروسکپی سطحی به منظور استنتاجهای ساختاری در مورد ساختار لیگنین یورکمن** » با حضور هیأت داوران در روز ..... مورخ ۹۷/۷/۱ در محل ساختمان ..... برگزار شد و هیأت داوران پس از بررسی، رساله مذکور را شایسته نمره به عدد ۱۹ به حروف نوزده با درجه عالی تشخیص داد.

ردیف	نام ونام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه/موسسه	امضاء
۱	آقای دکتر سیداحمد میرشکرایی	استاد راهنما	استاد	دانشگاه پیام نور	
۲	آقای دکتر جلیل لاری	استاد مشاور	استادیار	دانشگاه پیام نور	
۳	آقای دکتر علی عبدالخانی	استاد مشاور	استادیار	دانشگاه تهران	
۴	آقای دکتر عباس تیموری	استاد داور	دانشیار	دانشگاه پیام نور	
۵	آقای دکتر عبدالحسین مسعودی	استادداور	استادیار	بازنشسته دانشگاه پیام نور	
۶	آقای دکتر محمد حکیمی	نماینده تحصیلات تکمیلی	دانشیار	دانشگاه پیام نور	

دانشگاه پیام نور
کپی برابر با اصل است
مرکز تحصیلات تکمیلی

اینجانب بی بی فاطمه مستقی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۶ مقطع دکتری تخصصی رشته شیمی آلی گواهی می نمایم چنانچه در رساله خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

نام و نام خانوادگی دانشجو بی بی فاطمه مستقی

تاریخ و امضاء ۹۲/۷/۱

اینجانب بی بی فاطمه مستقی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۶ مقطع دکتری تخصصی رشته شیمی آلی گواهی می نمایم چنانچه براساس مطالب رساله 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 و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو بی بی فاطمه مستقی

تاریخ و امضاء ۹۲/۷/۱

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد .

ماه و سال

مهر ۹۲

تقدیم به

خانواده گرامیم

و آنان که به ما آموختند

و تقدیم به تمامی مردان و زنان آزاده ای که در بهره گیری از دانش نوین، در راه نجات

انسانهای عصر حاضر کوشیده اند

با تقدیر و تشکر از:

- جناب آقای دکتر سید احمد میرشکرایی استاد راهنمای محترم
- جناب آقای دکتر حسین مسعودی استاد مدعو
- جناب آقای دکتر عباس تیموری داور داخلی
- جناب آقای دکتر جلیل لاری استاد مشاور
- جناب آقای دکتر علی عبدالخانی استاد مشاور
- جناب آقای دکتر حکیمی رییس محترم تحصیلات تکمیلی
- جناب آقای دکتر محمد مهدی تقی زاده
- تمامی دوستان دوره دکتری بویژه آقای دکتر لویی و آقای دکتر نیک سرشت
- سرکار خانم عنبری کارشناس شیمی تحصیلات تکمیلی تهران

چکیده

خمیرهای پربازده در معرض تابش نور خورشید دچار زرد شدن نوری می‌شوند، این رفتار مصرف آنها را محدود می‌کند. حساسیت بالای خمیرهای مکانیکی در مقابل تابش نور خورشید یک فرآیند معمول بوده و عامل اصلی آن لیگنین می‌باشد. به همین دلیل در صنعت کاغذ، به منظور ایجاد کاغذ سفید و با کیفیت، لیگنین موجود در خمیر کاغذ باید حذف گردیده و یا جلو زرد شدن آن گرفته شود. در نتیجه تعیین ساختار این ترکیب در بهینه سازی فرآیند تولید کاغذ، واکنش‌های لازم جهت حذف لیگنین و نیز کاربرد افزودنی‌های مناسب جهت جلوگیری از زرد شدن لیگنین باقیمانده از اهمیت زیادی برخوردار است. اتصالات β-O-4 مهمترین و فراوان ترین نوع اتصالات در ساختار لیگنین بوده، در نتیجه نماینده خوبی جهت بررسی خواص و واکنش‌های این پلیمر پیچیده می‌باشد.

