

ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
"ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА
ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ НА 1997-2000 ГОДЫ"

**Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая,
Д.Ф. Кушнарев**

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР
ПРИРОДНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО
СЫРЬЯ
И ПРОДУКТОВ
ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ**



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2000

Рецензенты: доктор хим. наук проф. Ю.А. Устынюк;
доктор хим. наук М.Л. Рабинович

Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. — М.: Химия, 2000. — 408 с.: ил.

ISBN 5–7245–1169–X

Книга посвящена применению спектроскопии ядерного магнитного резонанса в структурной химии древесины и других видов растительного сырья, нефти, угля и гуминовых веществ. Рассмотрены уникальные возможности методов ЯМР для измерения количественного фрагментного состава — наиболее адекватного способа представления химического строения, характера его изменений в различных процессах, а также предсказания некоторых практически важных свойств таких объектов.

Книга представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся химией и технологией переработки таких объектов, спектроскопистов и химиков-аналитиков, изучающих сложные органические системы, а также всех интересующихся современными возможностями спектроскопии ЯМР в количественном анализе.

Табл. 188. Ил. 89. Библиогр.: 511 назв.

К 1707000000–025 Без объявл.
050(01)–00

ISBN 5–7245–1169–X

© Центр "Интеграция", 2000 г.

Оглавление

Список основных сокращений	3
Введение	7
Глава 1. Анализ состава многокомпонентных систем природного происхождения методом ЯМР	16
1.1. Количественные аспекты спектроскопии ЯМР	16
1.1.1. Минимизация экспериментальных погрешностей интенсивности сигналов	16
1.1.2. Методы редактирования спектров ЯМР ^{13}C	25
1.1.3. Структурная информация из количественных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C	28
1.1.4. Идентификация и оценка содержания функциональных групп	40
1.2. Методика фрагментного анализа	62
1.2.1. Сравнительный анализ методов редактирования спектров ЯМР ^{13}C	62
1.2.2. Анализ ошибок определения фрагментного состава	67
1.2.3. Параметры фрагментного состава, их воспроизводимость и правильность	81
1.2.4. Автоматическая обработка спектров	86
1.3. Расчет структурных характеристик лигнинов	87
1.3.1. Расчет экспериментальных параметров из спектров ЯМР ^1H и ^{13}C	87
1.3.2. Статистическая обработка результатов эксперимента	94
1.3.3. Сравнение результатов количественного определения функциональных групп в лигнинах различными методами: химического анализа и спектроскопии ЯМР ^{13}C	100
Глава 2. Количественная спектроскопия ЯМР в химии древесины и лигнина	103
2.1. Прогнозирование энергии активации процесса самовозгорания древесины	104
2.2. Филогенез лигнина	109
2.2.1. Низкоорганизованные растения: сфагновый мох, хвощ топяной, папоротник орляк	110
2.2.2. Травянистые однолетние растения	118
2.2.3. Лигнины хвойных и лиственных пород древесины	132

2.3. Структурно-массовая неоднородность лигнинов	143	4.2. Спектроскопия ЯМР ^{13}C в изучении структуры компонентов углей	359
2.3.1. Строение лигнина, выделенного из древесины осины различными методами	144	4.2.1. Гуминовые кислоты	360
2.3.2. Строение макромолекул лигнинов и молекулярная масса	150	4.2.2. Битумоиды	363
2.3.3. Строение диоксанлигнинов хлопчатника, выделенных из различных его частей на разных стадиях формирования растения	160	4.3. Зависимость структуры ГК от методов их предобработки и выделения	367
2.4. Использование количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в исследовании биохимических, биотехнологических и технологических процессов переработки древесины	176	4.3.1. Влияние экстрагента	367
2.4.1. Биотрансформация лигнинов хвойных и лиственных пород под действием микроорганизмов	177	4.3.2. Влияние условий окисления KMnO_4	375
2.4.2. Лигнины водно-этанольного способа делигнификации древесины осины с использованием различных катализаторов	193	4.3.3. Механодеструкция бурых углей	377
2.4.3. Лигнины сульфатной и тиосульфатной делигнификации древесины осины	200	4.4. Спектроскопия ЯМР ^{13}C и ^{17}O в изучении физиологической активности ГК	379
2.4.4. Лигнины процессов делигнификации древесины сосны щелочными способами и с использованием катализаторов делигнификации	207	4.4.1. Спектроскопия ЯМР ^{13}C	380
2.4.5. Структурные изменения диоксанлигнина ели при действии пероксида водорода и боргидрида натрия	213	4.4.2. Спектроскопия ЯМР ^{17}O	382
2.5. Дегидрогенизационная полимеризация, катализируемая ферментами. Исследование химической структуры полимеров	218	Литература	387
2.5.1. Теоретическое исследование дегидрогенизационной полимеризации <i>o</i> -метоксифенола	219		
2.5.2. Исследование химической структуры полимеров методами ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии	228		
Глава 3. Применение количественной спектроскопии ЯМР в нефтехимии	238		
3.1. Состав нефтей и газоконденсатов	239		
3.2. Предсказание технических характеристик нефтепродуктов	249		
3.2.1. Бензины и бензиновые фракции	249		
3.2.2. Дизельные и котельные топлива	257		
3.2.3. Содержание и типы олефиновых групп в нефтях и нефтепродуктах	261		
3.2.4. Масла термодиффузионного разделения (ТДР)	265		
3.3. Мониторинг химических процессов	270		
3.3.1. Производство базовых масел	270		
3.3.2. Получение реактивных топлив	275		
3.4. Особенности строения асфальтенов	290		
3.4.1. Спектры ЯМР ^1H	290		
3.4.2. Определение содержания слоисто-пачечных ассоциатов	296		
3.4.3. Сравнительный анализ асфальтенов различного происхождения	301		
3.4.4. Оценка молекулярной массы	303		
3.5. Оптимизация процессов переработки нефти	310		
3.5.1. Каталитический крекинг тяжелых газойлей коксования	310		
3.5.2. Модификация катализатора и состав продуктов крекинга	324		
3.5.3. Гидроочистка тяжелого нефтяного сырья	329		
3.6. Сероорганические соединения нефти	336		
Глава 4. Гуминовые вещества и угли	346		
4.1. Представления о гумификации, функциях и строении гуминовых веществ	346		
4.1.1. Генезис	346		
4.1.2. Функции гуминовых веществ	349		
4.1.3. Молекулярное строение гумусовых кислот	352		

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АК	— Ароматическое Кольцо	ФОПИ	— Фазовое Обращение
АЦП	— Аналого-Цифровой Преобразователь		Последовательности Импульсов
ГВ	— Гуминовые Вещества	ФПСЕ	— ФенилПропановая Структурная Единица
ГК	— Гумусовые (Гуминовые) Кислоты	ФС	— Фрагментный Состав
ГМК	— Гимато-Мелановые Кислоты	ХМА	— Химические Методы Анализа
ГМФА	— ГексаМетилФосфотри-Амид	ХС	— Химический Сдвиг
ГУК	— Гумато-Углеводные Кислоты	ЯМР	— Ядерный Магнитный Резонанс
ДМСО	— ДиМетилСулфОксид	ЯЭО	— Ядерный Эффект Оверхаузера
ИСИ	— Инвертирующий Составной Импульс	CP/MAS	— ядерный магнитный резонанс в твердом теле (Cross Polarization/Magic Angle Spinning)
КССВ	— Константа Спин-Спинового Взаимодействия	CSE	— Conventional Spin Echo
м.д.	— миллионная доля	DEPT	— Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
ПМЦ	— ПараМагнитный Центр	GASPE	— GAted SPin Echo
СИС	— Спад Индуцированного Сигнала	IGD	— Inverse Gated Decoupling
СКО	— Средне Квадратичное Отклонение	INADEQUATE	— Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment
ССП	— Средние Структурные Параметры	INEPT	— Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer
СЭ	— Спиновое Эхо	PFSPE	— Proton Flip SPin Echo
СЭНИП	— Спиновое Эхо с Неселективным Импульсом по Протонам	QOSPE	— Quaternary Only SPin Echo
СЭШОП	— Спиновое Эхо с Широкополосным Облучением Протонов	SEBBORD	— Spin Echo with Broad Band Off Resonance Decoupling
ТМС	— ТетраМетилСилан	SEMUT	— Subspectral Editing using a Multiple quantum Trap
ТФУК	— ТриФторУксусная Кислота		

*Светлой памяти
нашего Учителя — профессора
Анастасии Васильевны Калабиной*

ВВЕДЕНИЕ

Основной мотивацией написания этой книги явилось желание ее авторов привлечь внимание специалистов в области химии и технологии переработки нефти, угля, древесины и других видов природного органического сырья к уникальным возможностям спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для количественного анализа и изучения строения многокомпонентных систем, мониторинга технологических процессов их переработки, наконец, предсказания свойств продуктов превращений на основе их спектров ЯМР. Занимаясь решением таких проблем более двух десятилетий с использованием лучших образцов аппаратуры ЯМР, мы сочли целесообразным построить книгу целиком на типичных примерах из собственной практики, естественно, базируясь на тех достижениях мирового опыта по каждой конкретной проблеме, которые были известны на момент ее решения.

1. О методах анализа природного органического сырья

Совершенно очевидно, что важнейшей задачей научно-технического прогресса в начале третьего тысячелетия будет вовлечение в переработку всех видов природного органического сырья с использованием новых технологий, удовлетворяющих комплексу жестких и часто противоречащих друг другу требований, таких как экологическая безопасность и высокая эффективность по выходу и качеству целевых продуктов, низкая энергоемкость и безотходность. Одним из наиболее серьезных сдерживающих факторов на пути решения этой задачи все чаще выступает дефицит знаний о строении вещества, подвергаемого переработке. Прогресс невозможен без расширения арсенала точных методов количественного анализа, адекватно описывающих не только элементный состав, что ныне не составляет трудностей, но и молекулярное строение и надмолекулярную структуру природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

При разработке новых методологий и методик анализа большинства видов исходного природного органического сырья (нефть, уголь,

сланцы, торф и другие органические вещества литосферы, растительное сырье) нельзя не учитывать их принципиальные особенности, такие как многокомпонентность, структурная и фазовая неоднородность, полидисперсность и т.д. Эти особенности обуславливают не только вариацию в широких пределах свойств объектов в зависимости от окружающих условий, но и существенно ограничивают применимость (и в общем случае — достаточность) стандартных химических и физико-химических методов анализа, в частности, наиболее распространенных на практике атомно-спектральных, спектрофотометрических, хроматографических и электрохимических. Описание таких супрамолекулярных систем на языке элементного состава малоинформативно. Количественное представление их на языке привычных структурных формул, т.е. в форме компонентного состава, обычно просто невозможно. Это связано с тем, что помимо переменного состава и строения многочисленных компонентов структура и свойства системы в целом определяются не только (и не столько) ковалентными химическими связями в отдельных молекулах, но и слабыми невалентными взаимодействиями, такими как комплексообразование, гидрофобные взаимодействия, водородные связи, самоассоциация и т.д. Поэтому все деструктивные методы анализа неэффективны. Многочисленные интегральные методы, т.е. дающие какую-то одну брутто-характеристику системы, также не раскрывают природу строения и свойств. Наконец, великолепные возможности и достоинства хромато-масс-спектрометрии (чувствительность, селективность, высокая разрешающая способность), проявляющиеся при анализе низкомолекулярных смесей, полностью утрачиваются при попытках изучения таких объектов, как нефтяные асфальтены, битуминозные пески, лигнин, гуминовые вещества в нативном виде и т.д.

Достаточной универсальностью среди широко распространенных неdestructивных методов анализа природного органического сырья обладают только методы спектроскопии — оптической, ЯМР и ЭПР. Среди них метод ЭПР, являясь самым чувствительным, имеет тем не менее самую ограниченную применимость, поскольку обеспечивает сведения только о той части объектов, которая обладает парамагнетизмом за счет присутствия ионов тяжелых металлов, комплексов с переносом заряда или органических радикалов. И все-таки, характеризуя на строго количественном уровне наиболее химически активную часть в основном диамагнитной системы, метод ЭПР часто дает крайне ценные сведения о трех наиболее важных группах характеристик вещества: состав, строение, структура.

Оптические методы, обладающие высокой чувствительностью и пригодные для изучения вещества в любом агрегатном и фазовом состоянии, обеспечивают весьма ценный массив данных о природном органическом сырье. Недостаток этой группы методов для количественного анализа заложен в их физической сущности: интенсивности линий поглощения, излучения или рассеяния в электронных и колебательных спектрах связаны с количеством химических связей, функциональных групп и структурных фрагментов, ответственных за них, нелинейно. Для получения количественной структурной информации необходимо учитывать вероятности переходов, полярность и поляризуемость связей, разности энергий возмущенных состояний и т.д. В итоге оптическую спектроскопию можно признать полуквантовым методом частичного определения строения природного органического сырья.

Спектроскопия ЯМР имеет на сегодняшний день наибольшее богатый и успешный опыт установления как химической структуры индивидуальных органических соединений природного и синтетического происхождения, так и деталей их электронного и пространственного строения. Рассмотрим, опираясь на этот опыт, основные предпосылки использования метода для количественного анализа многокомпонентных природных объектов.

2. О возможностях и ограничениях спектроскопии ЯМР

Можно полагать, что ограниченное использование спектроскопии ЯМР в изучении строения природного органического сырья обусловлено рядом обстоятельств. Наиболее важное среди них — незнание основных возможностей, особенностей и ограничений применения спектроскопии ЯМР к таким объектам. Это не удивительно, поскольку нам не известно ни одной обобщающей монографии на эту тему. Результатом являются ошибочные представления об исключительно низкой чувствительности метода ЯМР, чрезвычайно большой трудоемкости и длительности анализов, их непомерно высокой стоимости, малой информативности спектров, наконец, трудностях адаптации полученной информации к образам и понятиям, принятым в химии нефти, угля, древесины и т.п.

Спектроскопия ЯМР основана на явлении резонансного поглощения энергии высокочастотного электромагнитного поля ядрами атомов, имеющими не равный нулю магнитный момент. При этом частоты поглощения зависят от изотопной разновидности атома, а для одного вида изотопов — от положения атома в молекуле, т.е. его пространственного и электронного окружения. Вопросы физической природы явления ЯМР, теории метода, его экспериментально-методической аранжировки, природы и анализа спектральных

параметров, разнообразных приложений в химии изложены в десятках изданий разной степени сложности (например, [1—6]*). Соответствующий материал не включен в эту книгу, так как вдвое увеличил бы ее регламентированный объем. Ограничимся перечислением наиболее важных обстоятельств, аргументирующих утверждение об исключительной информативности спектроскопии ЯМР в изучении состава, строения, структуры и свойств систем, обозначенных в названии книги:

1. Все элементы, входящие в состав органических природных веществ и материалов, имеют стабильные изотопы, спектры ЯМР которых можно регистрировать: водород — ^1H и ^2H , углерод — ^{13}C , азот — ^{14}N и ^{15}N , кислород — ^{17}O , сера — ^{33}S .