در بخش اول این تحقیق، روش جدیدی جهت سنتز فضاگزین ترکیبات مدل لیگنین از نوع β-O-4 در یک فرایند سه مرحله‌ای گزارش شده است. از مزایای این روش، استفاده از باز هگزامتیل دی سیلازید است که باعث سهولت واکنش، گزینش پذیری و راندمان خوب شده است. در بخش بعد پدیده زرد شدن نوری لیگنین در مورد دو ترکیب مدل سنتز شده، لیگنین یورکمن صنوبر(Popolus nigra) و شکل متیله شده آن با استفاده از فن ATR-IR مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده حاکی از مناسب بودن این روش در بررسی پدیده زرد شدن نوری می باشد. مقایسه رفتار نوری نمونه‌های طبیعی و سنتزی، نقش گروه هیدروکسیل فنولی در این پدیده را به خوبی تایید نمود.

در مرحله سوم این تحقیق، کاربرد شیمی محاسباتی در تعیین خواص ساختاری و داده‌های طیفی و نیز بررسی واکنشهای تجزیه نوری لیگنین مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از مقایسه آزمایشات تجربی و داده های محاسباتی و سازگاری خوب این دو روش، ارزش و اهمیت شیمی محاسباتی را در بررسی این ترکیبات به خوبی آشکار نمود.

کلمات کلیدی: ترکیبات مدل لیگنین، پدیده زرد شدن نوری لیگنین، شیمی محاسباتی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول مقدمه و تئوری

۱ مقدمه ۱

۱-۱ تعریف لیگنین..... ۱

۱-۲ بیوسنتز لیگنین..... ۵

۱-۳ ساختار لیگنین..... ۸

۱-٤ ساختار لیگنین پس از عملیات تهیه خمیر و رنگبری..... ۹

۱-۵ شناسایی لیگنین..... ۱۰

۱-٦ طبقه بندی لیگنینها..... ۱۳

۱-٦-۱ تخریب شیمیایی..... ۱۳

۱-۷ آنالیز کمی..... ۱۵

۱-۷-۱ چوب و انواع خمیر..... ۱٦

۱-۷-۲ محلول آبی..... ۱۸

۱-۸ جدا سازی لیگنین..... ۱۹

۱-۹ ترکیبات مدل لیگنین..... ۲۲

۱-۹-۱ انواع ترکیبات مدل لیگنین..... ۲۲

۱-۹-۲ سنتز ترکیبات مدل لیگنین..... ۲٤

۱-۱۰ زرد شدن نوری لیگنین..... ۳۲

۱-۱۰-۱ تعریف..... ۳۲

۱-۱۰-۲ مکانیسم زرد شدن نوری..... ۳۳

۱-۱۰-۳ روش‌های آنالیز لیگنین..... ۳۵

۱-۱۱ بخش محاسباتی..... ٤۱

۱-۱۱-۱ مقدمات شیمی محاسباتی..... ٤٢
۱-۱۱-۲ مکانیک مولکولی..... ٤٢
۱-۱۱-۳ محاسبات اوربیتال مولکولی..... ٤٣
۱-۱۱-۳-۱ روش نیمه تجربی..... ٤٤
۱-۱۱-۳-۲ روش آغازین..... ٤٥
۱-۱۱-۳-۳ مجموعه پایه..... ٤٦
۱-۱۱-٤ کاربرد در شیمی لیگنین..... ٤٧
۱-۱۱-٤-۱ رادیکال‌ها..... ٤٧
۱-۱۱-٤-۲ تهیه خمیر و رنگبری..... ٤٩
۱-۱۱-٤-۳ طیف سنجی..... ٥١
۱-۱۱-٤-٤ صورتبندی..... ٥٢

فصل دوم بخش تجربی

۲-۱ مواد و دستگاههای مورد استفاده..... ٥٥
۲-۱-۱ مواد..... ٥٥
۲-۱-۲ دستگاهها..... ٥٥
۲-۲ سنتز ترکیبات مدل..... ٥٦
۲-۲-۱ سنتز (۲- متوکسی فنوکسی) استیک اسید..... ٥٦
۲-۲-۲ سنتز ۳و٤و٥- تری متوکسی بنزالدهید..... ٥٦
۲-۲-۳ سنتز z-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۳- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۲- پروپنوئیک اسید..... ٥٧
۲-۲-٤ سنتز اریترو-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱- (۳و٤و٥ - تری متوکسی فنیل)-۱و۳ - پروپان دی ال.٥٨
۲-۲-٥ تهیه مشتق تترا هیدروپیران-۲- ایل اتر سرینجالدهید..... ٥٩
۲-۲-٦ سنتز اریترو ۱- (٤- هیدروکسی-۳و٥- دی متوکسی فنیل)-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱و۳- پروپان دی ال..... ٦٠
۲-۳ طیف سنجی..... ٦١
۲-۳-۱ تهیه لیگنین یورکمن صنوبر..... ٦١

۲-۳-۲ متیله کردن لیگنین یورکمن صنوبر..... ٦٢
۲-۳-۳ آغشته سازی کاغذهای واتمن به انواع لیگنین ها و ترکیبات مدل..... ٦٢
۲-۳-٤ پرتو دهی تسریع شده..... ٦٣
۲-۳-٥ طیف سنجی ATR – FTIR..... ٦٣
۲-٤ محاسبات..... ٦٣

فصل سوم بحث و نتیجه گیری

۳-۱ هدف تحقیق..... ٦٥
۳-۲ سنتز ترکیبات مدل..... ٦٦
۳-۲-۱ سنتز (۲- متوکسی فنوکسی) استیک اسید..... ٦٦
۳-۲-۲ سنتز ۳و٤و٥- تری متوکسی بنزالدهید..... ٦٧
۳-۲-۳ سنتز z-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۳- (۳و٤ و٥-تری متوکسی فنیل)-۲- پروپنوئیک اسید ٦٨
۳-۲-٤ سنتز اریترو-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱- (۳و٤و٥ - تری متوکسی فنیل)-۱و۳ - پروپان دی ال.٦٨
۳-۲-٥ تهیه مشتق تترا هیدروپیران-۲- ایل اتر سرینجالدهید..... ۷۰
۳-۲-٦ سنتز اریترو ۱- (٤- هیدروکسی-۳و٥- دی متوکسی فنیل)-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱و۳- پروپان دی ال..... ۷۰
۳-۲-۷ تهیه لیگنین یورکمن صنوبر..... ۷۲
۳-۲-۸ متیله کردن لیگنین یورکمن..... ۷۲
۳-۳ طیف سنجی..... ۷۳
۳-٤ محاسبات..... ۸۲
۳-٤-۱ مطالعات ساختاری..... ۸۲
۳-٤-۱-۱ هندسه مولکول..... ۸۳
۳-٤-۱-۲ انرژی‌ها..... ۸۹
۳-٤-۱-۳ آنالیز ارتعاشی..... ۹۰
۳-٤-۱-٤ طیف ماوراء بنفش..... ۹۳
۳-٤-۱-٥ آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته(NMR)..... ۹٤

۳-٤-۲ زرد شدن نوری..... ۹٦
۳-٤-۲-۱ آنتالپی تفکیک پیوند (BDE)..... ۹٦
۳-٤-۲-۲ آنالیز اوربیتالهای مولکولی مقدم..... ۱۰۱
۳-۵ نتیجه‌گیری..... ۱۰۷
۳-٦ پیشنهاد برای کارهای آینده ۱۰۹
پیوست‌ها..... ۱۱۰
منابع ۱٤۸

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ توزیع(درصد) واحدهای لیگنین..... ۹

جدول ۳-۱ تعیین پیکهای جذبی در طیف FTIR ۷٤

جدول ۳-۲ نسبتهای نرمالیز شده پیک لیگنین($\frac{I_{1508}}{I_{1162}}$) و کربونیل ($\frac{I_{1735}}{I_{1162}}$) به عنوان تابعی از زمان پرتودهی ۸۰

جدول۳-۳ زوایای دی هدرال (°) محاسبه شده با روش DFT ترکیب 3p..... ۸۵

جدول ۳-٤ زوایای دی هدرال (°) محاسبه شده با روش HF ترکیب 3p ۸۵

جدول ۳-۵ طول پیوند(A^o) ۸۷

جدول۳-٦ زوایای پیوندی(°) ۸۸

جدول ۳-۷ زوایای دی هدرال(°) ۸۹

جدول ۳-۸ مقادیر محاسبه شده انرژی نهایی، ممان دوقطبی، انرژیهای هومو و لومو، پتانسیل یونیزاسیون و تمایل به جذب الکترون دو ترکیب 3n و 3p ۹۰