2. Интегральные интенсивности (площади) отдельных сигналов в спектрах ЯМР прямо пропорциональны количеству ответственных за них ядер при использовании корректной экспериментальной методики регистрации спектров.

3. Однотипные ядра, принадлежащие различным молекулярным фрагментам, имеют характеристические для этих фрагментов химические сдвиги, т.е. частоты поглощения, что позволяет осуществлять их дифференцированное определение с представлением результатов в виде таблиц фрагментного состава.

4. Выполнение фрагментного анализа на основе данных совокупности спектров ЯМР не требует при регистрации спектров использования эталонов и внутренних стандартов, так как основано на стехиометрических отношениях.

5. Особенности агрегатного состояния, дисперсность, элементный состав, молекулярно-массовое распределение и другие характеристики системы не препятствуют получению спектров ЯМР.

6. Парамагнетизм реальных объектов природного происхождения, как правило, не снижает информативности их спектров ЯМР, а, напротив, позволяет получать дополнительные сведения о таких системах.

7. Процедура регистрации спектров ЯМР, сбора и обработки информации по различным ядрам больших серий объектов легко может быть осуществлена в автоматическом режиме.

8. Невысокая чувствительность метода ЯМР на ядрах с малым природным содержанием (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O и ^{33}S) компенсируется использованием образцов большой массы и увеличением длительности эксперимента.

9. Информация о молекулярном строении объектов исследований может быть представлена на различных уровнях дискретизации (фрагментный, структурно-групповой, компонентный состав) или в виде специальных физико-химических, физиологических, химмотологических, реологических и др. характеристик.

10. Результаты ЯМР-анализа могут быть адаптированы для калибровки других более доступных физико-химических методов, особенно ИК-спектроскопии.

11. Особую ценность метода ЯМР обеспечивает разнообразие технологий многомерных экспериментов, в которых помимо частоты и интенсивности линий поглощения каждое ядро может быть охарактеризовано рядом количественных параметров его взаимодействия с окружающими ядрами, атомами и молекулами.

Доказательство корректности некоторых из перечисленных выше положений (например, 4—7) составляет содержание самостоятельных разделов настоящей книги.

Сочетание всех указанных достоинств метода, наличие достаточного количества мультиядерных Фурье-спектрометров ЯМР со сверхпроводящими магнитами в ведущих исследовательских лабораториях, снижение стоимости серийной аппаратуры ЯМР позволяют считать применение метода для изучения интересующих нас систем полностью оправданным экономически при условии, что значимость решаемых проблем адекватна усилиям и затратам на их разрешение.

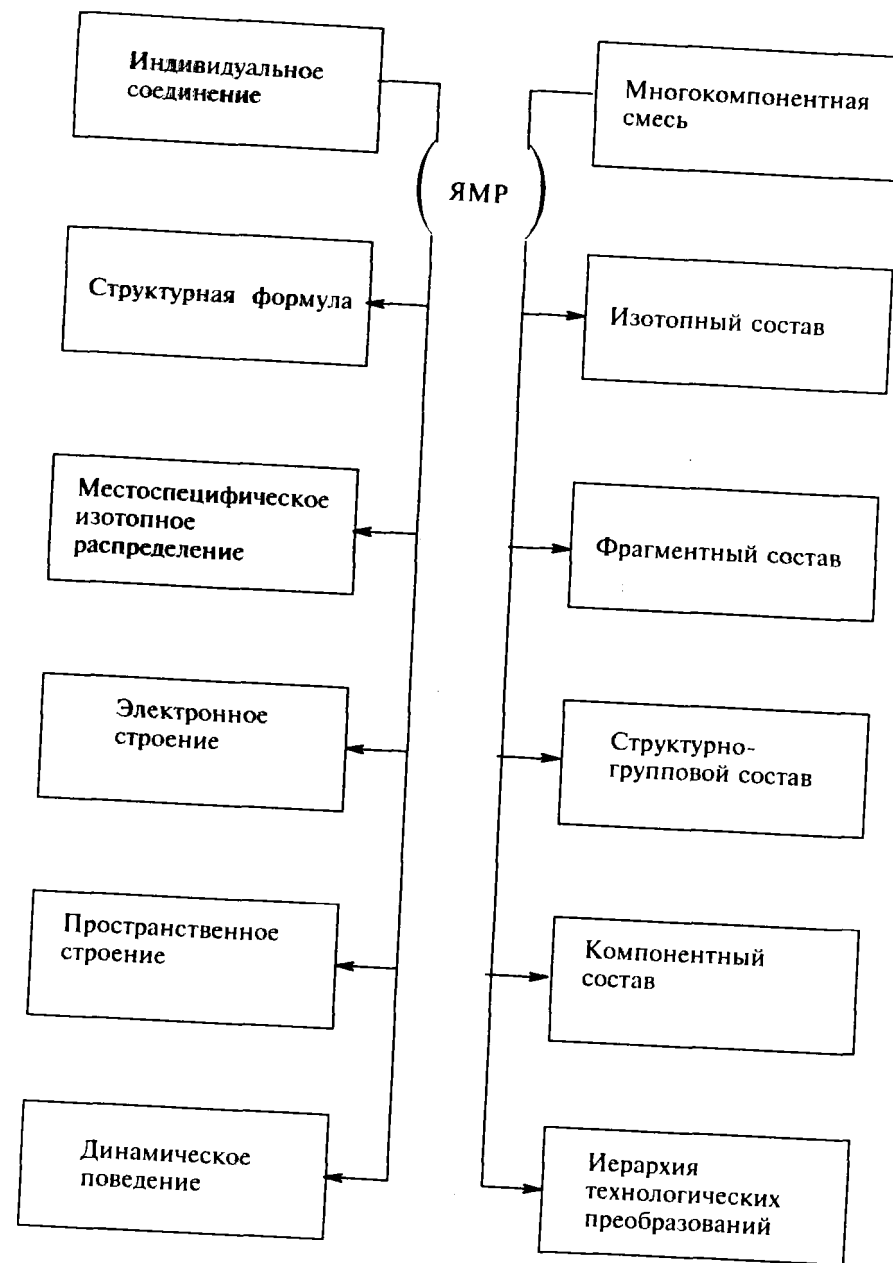
3. О фрагментном составе

Характер итоговой информации, получаемой из спектров ЯМР индивидуальных соединений и их сложных смесей, содержащих десятки и сотни компонентов, существенно различается, как это показано на приведенной ниже схеме (см. с. 12)

Не касаясь анализа источников информации об индивидуальных соединениях, методы получения которой из спектров ЯМР представлены, в частности, в работах [1—6] и на которой базируются основные подходы к анализу многокомпонентных смесей, рассмотрим различные уровни интерпретации ЯМР-спектров последних.

Изотопный состав — элементный состав, детализированный по содержанию изотопных разновидностей элементов. Содержание наблюдаемых ЯМР минорных изотопов (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S) не всегда строго пропорционально содержанию основных (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{32}S). Характер отклонений позволяет судить об особенностях географического происхождения, генезиса природного сырья, технологии его переработки.

* Представлены некоторые учебно-методические пособия, изданные в последние десятилетия на русском языке.



Структурно-групповой состав характеризует представительность гомологических рядов соединений, наиболее типичных для объекта. Это играет важную роль, например, при классификации нефтей и нефтепродуктов, которая основывается на относительном содержании алканов, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Компонентный или индивидуальный состав в его общепринятом понимании обеспечивает установление структурных формул и количественного содержания каждого компонента и может быть определен из количественных спектров ЯМР с высокой точностью для относительно простых смесей, фракций и групп соединений.

Фрагментный состав — наиболее универсальная и строгая форма количественного представления данных из совокупности спектров ЯМР, в первую очередь ^1H и ^{13}C [7, 8]. Он характеризует содержание в исследуемом объекте всех углеводородных фрагментов (CH_n , где $n = 0 \div 3$), гетероатомных фрагментов и функциональных групп ($-\text{O}-$, $=\text{O}$, $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}=\text{O}$, COOH , $-\text{S}-$, $>\text{S}=$, $>\text{S}<$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $>\text{N}-$, $\gg\text{N}$, $\gg\text{N}$, $\equiv\text{N}$ и т.д.). Анализ веществ нерегулярного строения путем количественного определения всех составляющих его структурных элементов может быть полезным способом представления химического состава исследуемых объектов только при соблюдении трех условий: если он обеспечивает полноту описания объекта; обладает способностью количественного мониторинга его химических превращений; обладает способностью предсказания свойств объектов или хотя бы их изменений. Конкретный набор фрагментов в каждом случае определяется их представительностью (например, ацетиленовые и алленовые фрагменты для природного органического сырья нетипичны), необходимым уровнем дискретизации (например, замещенные ароматические атомы углерода можно определять либо суммарно, либо отдельно — кислород-, азот-, серо- и углеродзамещенные), а также реальными экспериментальными возможностями метода ЯМР на различных ядрах применительно к объекту (например, спектры ЯМР ^{17}O нерегулярных биополимеров лигнина, в отличие от целлюлозы, получить не удастся).

Язык фрагментного состава является основной и универсальной формой представления результатов в этой книге, хотя во многих случаях, где есть необходимость, используется язык структурно-группового или компонентного состава. Однако любые сравнения объектов, в частности иерархия структурных преобразований, получаемая из спектров ЯМР, строится на сравнении фрагментного состава объекта до и после этапа химико-технологических превращений.

4. О структуре книги и ее читателе

Наиболее значительной общей задачей, поставленной перед собой и реализованной авторами книги, было надежное обоснование положительных ответов на три следующих вопроса:

1. Можно ли рассматривать фрагментный состав сложной смеси органических соединений как универсальный и адекватный молекулярному строению «отпечаток пальца» объекта независимо от его особенностей?

2. Позволяет ли фрагментный состав прогнозировать некоторые интегральные технические и физико-химические свойства объекта, являющиеся часто неаддитивными для многокомпонентных систем?

3. Позволяет ли фрагментный состав детально анализировать характер изменений многокомпонентных систем в химических превращениях, выявляя иерархию и доминирующие типы последних?

Разработке первого из поставленных вопросов посвящена глава 1, в которой рассмотрены общие вопросы количественной спектроскопии ЯМР, особенно на ядрах ^1H и ^{13}C , описана идеология разработанной авторами оригинальной методики, проведена ее метрологическая оценка, а также рассмотрены некоторые специфические особенности ее применения к различным по природе объектам, в первую очередь нефти, углю и лигнину.

Последующие главы содержат примеры, демонстрирующие большие потенциальные возможности количественной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S растворов при изучении строения и структуры, особенностей химической модификации и свойств древесины и лигнина (глава 2), нефти и нефтепродуктов (глава 3), гуминовых веществ и углей (глава 4). Объем этих глав неравноценен, что обусловлено следующими причинами.

Наибольший объем главы 2 продиктован тем, что на момент выхода в свет этой книги материал этой главы остается наиболее оригинальным и не имеет аналогов в мировой литературе. Глава 3 несколько лаконичней, несмотря на многообразие затронутых в ней вопросов. Авторы не преследовали цели изложить в ней во всей полноте даже собственные результаты. Они только наметили ряд относительно новых аспектов применения ЯМР в нефтехимии, которые могут быть полезны для исследований по технологии переработки нефти и различного углеводородного сырья. Наконец, самая небольшая глава 4, касающаяся углей и гуминовых веществ, включена в книгу не столько по причине важности или оригинальности результатов авторов в этой области, сколько с целью демонстрации универсальности развиваемого подхода как к полимерам нерегулярного и регулярного строения, многокомпонентным низкомолекулярным смесям, дисперсным системам типа

асфальтенов, так и иным агломератам. Эта же причина — единство подхода — обусловила тот факт, что все эти главы не стали содержанием отдельных книг.

Следует указать, что представление этих четырех глав как единого целого существенно расширяет круг потенциальных читателей книги. Глава 1 в основном адресована спектроскопистам и химикам-аналитикам, более интересующимся методической стороной настоящей работы, чем конкретными объектами. Тем не менее ознакомление с последующими главами будет для них не менее полезным, так как многие конкретные методические вопросы раскрываются именно там. Для химиков и технологов, занимающихся конкретными областями переработки древесины, нефти и угля, специалистов в смежных областях важнее не метод, а объекты, т.е. проблемы и результаты, связанные с ними. Поэтому предметные главы адресованы именно им. Ознакомление таких читателей с главой 1 необходимо только для понимания смысла тех или иных структурных параметров. Более детальное прочтение ими этой главы целесообразно только после предварительного ознакомления со спектроскопией ЯМР. Очевидная многоадресность книги, как и тот факт, что она содержит в себе элементы не только научной монографии, но и учебного пособия и даже справочного издания, по-видимому, не способствует ее легкому пониманию. Тем не менее авторы надеются, что представленный материал поможет скептикам если не понять, то хотя бы ощутить исключительную полезность Фурье-спектроскопии ЯМР высокого разрешения в растворах для решения самых разнообразных проблем химии и химической технологии природного органического сырья.

Авторы выражают искреннюю признательность своим коллегам по совместным исследованиям за предоставленные образцы и плодотворное сотрудничество. Неоценимый вклад в выполнение отдельных разделов работы внесли к.х.н. В.М. Полонов, к.х.н. Т.В. Афонина, к.х.н. А.В. Рохин и Т.Е. Федорова. Благодарим А.В. Рохина и С.В. Федорова за участие в подготовке рукописи.

Искренняя благодарность рецензентам — д.х.н. Ю.А. Устынкову и д.х.н. М.Л. Рабиновичу — за внимательное прочтение и замечания по рукописи, которые мы постарались учесть. Авторы будут признательны тем читателям, которые продолжают труд рецензентов.

Глава 1

АНАЛИЗ СОСТАВА ЭМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР

ис. 1.1. Схема
оличественного
ксперимента ЯМР

Количественные аспекты спектроскопии ЯМР

1.1.1. Минимизация экспериментальных погрешностей интенсивности сигналов

Применение Фурье-спектроскопии ЯМР в количественном анализе основано на прямой пропорциональности молярной концентрации магнитно-активных ядер, интегральной интенсивности соответствующего сигнала поглощения (I) в спектре и проекции макроскопической намагниченности (векторной суммы магнитных моментов этих ядер) на плоскость, перпендикулярную направлению внешнего магнитного поля (M_{xy}), в момент начала считывания интерферограммы [9]:

$$I = kM_{xy} \quad (1.1)$$

В условиях одноимпульсного возбуждения

$$M_{xy} = M_z \sin \gamma \cdot B_1 t_p \quad (1.2)$$

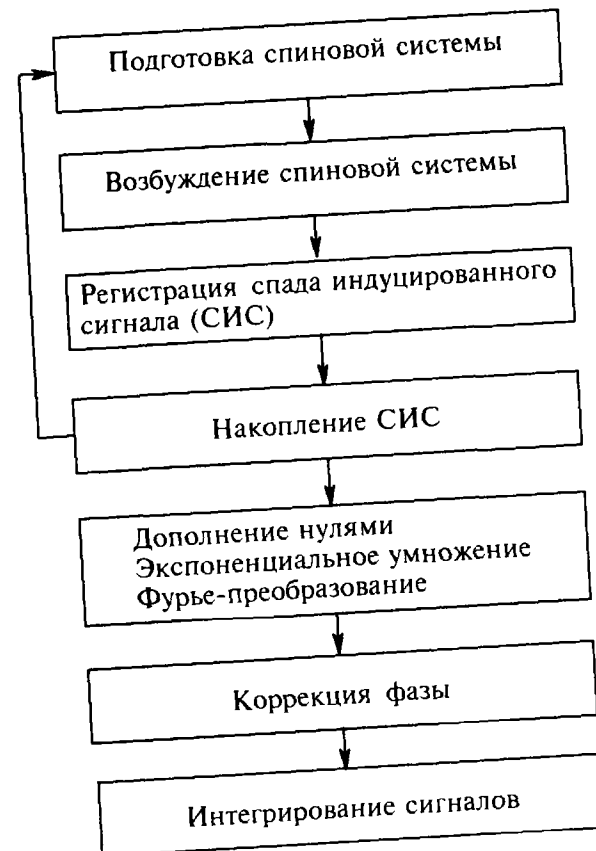
где M_z — макроскопическая намагниченность вдоль внешнего магнитного поля в момент приложения импульса; γ — гиромагнитное отношение рассматриваемых ядер; B_1 — напряженность переменного магнитного поля; t_p — длительность импульса.

В равновесных условиях величина M_z линейно связана с числом соответствующих ядер [10]:

$$M_z = M_0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2 J_s (J_s + 1) B_0}{3kT} N_n \quad (1.3)$$

где B_0 — напряженность внешнего магнитного поля; $\hbar$ — постоянная Планка; J_s — спинное квантовое число; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; N_n — число ядер.

Условия количественного ЯМР-эксперимента должны исключать или учитывать отклонения от соотношений (1.2) и (1.3) и обеспечивать единую для всех сигналов спектра пропорциональность (1.1). Его блок-схема представлена на рис. 1.1. Поскольку ошибки, появляющиеся на последних этапах эксперимента, существенно искажают результаты, полученные на более ранних этапах, целесообразно начать рассмотрение источников погрешности с процедуры интегрирования сигналов в спектре.



Интегрирование сигналов

Сигналы ЯМР в частотном представлении, хранящиеся дискретно в памяти ЭВМ, интегрируют численно в одном из приближений: прямоугольном, трапециевидном, параболическом [11—13]. Способ интегрирования с использованием аппроксимации сигналов набором лоренцевых кривых [12, 14] неприменим в анализе сложных смесей, поскольку требует точного задания числа сигналов и чувствителен к неоднородности B_0 , определяющей искажения формы сигналов [15].

Точность интегрирования зависит от частоты выборки — цифрового разрешения спектра [11, 13, 16, 17], причем величина и знак систематического отклонения (σ_1) определяются положением точек выборки относительно максимума сигнала [13]. Если форма сигнала поглощения соответствует лоренцевой кривой, при отно-

шении ширины линии (L) к частоте выборки (Δ), равном двум, $\sigma_1 < 0,5\%$ [11]. Для получения необходимого L/Δ можно использовать процедуру дополнения нулями [12, 17] и, если не требуется разделения перекрывающихся сигналов, экспоненциального умножения [14, 18] спектра во временном представлении.

Зависимость ошибки от выбранного диапазона интегрирования ($\Delta\nu$) для сигнала лоренцевой формы имеет вид [12]

$$\sigma_2 = 100 \left(1 - \frac{1}{\pi} \arctg \frac{2\Delta\nu}{L} \right). \quad (1.4)$$

Поскольку в спектроскопии ЯМР измеряют относительные интегральные интенсивности, нет необходимости интегрировать сигналы в бесконечном диапазоне. Достаточно, чтобы он был одинаков (в единицах ширины линии) у сравниваемых сигналов [12]. Это правило справедливо и при отклонениях формы реальных сигналов от лоренцевой, если эти отклонения определяются градиентами B_0 . В анализе смесей проблема выбора диапазона интегрирования, по-видимому, не стоит столь остро, поскольку интегрированию подвергаются большие участки спектров, содержащие неразрешенные сигналы [18], для большинства из которых отношение $\Delta\nu/L$ велико.

Зависимость ошибки интегрирования от отношения сигнал/шум (S/N) проанализирована в работах [12, 13]. Отмечено [12], что интегральная интенсивность слабых сигналов систематически недооценивается. Для объяснения этого авторы предположили, что шум не является случайной величиной. Однако это противоречит известным результатам [19]. По-видимому, отмеченная недооценка малых сигналов связана с тем, что при неидеальной базовой линии крылья сигнала, где спектральная плотность (I_ν) ниже среднеквадратичного отклонения (СКО) шума (σ_N), "обрезаются". В табл. 1.1 приведены экспериментальные [12] и теоретические относительные ошибки интегрирования сигналов с различными S/N , которые подтверждают это предположение.

Вместе с тем относительное СКО (σ_3), характеризующее случайную ошибку, отлично коррелирует с обратным отношением S/N :

$$\sigma_3 = 90,2(1,3)(S/N)^{-1} - 0,29(0,39); \quad (1.5)$$

$$s = 0,8; f = 0,038; r = 0,9993; n = 8,$$

где s — стандартное отклонение корреляции; f — отношение s к СКО функции; r — коэффициент корреляции; n — число точек; в фигурных скобках — стандартное отклонение коэффициентов.

Следовательно, наложение экспериментального шума приводит, с одной стороны, к случайной ошибке интегрирования, с дру-

Таблица 1.1. Влияние отношения S/N на воспроизводимость и правильность интегрирования сигналов ЯМР

$S/N^{a), б)}$	Относительное СКО, % ^{а)}	Относительная погрешность, %	
		экспериментальная ^{а)}	теоретическая ^{б)}
60,6	1,7	3,4	3,6
40,4	2,6	4,0	4,5
24,6	3,7	5,7	5,7
13,2	6,6	7,6	7,8
9,0	9,7	9,8	9,5
5,4	15,5	13,0	12,3
2,8	30,4	28,0	17,2
1,4	65,1	42,0	24,7

^{а)} Из [12].

^{б)} Пересчитано на пиковую интенсивность шума, равную $5\sigma_N$ [19].

^{в)} Рассчитана по формуле $100 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arctg[5(S/N) - 1]^{1/2} \right)$.

гой — к неточности учета искажений базовой линии, ответственных за систематическое отклонение. Очевидно, что при интегрировании больших участков перекрывающихся сигналов (а это типичная ситуация в анализе сложных смесей [18]) вклад первой ошибки будет падать, а второй — возрастать.

Общие приемы увеличения S/N тщательно рассмотрены в обзоре [20]. Отметим лишь важные для дальнейшего рассмотрения способы: подавление отраженного шума с помощью частотного фильтра, накопление спада индуцированного сигнала (СИС), экспоненциальное умножение, использование квадратурного детектирования [21, 22].

Искажение базовой линии может быть обусловлено разными причинами. Наиболее важные из них: ненулевое время восстановления спектрометра [21–24], перегрузка аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и памяти ЭВМ [25, 26], отклик частотного фильтра [24, 27], наложение отраженных крыльев сигнала дисперсии при линейной фазовой коррекции спектра с широкими сигналами [21, 22, 24]. Основные способы ослабления искажений базовой линии: оптимизация задержки между импульсом и началом считывания [24–27]; установка усиления, исключающего переполнение АЦП [25, 26]; снижение частоты выборки, в том числе за счет использования квадратурного детектирования [21, 22, 24]; установка частот обрезания фильтра больше ширины спектра [24, 27]. Однако перечисленные методы не гарантируют получения идеальной базовой линии. Остаточные искажения базовой линии учитывают использованием различных аппроксимирующих функций [12, 28, 29].

Итак, ошибка интегрирования, связанная с искажением базовой линии (σ_4), имеющая систематический характер, зависит одновременно от особенностей спектрометра, условий эксперимента и исследуемого объекта. Точность ее учета зависит от величины шума, размера участков интерполяции и выбранной аппроксимирующей функции при коррекции базовой линии.

Еще один источник ошибок интегрирования — перекрывание сигналов (σ_5). Если их число невелико, для разделения используют аппроксимацию набором лоренцевых кривых [12, 14]. Точность разделения в этом случае определяется искажением формы сигналов, степенью перекрывания, величиной шума и цифровым разрешением спектра. В анализе многокомпонентных смесей стоит другая задача — разделение перекрывающихся групп сигналов [30, 31], каждая из которых является совокупностью большого числа отдельных линий, количество и положение которых непредсказуемо.

Коррекция фазы

Выделяют три типа фазовых искажений сигналов в частотном представлении спектра [9, 32, 33]:

- искажения нулевого порядка, не зависящие от частоты, вызванные неправильной настройкой фазы детектора;
- искажения первого порядка, линейные относительно частоты, возникающие в результате введения задержки между импульсом и началом считывания, ограниченности величины B_1 [34] и отклика частотного фильтра [24, 27];
- искажения второго порядка, нелинейные относительно частоты, появляющиеся вследствие остаточной поперечной намагниченности [35], наложения отраженных сигналов, большой задержки считывания, нелинейности отклика частотного фильтра вблизи точки обрезания.

Для получения корректной количественной информации необходимо исключить фазовые аномалии второго порядка. Это достигается [32, 33] верным заданием спектрального диапазона, ширины пропускания фильтра и задержки считывания, а также использованием процедуры фазового обращения последовательности импульсов (ФОПИ) [36], которая позволяет, кроме того, исключить постоянные приборные помехи и при прочих равных условиях уменьшает искажение базовой линии [27].

Фазовая коррекция нулевого и первого порядков осуществляется путем комбинации реальной и мнимой частей преобразованного спектра обычно под контролем оператора [9, 33]. При неточной коррекции наложение сигнала дисперсии вызывает недооценку (σ_6) площади сигнала [37]. В качестве критерия минимизации фазовых ошибок при измерении интегральной интенсивности оди-

ночных сигналов предложено [38] использовать произведение его высоты на ширину на полувысоте. Однако этот критерий невозможно использовать в случае перекрывающихся сигналов в спектрах сложных смесей.

Дополнение нулями.

Экспоненциальное умножение.

Фурье-преобразование

Операция дополнения нулями спектра во временном представлении позволяет увеличить цифровое разрешение преобразованного спектра [39, 40] и, следовательно, дает возможность независимо установить ширину спектрального диапазона, число точек считывания и показатель экспоненциального умножения (L_e). Кроме того, она дает некоторое увеличение соотношения S/N [39].

Умножение СИС на спадающую экспоненту применяется исключительно для увеличения S/N [16, 20], причем максимальный эффект достигается при $L_e = -L$ [20].

Операции дополнения нулями, экспоненциального умножения и Фурье-преобразования выполняет ЭВМ, поэтому вносимые ошибки зависят от точности численных представлений параметров. Для ЭВМ с длиной слова 24 бит погрешности такого рода пренебрежимо малы [41].

Накопление СИС

Накопление сигналов — неременное условие получения необходимого соотношения S/N, которое растет пропорционально квадратному корню из числа проходов (n) [20, 42]. Этот этап не вносит ошибок.

Регистрация СИС

Между окончанием импульса и включением приемника необходима аппаратная задержка [9] длительностью несколько десятков микросекунд. Ощутимый спад M_{xy} за это время возможен только для специфических объектов (сильно парамагнитных веществ и/или находящихся в твердой фазе) и в общем случае для растворов может не рассматриваться.

Неравномерное уменьшение интенсивности сигналов в спектре, вызываемое частотным фильтром (σ_7) [26, 43, 44], можно исключить, установив частоту обрезания фильтра вдвое выше максимального сдвига сигнала от несущей частоты [24, 27, 45].

Нелинейность схем детектирования и усиления вызывает появление в преобразованном спектре ложных пиков на частотах, крат-

ных сдвигу основного сигнала. Однако даже при нереально больших искажениях интенсивность этих пиков составляет несколько процентов от основного сигнала и быстро затухает по мере удаления от него [34].

При неточной настройке фазы и амплитуды каналов квадратурного детектора в спектре появляются отраженные относительно несущей частоты сигналы. Использование процедуры ФОП уменьшает их интенсивность [21, 22].

Анализ зависимости точности представления СИС от цифрового разрешения АЦП показывает, что использование АЦП с разрешением 12 бит достаточно, если спектр не содержит несоизмеримых по интенсивности сигналов [41].

Время считывания (t_a) должно обеспечивать полную регистрацию СИС [44, 46]. Возникающие в противном случае искажения формы сигналов [33] могут увеличить σ_1 [47].

Возбуждение спиновой системы.

Подготовка спиновой системы (релаксация)

Недостаточная величина амплитуды импульса радиочастотного поля B_1 приводит к уменьшению интенсивности сигналов по мере удаления от несущей частоты [26]. Зависимость соответствующей погрешности (σ_8) от длительности 90° -импульса ($t_p^{\pi/2}$) и положения сигнала исследована в работе [34]. Если $t_p \approx 25$ мкс и $\Delta\nu \approx 5$ кГц, то $\sigma_8 \approx 1\%$ [34].

В сложных импульсных экспериментах возникает погрешность (σ_9), связанная с пространственной неоднородностью B_1 [48], неточностью определения и установки длительности импульсов, неидеальностью их формы. Предложено устранять указанные эффекты использованием составных импульсов, компенсирующих их собственное несовершенство [49, 50]. Для устранения эффекта неоднородности прибегают также к ограничению объема образца до размера катушки передатчика [9].

Основные причины искажения истинных количественных соотношений между интенсивностями сигналов на этом этапе: насыщение [51] и ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) [52].