جدول ۳-۹ فرکانسهای ارتعاشی محاسبه شده و تجربی ترکیبات 3n و 3p..... ۹۱

جدول ۳-۱۰ طول موج ماکزیمم جذب و قدرت آسیلاتور دو ترکیب 3n و 3p..... ۹۳

جدول ۳-۱۱ جابجایی شیمیایی(^{1}H-NMR (ppm محاسباتی و تجربی ترکیب 3n و 3p..... ۹٤

جدول ۳-۱۲ جابجایی شیمیایی(^{13}C-NMR (ppm محاسباتی و تجربی ترکیب 3n و 3p..... ۹۵

جدول ۳-۱۳ انرژی نهایی(a.u)، انرژی برانگیختگی(ev)، طول موج ماکزیمم جذب(nm) و قدرت آسیلاتور مربوطه ترکیبات مدل مورد مطالعه..... ۹۸

جدول ۳-۱٤ انرژی نهایی(kcal/mol) محصولات رادیکالی حاصل از واکنشهای تجزیه..... ۹۹

جدول ۳-۱۵ آنتالپی تفکیک پیوند(kcal/mol) واکنشهای تجزیه مورد مطالعه..... ۱۰۰

جدول ۳-۱٦ انرژی اوربیتالهای هومو و لومو..... ۱۰۲

فهرست پیوست‌ها

عنوان **صفحه**

طیف فروسرخ (قرص KBr) ترکیب ۲-(متوکسی فنوکسی) استیک اسید ۱۱۰

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($CDCl_3$) ترکیب ۲-(متوکسی فنوکسی) استیک اسید ۱۱۱

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن($CDCl_3$) ترکیب ۳و٤و٥- تری متوکسی بنزالدهید..... ۱۱۲

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($CDCl_3$) ترکیب z-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۳- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۲- پروپنوئیک اسید..... ۱۱۳

طیف رزونانس مغناطیس هسته کربن ($CDCl_3$) ترکیب z-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۳- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۲- پروپنوئیک اسید..... ۱۱٤

طیف فروسرخ (قرص KBr) ترکیب اریترو-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۱و۳ - پروپان دی ال..... ۱۱٥

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($CDCl_3$) ترکیب اریترو-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۱و۳ - پروپان دی ال..... ۱۱٦

طیف جرمی ($CDCl_3$) اریترو-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱- (۳و٤و٥-تری متوکسی فنیل)-۱و۳ - پروپان دی ال..... ۱۱۷

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($CDCl_3$) ترکیب مشتق تترا هیدروپیران-۲- ایل اتر سرینجالدهید ۱۱۸

طیف فروسرخ (قرص KBr) ترکیب اریترو ۱- (٤- هیدروکسی-۳و٥- دی متوکسی فنیل)-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱و۳- پروپان دی ال..... ۱۱۹

طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($DMSO-d^6$) ترکیب اریترو ۱- (٤- هیدروکسی-۳و٥- دی متوکسی فنیل)-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱و۳- پروپان دی ال..... ۱۲۰

طیف رزونانس مغناطیس هسته کربن ($DMSO-d^6$)) ترکیب اریترو ۱- (٤- هیدروکسی-۳و٥- دی متوکسی فنیل)-۲- (۲- متوکسی فنوکسی)-۱و۳- پروپان دی ال..... ۱۲۱