Насыщение возникает в случае, если энергия, прилагаемая к спиновой системе, в среднем превышает энергию, рассеиваемую ею в окружающую среду (решетку) путем релаксации [32]. Мерой подаваемой энергии в импульсной спектроскопии ЯМР служит угол опрокидывания намагниченности (θ), а мерой эффективнос-

сти спин-решеточной релаксации — характеристическое время (T_1) экспоненциального восстановления M_z :

$$M_z = M_0[1 - \exp(-t/T_1)], \quad (1.6)$$

где t — время.

При допустимой относительной погрешности за счет насыщения σ_{10} (%) и угле $\theta = \pi/2$ время t должно удовлетворять условию [53]

$$t \geq \ln \frac{100}{|\sigma_{10}|}. \quad (1.7)$$

Использование меньших углов θ при той же величине σ_{10} снижает общую эффективность накопления [53].

Величину T_1 ядер можно искусственно уменьшить добавлением в образец парамагнитного вещества (релаксанта) [44, 46–58], что позволяет на несколько порядков сократить время экспонирования при анализе объектов, содержащих медленно релаксирующие ядра, например четвертичные атомы углерода [54, 59–61]. Наиболее распространенные релаксанты — $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ и $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ [62] обеспечивают эффективное уменьшение T_1 [54, 58–61], малое уширение линий [61], малое смещение сигналов [58, 63], характеризуются хорошей растворимостью и химической инертностью. Для первого получена зависимость между временем спин-решеточной релаксации за счет парамагнетизма (T_1^E) и его молярной концентрацией [54]:

$$T_1^E = \frac{0,04}{[\text{Cr}(\text{AcAc})_3]}. \quad (1.8)$$

Недостатком релаксантов в специфических случаях является существование предпочтительных ориентаций молекул релаксанта по отношению к некоторым функциональным группам анализируемого объекта [57, 62, 64, 65].

Наиболее важный для количественного анализа объектов случай проявления ЯЭО — регистрация спектров ЯМР ^{13}C в условиях полного подавления спин-спиновой взаимоделиствия с протонами [66]. Фактор ЯЭО (η) рассчитывается [67] по формуле

$$\eta = \frac{I_{\text{ЯЭО}} - I}{I}, \quad (1.9)$$

где $I_{\text{ЯЭО}}$ — интегральная интенсивность сигнала при наличии ЯЭО.

Величина η достигает максимального значения 1,988 для ядер углерода, если доминирующий вклад в спин-решеточную релаксацию вносит диполь-дипольный механизм [54, 67]:

$$\eta = \frac{1,988 T_1^0}{T_1^d + T_1^0}, \quad (1.10)$$

где T_1^d – время продольной релаксации за счет диполь-дипольного взаимодействия; T_1^0 – время релаксации за счет других механизмов.

Поэтому введение парамагнетика, обеспечивающего эффективный электронно-ядерный механизм релаксации, подавляет ЯЭО, хотя полностью устранить его с помощью релаксанта невозможно [54, 64]. Для полного устранения ЯЭО используют выключение шумовой развязки от протонов на период релаксационной задержки (t_r) [68, 69], длительность которой должна составлять $(5 \div 10) T_1$ [70, 71], поскольку скорость спада ЯЭО зависит от отношения времен T_1 ядер углерода и водорода (T_{1C}/T_{1H}), обуславливающих ЯЭО [72, 73]. Однако в присутствии релаксанта задержка t_r определяется только временем T_{1C} [72]. Ее величина при допустимой относительной погрешности за счет ЯЭО (σ_{11} , %) должна удовлетворять условию [72]

$$\frac{t_r}{T_{1C}} \geq \ln \frac{100\eta}{|\sigma_{11}|}. \quad (1.11)$$

Для получения очень точных соотношений интенсивностей отдельных сигналов в количественных спектрах ЯМР ^{13}C без использования релаксанта требуется, чтобы величина t_r достигала 200–400 с [26, 73]. Поэтому такой способ практически не используется в анализе сложных смесей.

Существует метод количественного экспресс-анализа без сохранения истинных соотношений интенсивностей в спектре – метод весовых факторов (МВФ) [16, 17, 43], предусматривающий калибровку по образцам известной концентрации. Этот метод не требует подавления ЯЭО и может использовать оптимальное соотношение между углом θ и временем повторения импульсов [42]:

$$\cos\theta = \exp(-t/T_1). \quad (1.12)$$

При реализации метода возможно рассчитать все систематические ошибки. Однако он требует строгой стандартизации условий эксперимента [16, 17] и, что особенно важно, знания времен релаксации всех наблюдаемых ядер. Отсюда неизбежные ограничения –

по составу и концентрации образца, вязкости, способу приготовления и т.д. Тем не менее известны работы, обосновывающие применимость МВФ для анализа нефтепродуктов [11, 74, 75].

1.1.2. Методы редактирования спектров ЯМР ^{13}C

Методами редактирования принято называть приемы, позволяющие регистрировать отдельно спектры ЯМР ^{13}C для групп C, CH, CH_2 и CH_3 – так называемые подспектры. Эти методы можно подразделить на методы, использующие собственную намагниченность ядер ^{13}C [76–90] или перенос поляризации протонов [91–99].

Методы с переносом поляризации протонов

К этой группе методов редактирования относятся импульсные последовательности INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) [91, 92] и DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [93–95], диаграммы базовых вариантов которых даны на рис. 1.2.

Подспектры третичных (CH) вторичных (CH_2) и первичных (CH_3) атомов углерода получают линейной комбинацией спектров, зарегистрированных при $\tau_2 = 1/4J$, $1/2J$, $3/4J$ (INEPT, $\tau_1 = 1/4J$) [93, 94] либо при $\theta = \pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ (DEPT, $\tau_1 = 1/2J$), где J – прямая константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) углерод–водород. Обе последовательности дают значительное увеличение чувствительности по сравнению со спектром на естествен-

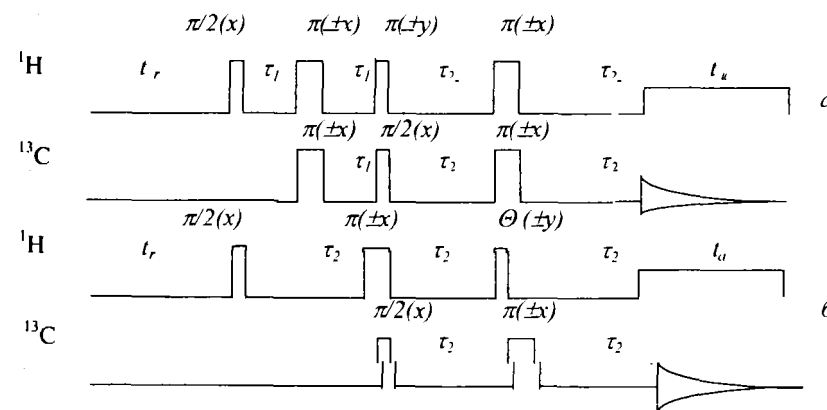


Рис. 1.2. Диаграммы базовых вариантов импульсных последовательностей: INEPT (а) и DEPT (б)

ной поляризации углерода — теоретически четырехкратное с одного прохождения [100]. Кроме того, она растет также за счет разности в скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{13}C . Предпочтение отдается последовательности DEPT, которая содержит меньше импульсов, и результаты редактирования меньше зависят от разброса реальных значений J и релаксационных процессов [97].

Известен ряд работ, в которых INEPT и/или DEPT использованы для отнесения отдельных сигналов в спектре многокомпонентных систем [101, 103, 104]. Однако количественное определение соответствующих фрагментов в смесях встречает серьезные препятствия.

Первое, наиболее принципиальное — методы, основанные на переносе поляризации, “теряют” четвертичные атомы углерода [91, 100, 101]. Второе — разная эффективность переноса поляризации для атомов углерода CH- , $\text{CH}_2\text{-}$ и $\text{CH}_3\text{-}$ групп [82, 97, 99]. Третье — получаемые подспектры имеют различное отношение S/N [103, 104]. Четвертое — используемые последовательности включают несколько импульсов на частоте протонов, качество которых определяет точность разделения подспектров [101, 103].

Методы, использующие собственную намагниченность ядер ^{13}C

Эта группа методов редактирования использует импульсную последовательность спинового эха (СЭ) на частоте ядер ^{13}C ; на протоны при этом воздействует либо включаемое в определенный момент широкополосное облучение [76, 77, 80, 87], либо неселективный импульс [79, 82, 88, 90]. На рис. 1.3 приведены диаграммы используемых для редактирования последовательностей СЭ. В за-

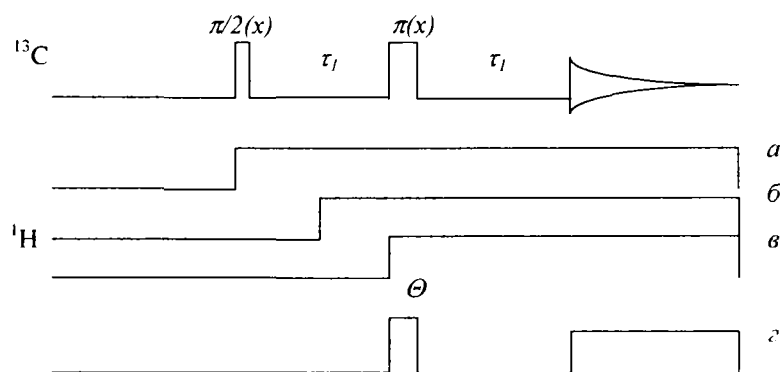


Рис. 1.3. Диаграммы импульсных последовательностей спинового эха. Пояснение в тексте

висимости от способа воздействия на протоны различают следующие последовательности: CSE (Conventional Spin Echo) — рис. 1.3, а [77]; SEBORD (Spin Echo with Broad Band Off Resonance Decoupling) — рис. 1.3, б, частота облучения смещена от резонанса [76]; GASPE (GAted SPin Echo), или другое название — PCSE (Part Coupled SPin Echo [83]) — рис. 1.3, в, г [77]; PFSPE (Proton Flip SPin Echo) — рис. 1.3, з, $\theta = \pi$ [79]; QOSPE (Quaternary Only Spin Echo) — рис. 1.3 з, $\theta = \pi/2$ [82]; SEMUT (Spectral Editing using a Multiple quantum Trap) — рис. 1.3, з, $\theta = 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi$ [88]. В табл. 1.2 приведены относительные интенсивности сигналов ^{13}C различных групп, получаемые в вышеуказанных последовательностях.

Эти методы легко позволяют получить подспектры атомов углерода с четным (см. табл. 1.2, A+C, H+G) или нечетным (A–C, H–G) числом атомов водорода, а также подспектр четвертичных атомов углерода B F I). Выделение подспектров первичных и третичных углеродных атомов (линейная комбинация A,C,D,E [77] или G, H, J, K [80]) приводит к снижению их относительной интенсивности и неравномерному возрастанию шума [103, 104]. Вместо этого предложено использовать то обстоятельство, что диапазоны сигналов углерода CH- и $\text{CH}_3\text{-}$ групп в спектрах типичных объектов не перекрываются [89], хотя возможны исключения [105].

Точность выделения подспектров с помощью последовательностей СЭ, а значит и определения содержания соответствующих фрагментов зависит от вариаций значений J [79, 82, 88, 90] и качества импульсов [103]. Очевидно, что могут вносить погрешности также дифференциальный (неравномерный) спад M_{xy} за время от первого импульса до начала считывания, нестабильность аппаратуры, дальние КССВ.

Таблица 1.2. Относительные интенсивности сигналов атомов углерода различных групп в спектрах СЭ

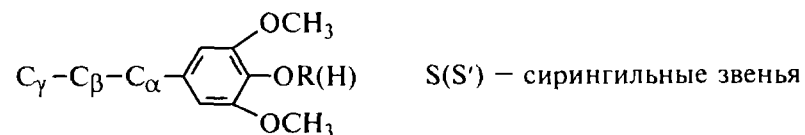
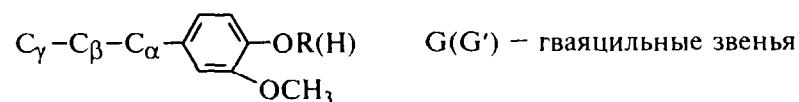
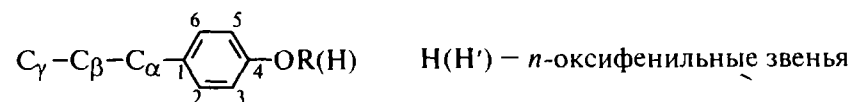
Последовательность	Обозначение	$\tau_1, \text{с}$	θ^0	Относительные интенсивности			
				C	CH	CH ₂	CH ₃
CSE	A	$1/J$	—	+1	+1	+1	+1
GASPE	B	$1/2J$	—	+1	0	0	0
	C	$1/J$	—	+1	–1	+1	–1
	D	$1/4J$	—	+1	$\sqrt{2}/2$	0.5	$\sqrt{2}/4$
	E	$3/4J$	—	+1	$-\sqrt{2}/2$	0.5	$-\sqrt{2}/4$
PFSPE	F	$1/4J$	180	+1	0	0	0
	G	$1/2J$	180	+1	–1	+1	–1
	H	$1/2J$	0	+1	+1	+1	+1
QOSPE	I	$1/2J$	90	+1	0	0	0
SEMUT	J	$1/2J$	60	+1	+0.5	+0.25	+0.125
	K	$1/2J$	120	+1	–0.5	+0.25	–0.125

1.1.3. Структурная информация из количественных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C

Первичная информация из спектров ЯМР ^1H макромолекулы лигнина

Из трех основных полимеров растительного происхождения — целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы — менее всего изучен лигнин. Лигнин наряду с целлюлозой — наиболее распространенное в природе органическое вещество, входит в состав одревесневших клеточных стенок всех наземных растений (от 15 до 36% их массы) и может быть охарактеризован как полифункциональный гетероцепной хаотически построенный природный полимер ароматической природы, не гидролизующийся до мономеров [106–110]. Получено много данных, свидетельствующих о неоднородности природного лигнина, что позволяет считать его групповым веществом, объединяющим природные полимеры близкой структуры с общим типом строения [108, 110].

Основной структурной единицей макромолекул лигнина считается фенилпропан, представленный *p*-оксифенильными, гваяцильными и сингильными звеньями:



Соотношение этих структурных элементов, называемых фенилпропановыми единицами (ФПЕ), зависит от принадлежности лигнина к хвойным, лиственным породам древесины или к однолетним растениям. В лигнинах хвойных пород преобладают гваяцильные структуры (рис. 1.4), лиственные лигнины содержат больше сингильных фрагментов [106–110], а лигнины однолетних растений отличаются высоким содержанием *p*-оксифенилпропановых звеньев [111, 112].