طیف فروسرخ (قرص KBr) لیگنین یورکمن صنوبر..... ۱۲۲

طیف فروسرخ (قرص KBr) لیگنین یورکمن صنوبر متیله شده..... ۱۲۳
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبر ۱۲٤
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرقبل از پرتودهی(0 hr)..... ۱۲۵
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبربعد از (5 hr) پرتودهی..... ۱۲٦
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبربعد از (10 hr) پرتودهی..... ۱۲۷
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبربعد از (15 hr) پرتودهی..... ۱۲۸
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبربعد از (20 hr) پرتودهی..... ۱۲۹
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده..... ۱۳۰
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده قبل از پرتودهی(0 hr)..... ۱۳۱
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده بعد از (5 hr) پرتودهی..... ۱۳۲
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده بعد از (10 hr) پرتودهی..... ۱۳۳
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده بعد از (15 hr) پرتودهی..... ۱۳٤
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) لیگنین یورکمن صنوبرمتیله شده بعد از (20 hr) پرتودهی..... ۱۳۵
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) روی بستر سلولز..... ۱۳٦
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) قبل از پرتودهی(0 hr)..... ۱۳۷
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) بعد از (5 hr) پرتودهی..... ۱۳۸
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) بعد از (10 hr) پرتودهی..... ۱۳۹
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) بعد از (15 hr) پرتودهی..... ۱٤۰
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل فنولی(3p) بعد از (20 hr) پرتودهی..... ۱٤۱
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) روی بستر سلولز..... ۱٤۲
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) قبل از پرتودهی(0 hr)..... ۱٤۳
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) بعد از (5 hr) پرتودهی..... ۱٤٤
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) بعد از (10 hr) پرتودهی..... ۱٤۵
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) بعد از (15 hr) پرتودهی..... ۱٤٦
طیف فروسرخ سطحی(بستر سلولز) ترکیب مدل غیرفنولی(3n) بعد از (20 hr) پرتودهی..... ۱٤۷

فصل اول

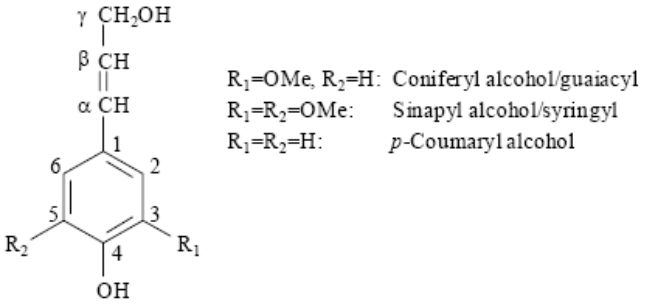
مقدمه و تئوری

۱– مقدمه

۱–۱ تعریف لیگنین

اصطلاح لیگنین عموماً برای لیگنین طبیعی در چوب، و مواد لیگنینی مشتق شده از انواع خمیر و مایع پخت فرآیندهای خمیر سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما اطلاعات آزمایشگاهی مربوط به لیگنین طبیعی معمولاً برای لیگنین موجود در خمیرها و مایعات پخت معتبر نیست زیرا این مواد از لحاظ شیمیایی تغییر می‌کنند. به علاوه، روشهای مورد استفاده برای آنالیز لیگنین طبیعی همیشه برای سایر انواع لیگنینهای تغییر یافته قابل استفاده نیستند. در نتیجه وقتی منظور ما از لیگنین، لیگنین موجود در بافت چوبی و بدون هرگونه تغییرات شیمیایی باشد، از اصطلاح لیگنین طبیعی[1] استفاده می‌کنیم. [۱و۲]

لیگنین طبیعی زیست بسپاری است که در گیاهان آوندی به عنوان یکی از ترکیبهای اصلی ساختاری تولید می‌شود. لیگنین از سه واحد فنیل پروپان مختلف تشکیل شده است(شکل۱–۱) اما بخش کوچکی از واحدهای تشکیل دهنده لیگنین ممکن است از فراورده‌های تبدیلی این واحدها باشند. [۳]