Спектроскопия ЯМР ^1H лигнинов основана на исследовании спектров соединений, моделирующих отдельные структурные звенья макромолекулы лигнина, оценки из них значений химических

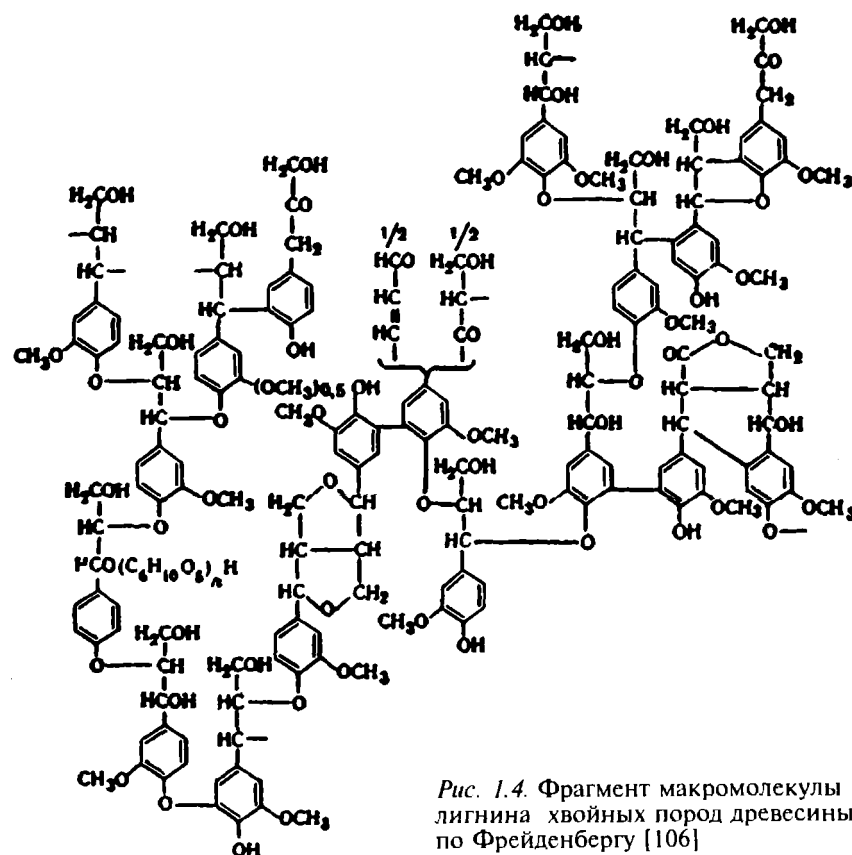


Рис. 1.4. Фрагмент макромолекулы лигнина хвойных пород древесины по Фрейденбергу [106]

сдвигов (ХС) ядер ^1H различных структурных элементов и значений их КССВ [113, 114]. Из-за многообразия видов связей между ФПЕ сигналы в спектрах ЯМР ^1H сильно уширены по сравнению с сигналами модельных соединений. Это приводит к их перекрытию и снижению информативности спектра [115]. Лигнины плохо растворяются в общепринятых в ЯМР органических растворителях (например, таких, как хлороформ, ацетон), поэтому наиболее используемым способом исследования лигнинов методом ЯМР ^1H в мировой практике до настоящего времени остается изучение химически модифицированных препаратов, в основном ацетилированных. Помимо того, что модифицированные таким образом лигнины очень хорошо растворяются в дейтерохлороформе, их спектры ЯМР ^1H становятся более разрешенными. Сделаны попытки подробного отнесения резонансных сигналов ацетилиро-

ванных лигнинов на основе спектров модельных соединений (табл. 1.3). Из таблицы видно, что сигналы протонов ароматических колец и олефиновых фрагментов частично перекрываются. Перекрываются сигналы протонов у C_β -атома коричневого спирта и C_α -групп в структурах, в которых ФПЕ соединяются между собой посредством связей $C_\beta-O-C_4$ или $C_\beta-C_1$ (здесь и далее подобные "мостики" обозначаются указанием только положения углеродных атомов, обеспечивающих связь между ФПЕ). В диапазоне 3,55–5,20 м.д. проявляются сигналы протонов ацетилированных углеводов, идентификация и оценка которых по спектрам ЯМР ^1H затруднительна.

Таблица 1.3. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H ацетилированных модельных соединений лигнина [116–123]

№№ п.п.	Положение атомов водорода	ХС ^1H , м.д.
1	Карбоксильные группы	12,00–10,00
2	Альдегидные группы	10,00–9,00
3	Ароматические кольца:	7,90–6,25
	орто-положение к α -карбонильной группе в Н-звеньях	7,90–7,80
	орто-положение к α -карбонильной группе в G-звеньях	7,80–7,23
	орто-положение к α -карбонильной группе в S-звеньях	7,30–7,23
	Н-звенья	7,20–6,80
	G-звенья	7,25–6,35
	S-звенья	6,70–6,25
4	Нециклические структуры:	6,25–5,75
	у C_β винильной группы коричневого спирта	6,25–6,10
	у C_α в β -O-4 и β -1	6,25–5,75
5	Циклические структуры:	5,75–5,20
	у C_β в β -5 и в α -O-4	5,75–5,20
6	Метоксильные группы и основные алифатические структуры:	5,20–2,50
	у C_β в β -O-4, у C_γ коричневого спирта,	5,20–4,50
	у C_α в β - β	
	у C_γ в β -O-4, β -5, β -1 и β - β	4,50–3,95
	метоксильные группы при ароматическом кольце, при C_β	3,95–3,55
	в β -5 и C_γ в β - β	
	при C_β в β -1 и β - β	3,55–2,50
7	Ацетильные группы при ароматическом кольце	2,50–2,20
8	Ацетильные группы при алифатических фрагментах	2,20–1,60
9	Алифатические углеводородные фрагменты, не связанные с атомом кислорода:	1,60–0,75
	группы CH и CH_2 в алифатических соединениях	1,60–1,10
	CH_3 -группы в алифатических соединениях	1,20–0,75

Если предварительно химическими методами определено содержание метоксильных групп при ароматических и углеводных кольцах, можно с небольшой погрешностью оценить содержание атомов водорода ароматических колец. Это позволяет определить степень конденсации ФПЕ лигнина (количество связей $C_{ар}-C_{ал,ар}$), количество атомов водорода в фенольных и спиртовых гидроксильных группах (по сигналам протонов соответствующих ацетильных групп), общее количество атомов водорода в боковой цепи, количество атомов водорода карбоксильных и альдегидных групп.

Получаемую количественную информацию принято представлять в виде доли атомов водорода данного типа от общего количества водорода в образце:

$$H_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j} \quad (1.13)$$

Первичная информация из спектров ЯМР ^{13}C макромолекулы лигнина

Спектроскопия ЯМР ^{13}C оказалась намного эффективней, чем ЯМР ^1H , в исследованиях полимеров нерегулярного строения, так как уширение сигналов менее сказывается на информативности спектров вследствие гораздо более широкого диапазона ХС ^{13}C . Кроме того, спектры ЯМР ^{13}C позволяют определять содержание четвертичных атомов углерода и функциональных групп, не содержащих атомов водорода. Информацию, получаемую при количественном интегрировании сигналов в отдельных спектральных диапазонах, как и в случае спектров ЯМР ^1H , представляют в виде доли соответствующих атомов углерода от общего их количества:

$$C_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j} \quad (1.14)$$

Интерпретация спектров ЯМР ^{13}C лигнинов осуществляется на основе знания ХС ^{13}C разнообразных соединений, моделирующих структурообразующие фрагменты и связи макромолекул лигнинов [132–137]. Использование импульсных последовательностей DEPT [132–135], SEMUT [133, 135], 2D INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment) [138] позволяет дифференцированно характеризовать различные сигналы атомов углерода. Исследование селективно выделенного препарата лигнина позволило внести ряд корректив в интерпретацию спектров

ЯМР ^{13}C лигнинов осины, в частности, доказать наличие *эритро-* и *трео-*форм S- и G-фрагментов, связанных мостиком $\beta\text{-O-4}$ [139–141]. Обобщенные данные по отнесению резонансных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C лигнинов представлены в табл. 1.4.

Первые публикации количественных результатов при анализе спектров ЯМР ^{13}C лигнинов появились в начале 80-х годов. В целом работ, в которых был использован метод количественной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C для исследования химической структуры макромолекулы лигнина, немного [130–137]. Осуществлены попытки определить соотношение основных структурных звеньев макромолекулы лигнина: сингильных (S) и гваяцильных (G). В основе этого метода — непосредственное интегрирование спектральной области, соответствующей третичным ароматическим атомам углерода гваяцильных (C-2, C-5) и сингильных (C-2, C-6) ФПЕ. Недостатком этого метода определения соотношения S/G является то, что не учитывается степень замещенности положений C-2, C-5, C-6 ароматических колец макромолекул лигнина: в случае наличия связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{—C}$ резонансные сигналы этих атомов углерода S- и G-колец смещаются в область 140–125 м.д. Если степень замещенности этих колец неодинакова, то и результаты количественного определения соотношения S/G колец по диапазонам 117–110 м.д. (G) и 106–101 м.д. (S) спектра ЯМР ^{13}C заведомо ошибочны.

Другая методика оценки соотношения S/G ФПЕ основана на измерении количества метоксильных групп в расчете на 100 ароматических колец в предположении, что каждое ароматическое кольцо содержит одну метоксильную группу (G-фрагмент), а по избытку определяется содержание S-фрагментов. Этот расчет всегда будет давать заниженное содержание S-фрагментов вследствие вычисления их содержания без учета наличия H-фрагментов [142, 143].

Для количественного исследования макромолекул лигнинов использовалась методика DEPT [130, 132–135], недостатки которой для получения количественных результатов уже обсуждены нами выше. Авторы [132] считают, что подспектры DEPT пригодны для получения количественных результатов, если использовать релаксационную задержку (11–12 с). Для количественного анализа предложено совместное использование импульсных последовательностей DEPT, IGD и SEMUT [133, 135]. Хотя проведено очень подробное отнесение резонансных сигналов атомов углерода к различным фрагментам макромолекулы лигнина (см. табл. 1.4), для количественного анализа известны примеры использования только шести или одиннадцати диапазонов спектра (табл. 1.5, 1.6). При этом не анализируются сигналы атомов углерода карбок-

Таблица 1.4. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C немодифицированных препаратов лигнина [124–132]

XC ^{13}C , м.д.	Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам
194	C=O в Ar-CH=CH-CO-H и Ar-CO-R
192–191,5	C=O в Ar-CO-H
165–172	C=O в алифатических кислотах
167,2	C=O в Ar-COOH
165–162	C-4 в H,H'
153–152	C-3 в G при 5-5-связи; C-3, C-5 в S; C $_{\alpha}$ в Ar-CH=CH-CHO; C-3, C-5 в G с замещением у C-5
149,2	C-3 в G
147,5–147	C-3 в G'; C-4 в G; C-3, C-5 в S'
145,3	C-4 G'
143,3	C-4 фенилкумарана (β -5); C-4 в G при 5-5-связи
141,5	C-1, C-4 в G' при 5-5-связи
138,7–137,9	C-1, C-4 в S; C-1, C-6 в G с замещением у C-6; C-6 фенилкумарана
136–134	C-4 в S'; C-1 в G
134–132	C-4 в S' и G'
131,4	C-2, C-6 в H
129–128	C $_{\beta}$ в Ar-CH=CH-CHO; C $_{\alpha}$ и C $_{\beta}$ в Ar-CH=CH-CH $_2$ OH
120,5	C-1 в H
120–119	C-6 в G, G'
115,6–115	C-5 в G, G'; C-3, C-5 в H, H'
112–111	C-2 в G, G
107–106	C-2 C-6 в S, S' (с $\alpha\text{-C=O}$ -группой)
105–103	C-2, C-6 в S, S'
102–101	C-1 в ксилозе, ксиланах
86–85	C $_{\alpha}$ фенилкумарана; C $_{\beta}$ при $\beta\text{-O-4}$ -связи
84–81	C $_{\beta}$ при $\beta\text{-O-4}$ -связи с $\alpha\text{-C=O}$ -группой
75	C $_{\alpha}$ при $\alpha\text{-O-4}$ и C $_{\alpha}$ HOH
72,2	C $_{\alpha}$ $\beta\text{-O-4}$ -связи
69,7	C-5 в ксилозе, ксиланах
63,2	C $_{\gamma}$ $\beta\text{-O-4}$ -связи и $\alpha\text{-C=O}$ -группы; C-5 в ксиланах
62,7	C $_{\gamma}$ β -5-связи
60,1–59,6	C $_{\gamma}$ $\beta\text{-O-4}$ связи
55,5–56	OSCH $_3$ в Ar-OSCH $_3$
53,8	C $_{\beta}$ β - β -связи
53,4	C $_{\beta}$ β -5-связи
52,7	C $_{\beta}$ фенилкумарановых структур
21,0	C $_{\gamma}$ в C $_{\beta}$ —OH, ацетильные группы в ксиланах

сильных и сложноэфирных групп (185–164 м.д.), как и алифатических атомов углерода, не связанных с атомами кислорода (35–10 м.д.).

Для определения фенольных и кислотных ОН-групп в известных публикациях используются данные химического анализа либо регистрируются спектры ацетилированных лигнинов. Это вносит

Таблица 1.5. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C немодифицированных препаратов лигнина [132]

Отнесение сигналов	ХС ^{13}C , м.д.
Четвертичные ароматические атомы углерода, $\text{C}_{\text{ар}}$	156–128
Третичные ароматические атомы углерода, $\text{CH}_{\text{ар}}$	128–103
Третичные ароматические атомы углерода сиригильных фрагментов, С-2, С-6	108–103
Оксисленные алифатические атомы углерода, CHO и CH_2O	90–57,5
Метоксильные группы при ароматическом кольце, OCH_3	57,5–54,0
Алифатические атомы углерода при связях β - β , β -5, C_{β}	54,5–53,0

Таблица 1.6. Интенсивности сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (I) и число атомов углерода (n) в структурных фрагментах лигнина механического размола древесины ели (в расчете на одно ароматическое кольцо) [130]

ХС ^{13}C , м.д.	Отнесение сигналов	I ^{а)}	n ^{б)}
194–193	$\text{C}=\text{O}$ в $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{H}$	1,1	0,06
192–191	$\text{C}=\text{O}$ в $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{O}-\text{Ar}$	0,7	0,04
158–154	С-4 в Н	0,8	0,04
154–150	С-3 при 5-5-связи; C_{α} в $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$; С-3, С-5 в S; С-4 в G при α - $\text{C}=\text{O}$	6,4	0,34
150–145	С-3, С-4 в G и G'	26,0	1,37
145–140	С-4 в G и G' при 5-5-связи	5,8	0,31
140–124	С-4 в S и S'; С-1 в S и G; С-5 при 5-5-или β -5-связях; C_{β} в $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$; C_{α} , C_{β} в $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	28,4	1,50
124–103	С-1 в Н; С-2, С-5 и С-6 в G и G'; С-2 и С-6 в S и S'	48,6	2,56
90–57	C_{α} , C_{β} , C_{γ} при α -O-4 и β -O-4	44,0	2,32
57–54,5	OCH_3	18,6	0,98
54,5–52	C_{β} при β -5- и β - β -связях	3,4	0,18

^{а)} Интегральная интенсивность сигналов для всего диапазона ХС ^{13}C 160–103 м.д. составляет 116. Авторы принимают во внимание, что в этом же диапазоне кроме сигналов атомов углерода ароматических колец находятся и сигналы атомов углерода двойных связей (по данным химических методов анализа, в лигнине ели их 3 на 100 фенолпропановых единиц, или 3/100), и рассчитывают значение интегральной интенсивности для одного атома углерода в спектре: $116/6,12 = 18,95$.