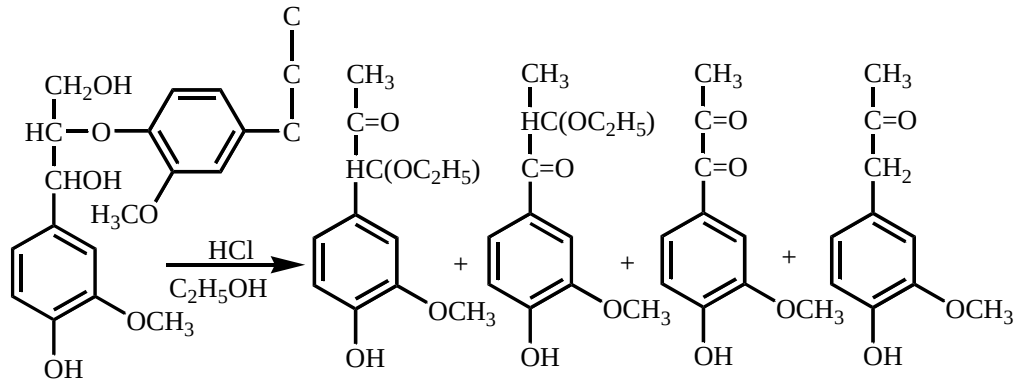
شکل ۱–۱: ساختار عمومی و موقعیت اتمها در سه واحد سازنده لیگنین

گاهی اوقات انواع دیگری از واحدها نیز ممکن است در ساختار لیگنین طبیعی حضور داشته باشند. لیگنین طبیعی از نظر عناصر ساختاری نامنظم است و پیوند این عناصر با همدیگر نظم خاصی

1. Protolignin

ندارد. نسبت واحدهای تشکیل دهنده لیگنین طبیعی با توجه به منشأ گیاهی لیگنین متفاوت است. ریز ساختار بیولوژیکی چوب و وجود اتصال‌های بین بسپارهای ساختاری چوب به همراه وزن مولکولی زیاد آنها، جدا سازی کمّی لیگنین طبیعی را از چوب بدون ایجاد تغییرات ساختاری در آن بسیار دشوار می‌سازد. از این رو مطالعه لیگنین طبیعی و تعیین ساختار شیمیایی آن دشوار است. اما این نکته مشخص است که لیگنین طبیعی جزء دسته‌ای از زیست بسپارهاست که از نظر ساختاری با سایر انواع زیست بسپارها متفاوت است. [٤]

ترکیبات شیمیایی معمولاً با فرمول ساختاری دقیق همراه با اطلاعات مربوط به خواص آنها تعریف می‌شوند(مانند ثابتهای فیزیکی نظیر دمای ذوب، اطلاعات ساختار بلوری، پیوندهای هیدروژنی و مانند آنها). فرمول ساختاری بایستی بیان کننده خلاصه‌ای از نتایج آزمایشها روی هر ماده باشد. اما لیگنین طبیعی را با چنین روشی نمی‌توان تعریف کرد. در اولین تلاشها برای ارائه تعریفی از لیگنین، پیشنهاد شد که لیگنین طبیعی بسپاری تعریف شود که بر اثر رفلاکس با کلرید هیدروژن در اتانول کتونهای هیبرت تولید می‌کند(شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: تشکیل کتونها از عناصر ساختاری در واحدهای گوایاسیل گلیسرول β- آریل اتر با استفاده از رفلاکس با HCl در اتانول

این فراورده‌های تخریبی لیگنین که به راحتی قابل شناسایی هستند، از واحدهای اصلی تشکیل دهنده لیگنین که دارای اتصالهای β-O-4 هستند ایجاد می‌شوند و نشان دهنده پیچیدگی ساختار لیگنین طبیعی‌اند و تنها منبع سازنده لیگنین به شمار می‌روند.

امروزه روش‌های مختلفی برای تعریف ساختار لیگنین شناخته شده است و با استفاده از این روش‌ها می‌توان لیگنین را بر اساس فرآورده‌های تخریبی حاصل تعریف کرد. از جمله این روش‌ها می‌توان از اسید کافت و تیواسید کافت نام برد. این نوع تعریف برای لیگنین(یا هر نوع تعریفی بر اساس خصوصیات محصولات مشتق شده از لیگنین) امکان تشخیص لیگنینهای طبیعی را فراهم می‌کند، اما اشکال آن این است که اطلاعات اندکی در زمینه ساختار لیگنین در اختیار قرار می‌دهد.