^{б)} Число атомов углерода в интегрируемом диапазоне спектра $n = I_x/18,95$.

дополнительные погрешности в результаты анализа. Так, в работах [132–135] без какого-либо расчета погрешностей эксперимента принято, что ошибка определения всех параметров не превышает 5%, хотя использованные в них допущения позволяют считать, что погрешности значительно больше. В других публикациях вопросы точности анализа вообще не затрагиваются.

Первичная информация из спектров ЯМР ^1H нефте- и углепродуктов

Строгий подход предусматривает выделение трех основных диапазонов ХС в спектрах ЯМР ^1H таких объектов: ароматического, олефинового и алифатического. В большинстве работ алифатический диапазон, в свою очередь, подразделяют на две [30, 142] или три [143–145] области. Подробности такого разделения и принятые обозначения даны в табл. 1.7.

Хотя на границе между диапазонами H_{α} и H_{β} (см. табл. 1.7) наблюдается отчетливый минимум спектральной плотности, интенсивность сигнала в нем отлична от нуля при любой рабочей частоте спектрометра [143], а его положение меняется для разных объектов от 1,85 м.д. [144] до 2,1 м.д. [146]. Условность разделения этих диапазонов следует из того, что в области H_{α} резонируют H_{β} -протоны некоторых фрагментов [143], а также — при наличии гетероатомных компонент — алифатических групп, связанных непосредственно с гетероатомом или с карбонильным углеродом [147].

Таблица 1.7. Разделение спектров ЯМР ^1H на диапазоны ХС

Диапазон ХС ^1H , м.д.	Обозначение атомов водорода	Отнесение сигналов атомов водорода
0,5–1,0	H_{γ}	Атомы водорода метильных групп, находящиеся не ближе чем в γ -положении к ароматическому кольцу. Атомы водорода метильных групп насыщенных соединений
1,0–2,0	H_{β}	Атомы водорода β -метильных, β - и далее метиленовых и метиновых групп по отношению к ароматическому кольцу или гетероатому. Атомы водорода метиленовых и метиновых групп насыщенных соединений
2,0–4,0	H_{α}	Атомы водорода групп, непосредственно связанных с ароматическим кольцом, гетероатомом или карбонильным углеродом
4,5–6,3	$\text{H}_{\text{ол}}$	Атомы водорода олефиновых групп
6,3–9,0	$\text{H}_{\text{ар}}$	Ароматические атомы водорода. Атомы водорода фенольных гидроксидов

Положение минимума спектральной плотности между β - и γ -диапазонами меняется от 1,0 м.д. [144] до 1,1 м.д. [146]. Однако в высокомолекулярных гетероатомных объектах из-за большой интенсивности сигнала в минимуме осуществить такое деление не всегда удается [148, 149]. Дополнительное перекрывание указанных трех областей возникает вследствие спин-спинового взаимодействия протонов. Перекрывание тем больше, чем ниже рабочая частота спектрометра и чем больше в образце нафтеновых фрагментов [11]. Известны попытки еще более детализировать получаемую информацию, выделяя в ароматической и алифатической областях спектров дополнительные поддиапазоны [146, 150–155]. Такие разбиения не универсальны даже для низкокипящих углеводородных фракций, поскольку границы деления не имеют, как правило, выраженных минимумов.

Перспективное направление повышения информативности спектров ЯМР ^1H — использование специфических растворителей и комплексообразователей, изменяющих вид спектра. Так, регистрация спектров продуктов, полученных из угля, в растворителе гексаметилфосфортриамиде- D_{18} позволяет отдельно определять содержание ароматических и гидроксильных атомов водорода [156]. Добавки биядерных парамагнитных комплексов на основе серебра, взаимодействующих с π -системой ароматических колец, несколько упрощают перекрывающиеся сигналы протонов и ароматического, и алифатического диапазонов [157–160], хотя эти результаты пока носят качественный характер.

Первичная информация из спектров ЯМР ^{13}C нефте- и углепродуктов

В спектрах ЯМР ^{13}C рассматриваемых объектов полностью разделяются области поглощения алифатических (7–65 м.д.) и ароматических (108–170 м.д.) ядер атомов углерода [161–163]. В спектрах продуктов крекинга фракций нефти в последний диапазон вносят заметный вклад сигналы атомов углерода олефиновых фрагментов.

Анализ известных способов более дробного деления ароматической области спектра показал, что для фракций, не содержащих конденсированных циклических и гетероатомных соединений, достаточно обоснованным можно признать выделение поддиапазонов ХС, соответствующих ароматическим атомам углерода: незамещенным — 110–130 м.д., метилзамещенным — 130–137 м.д., другим алкил- и нафтилзамещенным — 137–148 м.д. [31, 154, 164] (табл. 1.8).

Таблица 1.8. Разделение спектров ЯМР ^{13}C на диапазоны ХС

Диапазон ХС ^{13}C , м.д.	Обозначение атомов углерода	Отнесение сигналов
7–65	$\text{C}_{\text{ал}}$	Алифатические атомы углерода
108–118	$\text{C}_{\text{ат, оф}}$	Третичные ароматические атомы углерода в <i>орто</i> -положении к эфирному кислороду
110–130	$\text{C}_{\text{ат}}$	Третичные ароматические атомы углерода ^{а)}
130–137	$\text{C}_{\text{ач, м}}$	Метилзамещенные ароматические атомы углерода ^{а)}
137–148	$\text{C}_{\text{ач, ал}}$	Алкил- и нафтилзамещенные ароматические атомы углерода ^{а)}
148–170	$\text{C}_{\text{ач, О}}$	Ароматические атомы углерода, замещенные фенольной или эфирной группой
170–200	$\text{C}_{\text{к}}$	Карбонильные углеродные атомы

^{а)} В отсутствие гетероатомных и конденсированных ароматических соединений.

В объектах, содержащих значительные количества гетероатомов, выделяют области поглощения четвертичных атомов углерода, связанных с кислородом или азотом, — 148–170 м.д., карбонильных углеродных атомов — 170–200 м.д., а также третичных ароматических атомов углерода, находящихся в *орто*-положении к гидроксильному или эфирному атому кислорода, — 108–118 м.д. [165, 166] (см. табл. 1.8).

Разработанные методики анализа, использующие особенности формы спектральной кривой алифатического диапазона средних и тяжелых углеводородных фракций нефти, позволяют определять содержание нафтеновых и парафиновых атомов углерода, входящих в нафтеновые и нафтоароматические циклы, в алкильные заместители при циклах с длиной цепи менее C_4 и в парафиновые фрагменты с длиной цепи C_4 и более [74, 75, 167, 168].

Детализация информации с привлечением данных, полученных другими методами

Макромолекула лигнина имеет в своей основе структурообразующее звено — фенилпропановую единицу или ароматическое кольцо, и представление количественной структурной информации о фрагментах, функциональных группах и связях легко упорядочить. Угле- и нефтепродукты состоят из множества разнообразных по строению органических соединений, поэтому представление информации, полученной для этих объектов химическими и физическими методами, в универсальном виде, позволяющем наглядно демонстрировать, например, изменения состава или пред-

сказывать реакционную способность многокомпонентной смеси, представляет для исследователей громадные трудности.

В подавляющем большинстве работ по анализу угле- и нефтепродуктов [142, 145, 165, 169–172] первичную информацию из спектров ЯМР ^1H и ^{13}C использовали для расчета средних структурных параметров (ССП), отражающих строение средней молекулы или среднего ароматического кластера. Такие расчеты основаны на стехиометрических соотношениях и помимо данных ЯМР используют элементный состав, величину средней молекулярной массы, содержание отдельных функциональных групп [149, 173, 174], данные ИК-спектроскопии [173–175]. При этом всегда прямо или косвенно делаются какие-то допущения о строении анализируемых объектов. Конкретные методики различаются набором экспериментальных данных и принятых допущений. Практически все они направлены на определение степени ароматичности образца, степени конденсированности ароматических колец, степени замещенности их алифатическими заместителями, соотношения периферийных и узловых ароматических атомов углерода, средней длины алкильных заместителей, степени их разветвленности т.д. Качественный анализ соответствия различных допущений современным представлениям о составе нефтей дан в критическом обзоре [177].

Общий недостаток всех методик структурно-группового анализа, из которых наиболее детализированные принято называть методиками интегрального структурного анализа (ИСА) [173, 177], — отсутствие в них анализа ошибок. Вместе с тем точность расчетных параметров зависит от используемых экспериментальных данных, строгости выполнения допущений о составе анализируемого объекта и т.д. и сильно понижается с усложнением расчетов. Так, если значение параметра N_α вакуумного дистиллята западно-сибирской нефти определено с ошибкой 5% (отн.) и допущение о том, что атомное отношение H/C в α -группах равняется таковому в насыщенных структурах, в целом выполняется также с точностью 5% (отн.), то погрешность рассчитанного согласно [9, 149] содержания замещенных ароматических атомов углерода возрастает до 10% (отн.), а внутренних атомов углерода конденсированной ароматики — до 55% (отн.) даже при строгом выполнении остальных допущений и абсолютной точности остальных экспериментальных величин.

Результаты расчетов иногда изображают в виде структурной формулы “средней молекулы” объекта [173, 177, 178]. Такое представление нельзя признать удачным [179, 180], так как оно сопровождается игнорированием ошибок СПП, вынужденным округле-

нием СПП до целочисленных значений. И, самое главное, в зависимости от принятой схемы расчета и состава объекта степень условности таких формул будет существенно разная, и оговорить эту степень условности непросто.

Другой метод, названный авторами методом функциональных групп [181–183], использует первичную информацию из спектров ЯМР и других методов для расчета содержания крупных структурных фрагментов, число и характер которых задается априорно на основании строения индивидуальных соединений, идентифицированных в объектах сходного происхождения. Однако из-за нехватки опытных данных при расчетах используется построенная на допущениях функция минимизации.

Недостатки метода функциональных групп связаны с его идеологией — условностью задания исходного набора фрагментов и выбора функций минимизации. Однако несомненное достоинство метода заключается в отказе от представления объектов совокупностью молекул. Для смесей, состоящих из неопределенно большого числа компонентов, определение компонентного состава не только крайне затруднительно, но и бессмысленно, поскольку для характеристики свойств объекта несомненно потребуются свертка информации. Предположение, что сложная смесь состоит из более мелких фрагментов, возможности вариации структуры которых ограничены, позволяет определить полное их число. При этом в зависимости от экспериментальных возможностей описание фрагментного состава смеси может быть выполнено на разных уровнях дискретизации. В таком подходе нулевой уровень дискретизации предполагает, что объект состоит из элементов, следующий уровень — из атомов углерода с ближайшим окружением и т.д.; все разнообразие структур в смеси определяется разнообразием способов соединения фрагментов.

Поскольку современное состояние теории и техники импульсного ЯМР позволяет получать достоверную количественную информацию о распределении атомов водорода и углерода по различным структурным фрагментам в угле- и нефтепродуктах и продуктах переработки древесины, дальнейшее повышение информативности спектроскопии ЯМР в их анализе возможно в первую очередь путем использования многоимпульсных экспериментов, в частности методов редактирования спектров. Расширению набора прямых экспериментальных данных должно отдаваться предпочтение перед использованием разного рода расчетных схем. Несомненно перспективным направлением исследований является создание концептуальных основ применения получаемых структурных данных для решения практических задач угле- и нефтехимии и химии древесины.

1.1.4. Идентификация и оценка содержания функциональных групп

Решение задач установления состава, строения и свойств многокомпонентных систем природного происхождения тесно связано с необходимостью идентификации и оценки содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов, включающих гетероатомы — азот, кислород, серу. Наиболее удобным способом идентификации гетероатомных функциональных групп несомненно могло бы явиться прямое наблюдение методом спектроскопии ЯМР магнитно-активных изотопов ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S . Магнитные свойства этих ядер и относительная чувствительность метода ЯМР при их регистрации приведены в табл. 1.9.

На рис. 1.5 представлены корреляционные диаграммы ХС ^{14}N , ^{15}N [184–187], ^{17}O и ^{33}S [188–190].

Видно, что диапазоны ХС ядер азота аминов и соединений с пиридиновым N-атомом четко обособлены, тогда как области сигналов ^{14}N пиррольного ряда, алифатических и ароматических амидов частично перекрываются.

По спектрам ЯМР ^{17}O достаточно надежно можно различать структурные фрагменты: $-\text{O}-$ [191, 192], $>\text{C}=\text{O}$ [193, 194] и производные фурана [195]. Это особенно важно для исследования кислот и основных кислородсодержащих компонентов нефте- и углепродуктов, хотя во многих случаях, как показано выше, для их количественного определения более успешно (в отношении чувствительности и дифференциации фрагментов) может быть применен ЯМР ^{13}C .

Резонанс ядер ^{33}S разных классов органических соединений имеет так же, как и ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , характеристические области ХС [196–200], что позволяет различать сульфидную, тиофеновую,

Таблица 1.9. Магнитные свойства и относительная чувствительность метода ЯМР для ядер ^1H , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S

Характеристики ядер	Изотопы				
	^1H	^{14}N	^{15}N	^{17}O	^{33}S
Природное содержание, %	99,98	99,63	0,37	0,037	0,76
Спин	1/2	1	1/2	5/2	3/2
Квадрупольный момент, 10^{-24} см^2	—	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—	$-2,6 \cdot 10^{-2}$	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
Относительная чувствительность (с учетом природного содержания)	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$11,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

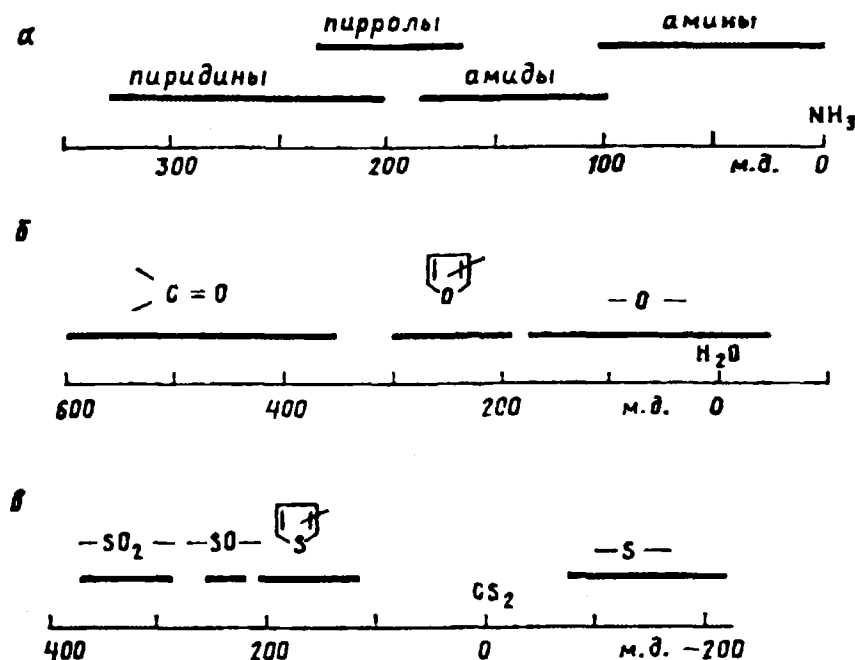


Рис. 1.5. Корреляционные диаграммы ХС ^{14}N , ^{15}N (а), ^{17}O (б), ^{33}S (в)

сульфоксидную и сульфоновую серу. Рост степени окисления атома серы сопровождается дезэкранированием ядра ^{33}S в последовательности: сульфиды > сульфоксиды > сульфоны > сульфониевые ионы. В такой же последовательности повышается симметрия электронного окружения на ядрах ^{33}S и, соответственно, уменьшается градиент электрического поля и ширина сигнала ЯМР [197]. Поэтому наиболее благоприятная ситуация создается для применения спектроскопии ЯМР ^{33}S при анализе сульфоксидов и сульфонов. В ряду сульфонов выявлены тонкие детали взаимосвязи между строением молекул и экранированием ядер ^{33}S [200], что облегчает идентификацию атомов серы различных типов сульфонов. Поскольку интегральная интенсивность резонансных сигналов ядер ^{33}S прямо пропорциональна их концентрации, количественная оценка содержания различных соединений или их групп не вызывает затруднений, если их сигналы не перекрываются. Изучение окисдных форм сероорганических соединений (СС) позволяет использовать совокупность методов ЯМР ^{17}O и ^{33}S , поскольку

ку области ХС ядер ^{17}O фрагментов $\text{S}=\text{O}$ и $\text{S}(\text{O})\text{O}$ с различными заместителями характеристичны [201].

Низкая относительная чувствительность ядер ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S , значительный квадрупольный момент понижают как доступность, так и информативность их спектров. Поэтому в практике исследования нефте- и углепродуктов методы спектроскопии ЯМР на ядрах ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S не получили широкого распространения. Имеются единичные работы по применению спектроскопии ЯМР на ядрах ^{14}N [202], ^{17}O [203, 204], ^{33}S [205, 206] в изучении конкретных многокомпонентных смесей природного происхождения.

Исследование химически модифицированных препаратов

Для продуктов переработки угля и нефти, содержание гетероатомов в которых редко превышает 5% (мас.), использование спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S требует предварительной концентрации, выделения и разделения фракций, содержащих гетероатомные компоненты. Хотя метод ЯМР ^{13}C исключительно удобен для определения различных структурных фрагментов макромолекул углей, гуминовых веществ и лигнина, содержание в их структуре до 30% (мас.) атомов кислорода затрудняет дифференцированную оценку ОН-групп фенолов, спиртов и карбоновых кислот непосредственно по спектрам ^{13}C . Поэтому на практике часто прибегают к химической модификации исследуемых объектов для получения производных, содержащих ядра, обладающие в ЯМР высокой чувствительностью (^1H , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn) [207–242], что позволяет проводить дифференцированную оценку различных функциональных групп. В табл. 1.10 указаны некоторые известные методы химической модификации объектов для идентификации и количественной оценки в них кислород-, азот-, серосодержащих функциональных групп методом спектроскопии ЯМР в многокомпонентных системах природного происхождения.

Достоинства методов силилирования, ацетилирования и метилирования заключаются не только в повышении чувствительности, но и в увеличении растворимости образцов в органических растворителях, обычно используемых в практике ЯМР-анализов.

Методы силилирования и ацетилирования имеют следующие достоинства: реакции протекают с полной конверсией ОН-групп фенолов, спиртов и карбоновых кислот [215–219], оценку содержания этих групп производят как по наиболее доступным спектрам ЯМР ^1H , так и по ЯМР ^{13}C . Метод ацетилирования особенно

часто используется для определения фенольных групп ОН, первичных и вторичных спиртовых групп ОН в лигнинах [217–219].

К недостаткам метода силилирования можно отнести склонность силилированных продуктов к гидролизу и незначительные диапазоны изменений ХС ^1H и ^{13}C триметилсилильных групп, что затрудняет идентификацию отдельных компонентов смесей. Расширение спектральных возможностей ЯМР за счет использования резонанса ядер ^{29}Si не приводит к значительному увеличению объема информации, так как отнесение резонансных сигналов к определенному компоненту смеси осложняется необходимостью учета эффектов среды (0,6 м.д. при диапазоне изменений ХС силилпроизводных в 9 м.д.), а также частичным перекрытием диапазонов ХС ^{29}Si производных фенолов и спиртов [214].

Метод оценки содержания гетерофункциональных групп с использованием гексафторацетона (ГФА) в качестве комплексообразователя селективен: при нормальных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$) аддукты с ГФА образуют фенолы и амины, при температуре 40°C

Таблица 1.10. Методы химической модификации объектов для оценки в них содержания функциональных групп методом ЯМР

Идентифицируемая функциональная группа	Метод химической модификации	Наблюдаемое ядро	Источник
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{COOH}$	Силилирование	^1H , ^{13}C , ^{29}Si	[207–214]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}$	Ацетилирование	^1H , ^{13}C	[215–219]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{COOH}$, NH	Метилирование	^{13}C	[220–223]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{COOH}, \text{NH}_2$	Реакция с гексафторацетоном	^{19}F	[211, 224–227]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{COOH}, \text{NH}_2$	Реакция с 2,2,2-трифторди-азоэтанолом	^{19}F	[228]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{NH}_2$	Реакция с трифторметансульфонийхлоридом	^{19}F	[229]
$\text{OH}_{\text{ар}}$	Реакция с фторбензилхлоридом	^{19}F	[230]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{NH}$	Реакция с диэтилфосфатом и эфиром диметилтиофосфинов	^{31}P	[231, 232]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{COOH}, \text{NH}_2$	Реакция с 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-дитиофосфоном	^{31}P	[233]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{CHO}$, COOH	Реакция с 2-хлор-3,2-диоксофосфоном	^{31}P	[234–236]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{COOH}$	Реакция с 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфоном	^{31}P	[237–240]
$\text{OH}_{\text{ар}}, \text{OH}_{\text{ал}}, \text{COOH}$, SH	Реакция с три- <i>n</i> -бутиловым	^{119}Sn	[241]

реагируют карбоновые кислоты. Однако незначительный диапазон изменений ХС ^{19}F ГФА-производных, составляющий 1,5 м.д. [225], затрудняет отнесение сигналов ^{19}F к индивидуальным соединениям; кроме того, возможна неполная конверсия фенолов из-за сильных межмолекулярных водородных связей.

Использование производных диэтилфосфата и эфира диэтилтиофосфина [231] для оценки содержания групп ОН и NH на ядрах ^{31}P затруднено небольшим диапазоном изменений ХС ^{31}P (0,3 м.д. и 1,18 м.д. соответственно). Относительная погрешность определения концентрации ОН-групп в модельной смеси из трех фенолов достигает 20%.

Применение в качестве фосфорилирующих реагентов таких соединений, как мезо-2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-дитиофосфолан и других, формулы которых приведены в табл. 1.11, позволяет идентифицировать группы ОН фенолов, спиртов, карбоновых кислот и NH_2 -группы аминов [233].

Весьма перспективно изучение препаратов лигнина, фосфорилированных 2-хлор-1,3,2-диоксофосфоланилом [233]. Фосфори-

Таблица 1.11. Диапазоны ХС ^{31}P реагентов при их взаимодействии с реакционноспособными -ОН и >NH связями

Реагент	Фенолы	Спирты	Кислоты	Амины
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	152,1–167,4	143,4–146,0	152,2–159,8	91,4–103,9
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array}$	144,9–158,5	138,3–149,7	—	—
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array}$	154,9–174,0	—	—	—
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	144,6–154,4	—	144,5–151,0	61,0–76,2
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array}$	131,2–138,4	124,3–133,1	130,3–132,7	—
$\text{Cl}-\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	146,1–152,5	141,5–154,4	135,8–141,5	76,0–131,8

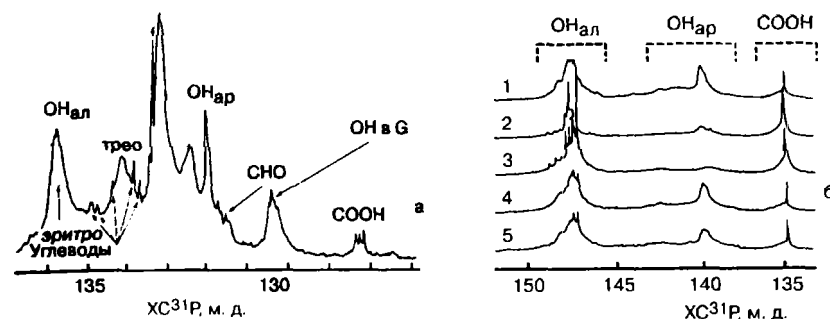


Рис. 1.6. Спектр ЯМР ^{31}P :

а — диоксанлигнина березы, модифицированного 1,3,2-диоксофосфоланилхлоридом [234]; *б* — сульфатного лигнина эвкалипта, модифицированного 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфоланом [238] (1 — без обработки, 2 — обработанного озоном, 3 — диоксидом хлора, 4 — диметилсиланом, 5 — пероксидом водорода)

лирование ряда модельных соединений привело к определению ХС ^{31}P различных функциональных групп (см. табл. 1.11). Известны другие методы анализа препаратов лигнина и определения содержания в них фенольных групп ОН, а также первичных и вторичных спиртовых групп ОН на основе спектроскопии ЯМР ^{31}P [234–241]. Резонансные сигналы ^{31}P фосфорилированных кислотных гидроксильных групп (128,5–127 м.д.), G-фенольных фрагментов (130,5–129 м.д.) не перекрываются, остальные сигналы — S-фенольные фрагменты (132–131,5 м.д.) и спиртовые группы ОН (133,5–132 м.д.) — частично перекрываются (рис. 1.6).

Достоинством метода фосфорилирования является возможность определения количества *эритро*- и *трео*-форм связей β -О-4 [234, 235]. Использование в качестве фосфорилирующего агента 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфолана также позволяет проводить дифференцированную оценку содержания различных кислородсодержащих функциональных групп [238–241]. Для получения количественных спектров ^{31}P в качестве релаксанта используется ацетилацетонат хрома. Точное взвешивание образца, введение в ампулу внешнего стандарта приводит к достаточно высокой воспроизводимости результатов.

Методика оценки содержания групп ОН фенолов и спиртов, групп NH и групп COOH с использованием производных олова [242] также представляет большой интерес, поскольку диапазон изменений ХС ^{119}Sn превосходит 60 м.д., области резонанса ядер ^{119}Sn производных фенолов и спиртов не перекрываются (124–101 м.д.

и 99–63 м.д. соответственно), относительная погрешность количественного анализа не превышает 3% [242].

Несмотря на многообразие существующих методик определения содержания функциональных групп, общим их принципом остается модификация исследуемых объектов посредством проведения селективных химических реакций. Это снижает их экспрессность. Поэтому наиболее привлекательны методики, позволяющие получать информацию о химической структуре без использования модификации исследуемого объекта, а путем повышения информативности спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

Исследование немодифицированных препаратов

Спектроскопия ЯМР ^1H как самый доступный и чувствительный метод наиболее широко используется в аналитической практике. Поэтому увеличение информативности количественной спектроскопии ЯМР ^1H в приложении к сложным объектам, содержащим гетероатомные компоненты, имеет первостепенную важность. Непосредственное наблюдение кислородсодержащих функциональных групп в спектрах многокомпонентных систем методом ЯМР ^1H (в растворах хлороформа или четыреххлористого углерода) возможны только для альдегидных групп, атомы водорода которых имеют резонансные сигналы в диапазоне ХС ^1H 8–10 м.д. Наблюдение сигналов гидроксильных групп фенолов и карбоновых кислот, групп NH затруднено сильным уширением сигналов протонов этих групп из-за образования межмолекулярных водородных связей, протонного обмена, частичного перекрывания ХС ^1H OH-групп фенолов с резонансными сигналами ароматических протонов. Резонансные сигналы протонов спиртовых OH-групп попадают в диапазон спектра протонов алифатических структур.

Известно, что сильные основания образуют прочные водородные связи с атомами водорода гидроксильных групп. Это вызывает существенное смещение их резонансных сигналов в спектрах ЯМР ^1H в слабое поле. Так, использование растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) смещает резонансные сигналы протонов фенольных OH-групп модельных соединений в область 8–10 м.д., и значения их ХС мало зависят от концентрации исследуемых соединений в растворе [243, 244]. Интегральные интенсивности сигналов ^1H хорошо согласуются с теоретически рассчитанными значениями [243]. Использование растворителя с еще большей основностью, гексаметилфосфортриамида (ГМФА), позволяет существенно расширить диапазон ХС ^1H фенольных OH-групп (от 2,0 м.д. в рас-

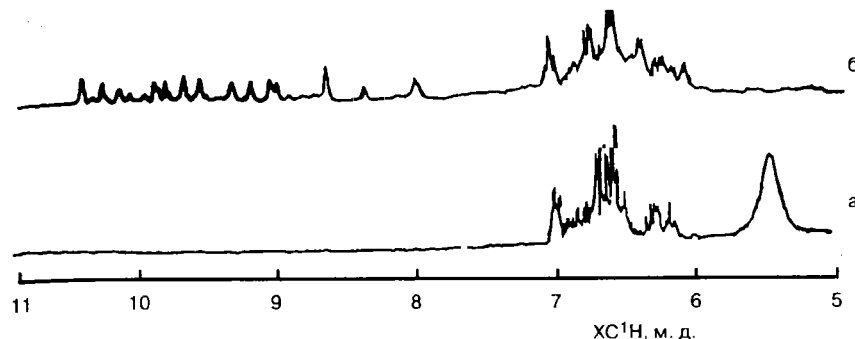


Рис. 1.7. Область спектра ЯМР ^1H атомов водорода ароматических колец и фенольных OH-групп смеси фенолов в растворителе CDCl_3 (а) и ГМФА- D_{18} (б)

творе ДМСО до 4,5 м.д. в ГМФА) [245, 246]. Сигналы ^1H OH-групп проявляются в области 7,8–12,7 м.д. (рис. 1.7).