سارکاتن و لودویگ[1] در سال۱۹۷۱ تعریفی از لیگنین ارائه دادند که مبتنی بر بیوسنتز آن از الکل‌های p- هیدروکسی سیناپیل است[2]. چنین تعریفی دارای چند مزیت است و بر بعضی ویژگی‌های کلیدی لیگنین طبیعی تأکید می‌کند. اما این تعریف قادر به ارائه یک‌سری مشخصات برای تمایز بین لیگنین طبیعی و مواد دیگر نیست. [۵]

آنچه که باید بدانیم این است که چه چیزی در ارتباط با آنالیز لیگنین مورد نیاز است. از این رو، تعریف‌های جدید لیگنین بر اساس تعریف شیمیایی آن قرار ندارند، بلکه بیان کننده خلاصه‌ای از شکل‌های ساختاری آن بر اساس دانش امروزی هستند. لیگنین طبیعی زیست بسپاری است متشکل از واحدهای فنیل پروپان با یک اتم اکسیژن در موقعیت پارا (به صورت OH یا O-C) و با یک یا دو یا بدون گروههای متوکسیل در موقعیت ارتو نسبت به این اتم اکسیژن. این موقعیت‌ها ممکن است گاهی توسط کربن یا اکسیژن یا عوامل دیگری به جز گروه‌های متوکسیل اشغال شوند. موقعیت‌های دیگر حلقه آروماتیک لیگنین به ندرت توسط گروه‌های عاملی اشغال می‌شوند. درصد بسیار کمی از ساختار لیگنین از واحدهای غیر فنیل پروپان تشکیل شده است. در این واحدها، زنجیر جانبی حذف یا کوتاه شده و یا توسط یک گروه کینونی جایگزین شده است. عملاً تمامی انواع عناصر ساختاری قابل تشخیص در لیگنین از اکسایش الکل‌های P- هیدروکسی سیناپیل تشکیل می‌شوند. [۷،٦]

1. Sarkanen & Ludwig
2. p-Hydroxy sinapyl alcohol

عناصر ساختاری در لیگنین طبیعی بدون وجود هیچ گونه نظم مشخص به هم اتصال دارند. لیگنین طبیعی از نظر نوری فعال نیست و بسپاری شاخه‌ای با پیوندهای عرضی است. به علاوه، موارد زیر را نیز باید در نظر گرفت:

۱) شواهد محکمی وجود دارد که بین لیگنین و کربوهیدراتها اتصال‌هایی وجود دارد.

۲) بعضی انواع لیگنین طبیعی با اسیدهای فنولی استری شده‌اند(لیگنین گیاهان علفی با P- کوماریک اسید[1] و لیگنین‌های دیگری مانند لیگنین چوب سپیدار با اسید P- هیدروکسی بنزوییک[2])

۳) مشاهدات نشان می‌دهد که واحدهای دیگری در لیگنین وجود دارند که نمی‌توانند از اکسایش الکل‌های P- هیدروکسی سیناپیل تولید شده باشند، مانند واحدهای الکل دی هیدروکانیفریل[3].

لیگنین طبیعی و لیگنین حاصل از فرایندهای تهیه خمیر کاغذ و رنگبری، هم در موقعیت اصلی خود و هم به صورت جدا شده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

بایستی توجه کرد که یک نمونه لیگنین استخراج شده، نه از لحاظ شیمیایی، بلکه بر اساس عملیات اجرا شده برای استخراج آن تعریف می‌شود. برای مثال، در تعریف نمونه، مواد مورد استفاده برای استخراج و کارهای انجام شده برای تهیه آن مد نظر قرار می‌گیرند. در نتیجه نمونه‌های لیگنین استخراج شده از نمونه‌های یکسان چوب از نظر گونه چوبی و وضعیت ریخت شناختی که با روش‌های مختلف به دست آمده‌اند، ممکن است دارای خصوصیات متفاوتی باشند(مانند تعداد گروه های فنولی و توزیع وزن مولکولی). این تفاوت ممکن است دلیلی بر وجود مواد دیگری به جز لیگنین در نمونه‌ها نیز باشد.

آزمایش نمونه‌ها ممکن است مستلزم تحقیق درباره نوع لیگنین و همگنی آنها باشد. برای مثال، در تعیین لیگنین به روش کلاسون[4] پروتئین‌ها و تانن‌ها به همراه لیگنین باقی می‌مانند. همچنین بایستی

1. p-Cumaric acid
2. p-Hydroxy benzoic acid
3. Dihydro coniferyl alcohol
4. Klason lignin