Дезэкранирование атомов водорода фенольных OH-групп с одновременным сужением соответствующих сигналов, а также практическое отсутствие зависимости ХС ^1H от концентрации фенолов в избытке растворителя ГМФА обусловлены подавлением в этих системах протонного обмена за счет образования сильных межмолекулярных комплексов 1 : 1 между молекулами ГМФА и гидроксильными фрагментами фенола. Наблюдаемые величины ХС ^1H OH-групп фенолов в ГМФА отражают тонкие внутримолекулярные эффекты заместителей в ароматическом кольце фенолов.

В общем случае чем сильнее электроноакцепторные свойства заместителя в ароматическом кольце, тем сильнее межмолекулярные водородные связи с ГМФА, тем больше сдвиг ^1H OH-групп в слабое поле. Заместители в 2,6-положениях относительно OH-группы из-за стерических препятствий к связыванию обуславливают резонанс ^1H OH-групп в более сильном поле по сравнению с фенолами, не имеющими заместителей в *орто*-положениях. Понижение температуры приводит к сдвигу сигналов OH-групп в более слабое поле [243]. Так, для незамещенного фенола ХС ^1H OH-групп при 40°C составляет 10,30 м.д., а при 24°C – 10,38 м.д.; для 2,6-диметилфенола – 8,93 и 9,13 м.д., для 2,6-диизопропилфенола – 9,07 и 9,09 м.д. соответственно. Значения ХС ^1H OH-групп широкого ряда модельных моно-, ди- и триалкилзамещенных фенолов в растворе ГМФА- D_{18} , измеренные нами при температуре 24°C, представлены в табл. 1.12. Анализ данных показывает, что в ряду

Таблица 1.12. ХС ^1H ОН-групп алкилфенолов в растворе ГМФА- D_{18} (0,004 моль/л)

Соединение	ХС ^1H , м.д.
4-Этил-2,6-дитретбутилфенол	7,95
1-5-Пентаметилфенол	8,78
2,6-Дициклогексил-4-метилфенол	8,96
4,6-Дициклогексил-2-метилфенол	8,98
2,6-Дициклогексил-3-метилфенол	8,98
2,4,6-Трициклогексилфенол	8,98
2,6-Диизопропилфенол	9,09
2,6-Ди(2-октил)фенол	9,09
2,3,6-Триметилфенол	9,16
2-(2-Октил)фенол	9,17
2,6-Дициклогексилфенол	9,24
6-Циклогексил-2-метилфенол	9,24
2,6-Диметилфенол	9,30
2,5-Дициклогексил-4-метилфенол	9,84
2,4,5-Трициклогексилфенол	9,84
4,6-Дициклогексил-3-метилфенол	9,87
2,3,5-Трициклогексилфенол	9,89
2,5-Дициклогексил-3-метилфенол	9,90
2-Третбутилфенил-4-метилфенол	9,91
4-Гексил-3-метилфенол	9,98
2-Нонанооксифенол	9,99
2,4-Дициклогексилфенол	10,01
2,3,5-Триметилфенол	10,04
2,4-Диметилфенол	10,06
2,5-Дициклогексилфенол	10,08
2-Циклогексил-3-метилфенол	10,10
6-Циклогексил-3-метилфенол	10,11
4-Метилфенол	10,11
4-Циклогексилфенол	10,12
4-Изопропилфенол	10,14
2,3-Диметилфенол	10,21
2-Бутилфенол	10,23
2-Циклогексилфенол	10,27
2-Фенилфенол	10,29
3-Гептаоксифенол	10,35
3-Бутоксифенол	10,37
2-Этоксифенол	10,38
Фенол	10,38
3-Феноксифенол	10,74
α -Нафтол	10,75
β -Нафтол	11,25

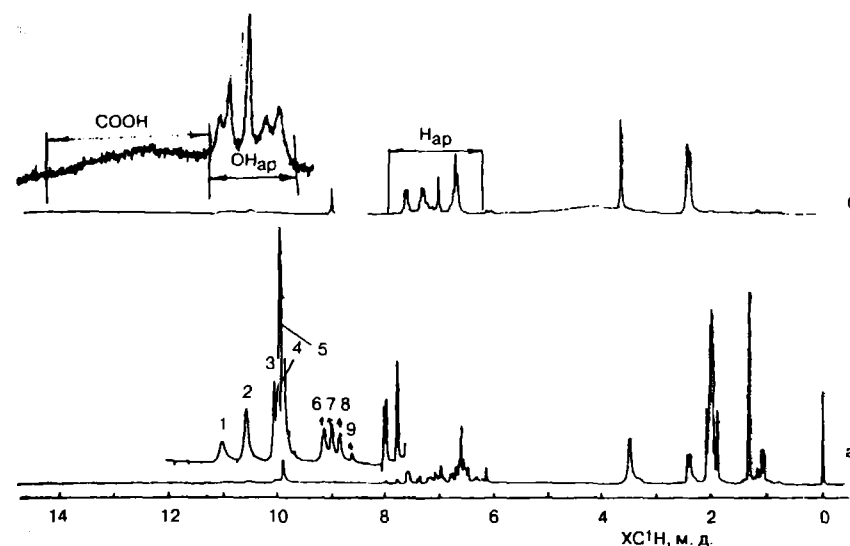


Рис. 1.8. Спектры ЯМР ^1H смеси фенолов:

1 — α -нафтол, 2 — β -нафтол, 3 — 2,3-диметилфенол, 4 — 4-изопропилфенол, 5 — 2,3,5-триметилфенол, 6 — 2,6-диметилфенол, 7 — 2,3,6-триметилфенол, 8 — дуренол, 9 — пентаметилфенол) (а) и оксикарбоновых кислот (б) в растворе ГМФА- D_{18}

алкилзамещенных фенолов большое влияние на ХС ^1H ОН-групп оказывает положение заместителей в кольце.

Значения ХС ОН-групп многоатомных фенолов также характеристичны (концентрационная зависимость значений ХС ^1H ОН-групп отсутствует, табл. 1.13). Обнаружена принципиальная возможность идентификации и количественной оценки СООН-групп карбоновых кислот, так как резонансные сигналы протонов СООН- и ОН-групп в спектрах ЯМР ^1H не перекрываются (рис. 1.8).

Наибольшее отклонение ХС ^1H ОН-групп от значений, приведенных для индивидуальных соединений, составило 0,02 м.д. для 2-оксибензойной кислоты (табл. 1.14).

Характеристичность ХС ^1H ОН-групп фенолов и карбоновых кислот обеспечивает идентификацию этих групп в многокомпонентных смесях. Поскольку интегральные интенсивности резонансных сигналов протонов ОН-групп пропорциональны содержанию их в смеси, то становится возможной количественная оценка этих функциональных групп. Подтверждением этому служат результаты анализа модельной смеси фенолов (табл. 1.15).

Таблица 1.13. ХС ^1H ОН-групп (м.д.) многоатомных фенолов при разных концентрациях их растворов в ГМФА- D_{18}

Соединение	ХС ^1H , м.д., при концентрации раствора	
	0,4 моль/л	0,004 моль/л
Пирокатехин	9,22	9,24
Резорцин	9,80	9,86
Гидрохинон	9,29	9,31
5-Метилрезорцин	9,43	9,43
6-Метилрезорцин	8,61(3) ^{a)}	—
	8,43(1)	—
Пирогаллол	9,03(2,6)	9,03
	7,80(1)	7,79
Дуренол	9,01(1)	—
	9,18(2,6)	—
	10,06(3,5)	—

^{a)} В скобках указано положение ОН-группы в бензольном кольце.

Таблица 1.14. ХС ^1H ОН- и СООН-групп оксикарбоновых кислот в растворе (0,004 моль/л) ГМФА- D_{18}

Соединение	ОН _{ар}	СООН
3,5-Диметокси-4-оксибензойная кислота	10,09	10,04
3,5-Оксибензойная кислота	10,19	13,00
3,4-Оксибензойная кислота	10,21	12,80
2-Оксибензойная кислота	10,34	11,40
3-Метокси-4-оксибензойная кислота	10,50	13,0
4-Оксикоричная кислота	11,03	12,80
4-Оксибензойная кислота	11,21	12,90
2,4-Диоксибензойная кислота	11,37	11,80

Таблица 1.15. Результаты количественного определения ОН-групп фенолов модельной смеси

Соединение	Навеска, г	ХС ^1H ОН-групп, м.д.	Интегральная интенсивность $I_{\text{ОН}}$	Содержание ОН-групп, %		Погрешность, % (отн.)
				расчет	эксперимент	
Фенол	0,0982	10,38	3,669	11,61	11,21	3,4
2,3-Диметилфенол	0,0487	10,21	1,473	4,37	4,50	2,3
2,6-Ди-трет-бутил-4-метоксифенол	0,0211	7,77	0,030	0,99	1,01	2,0
Σ	0,1680	—	5,482	16,98	16,75	1,2

Содержание ОН-групп (%) — [ОН] — рассчитывали по уравнению

$$[\text{ОН}] = \frac{I'_{\text{ОН}} / (I'_{\text{ОН}} + I'_{\text{ар}})}{(I'_{\text{ар}} + I_{\text{ОН}}) / I_{\text{общ}}} [\text{H}] \cdot 17, \quad (1.15)$$

где $I_{\text{ОН}}$, $I_{\text{ар}}$, $I_{\text{общ}}$ — интегральные интенсивности сигналов протонов ОН-групп, ароматических протонов и общая интегральная интенсивность в спектре ЯМР ^1H в растворе хлороформа; $(I_{\text{ар}} + I_{\text{ОН}}) = 122,738$; $I_{\text{общ}} = 186,381$; $I'_{\text{ОН}}$, $I'_{\text{ар}}$ — интегральные интенсивности протонов ОН-групп и ароматических протонов в спектре ЯМР ^1H в растворе ГМФА- D_{18} ($I'_{\text{ар}} = 21,546$); [H] — содержание водорода — 7,385%; 17 — массовое число ОН-группы.

Данные о содержании ОН-групп каждого фенола, рассчитанные теоретически и полученные экспериментально, хорошо согласуются (относительная погрешность не превышает 3,5%).

Поскольку рассматриваемый метод оценки кислородсодержащих функциональных групп разрабатывался нами для анализа сложных многокомпонентных систем природного происхождения, изучено влияние состава органической массы угля (содержащей, в частности, парамагнитные частицы в количестве $1 \cdot 10^{-17}$ спин/г) на ХС ^1H гидроксильных групп фенолов. На примере модельной смеси фенола и гидрохинона со смолой полукоксования черемховских углей при бесконечном разбавлении в среде ГМФА- D_{18} установлено, что влияние смолы на ХС ^1H ОН-групп фенолов всего 0,01 м.д. Результаты оценки содержания гидроксильных групп с использованием в качестве растворителя ГМФА- D_{18} сравнивали с результатами определения этих групп традиционными методами (силилирование, метилирование исследуемого объекта) для следующих образцов: смола среднетемпературного полукоксования углей черемховского бассейна (I), гидрогенизат этой смолы (II), фенольная фракция гидрогенизата смолы (III). Элементный состав образцов I–III и содержание гидроксильных групп приведены в табл. 1.16.

Содержание ОН-групп определено по соотношениям

$$[\text{ОН}] = \frac{I_{\text{H}_{\text{Si}}} [\text{H}] 17}{(I_{\text{H}_{\text{ар}}} + I_{\text{H}_{\text{ал}}} + 1/9 I_{\text{H}_{\text{Si}}}) 9}; \quad (1.16)$$

$$[\text{ОН}] = \frac{(I_{\text{C}_{\text{Si}}}/3)[\text{C}](17/12)}{I_{\text{C}_{\text{ар}}} + I_{\text{C}_{\text{ал}}}}; \quad (1.17)$$

$$[\text{ОН}] = \frac{I_{\text{OCH}_3} [\text{C}](17/12)}{I_{\text{C}_{\text{ар}}} + I_{\text{C}_{\text{ал}}}}, \quad (1.18)$$

где [C], [H] — данные элементного анализа, $I_{C_{Si}}$, I_{OCH_3} , $I_{C_{ар}}$, $I_{C_{ал}}$, $I_{H_{Si}}$, $I_{H_{ар}}$, $I_{H_{ал}}$ — интегральные интенсивности в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H триметилсилильных, метоксильных, ароматических и алифатических атомов углерода и водорода.

Используя данные элементного состава и спектры ЯМР ^1H образцов I—III в растворах $CDCl_3$ и ГМФА- D_{18} , по соотношению (1.15) рассчитали содержание гидроксильных групп. Результаты количественной оценки содержания гидроксильных групп в смоле полукоксования, полученные методом силилирования и метилирования (табл. 1.16), хорошо согласуются с результатами методики с использованием ГМФА- D_{18} . Качественный состав фенолов в процессе гидрогенизации смолы существенно не меняется. В гидрогенизате смолы полукоксования идентифицировано 12 алкилфенолов различного типа замещения. На основании данных приведенных выше таблиц можно сделать вывод, что смола полукоксования содержит в основном моно-, ди- и триалкилфенолы (диапазон ХС ОН-групп 9,81–10,27 м.д.) и в малых количествах — алкилфенолы с двумя *орто*-заместителями относительно ОН-группы (диапазон ХС ^1H ОН-групп 8,08–9,25 м.д.).

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C силилированных и метилированных продуктов обнаруживает неразрешенные резонансные линии в диапазонах 0,2–2,2 и 55–60 м.д. соответственно (рис. 1.9). Это показывает, что спектры таких модифицированных фенолов менее информативны даже в качественном отношении. При проведении качественного анализа фенолов смолы полукоксования по спектрам ЯМР ^{29}Si обнаружено восемь частично перекрывающихся сигналов в области от 17,6 до 19,0 м.д. Отнесение сигналов

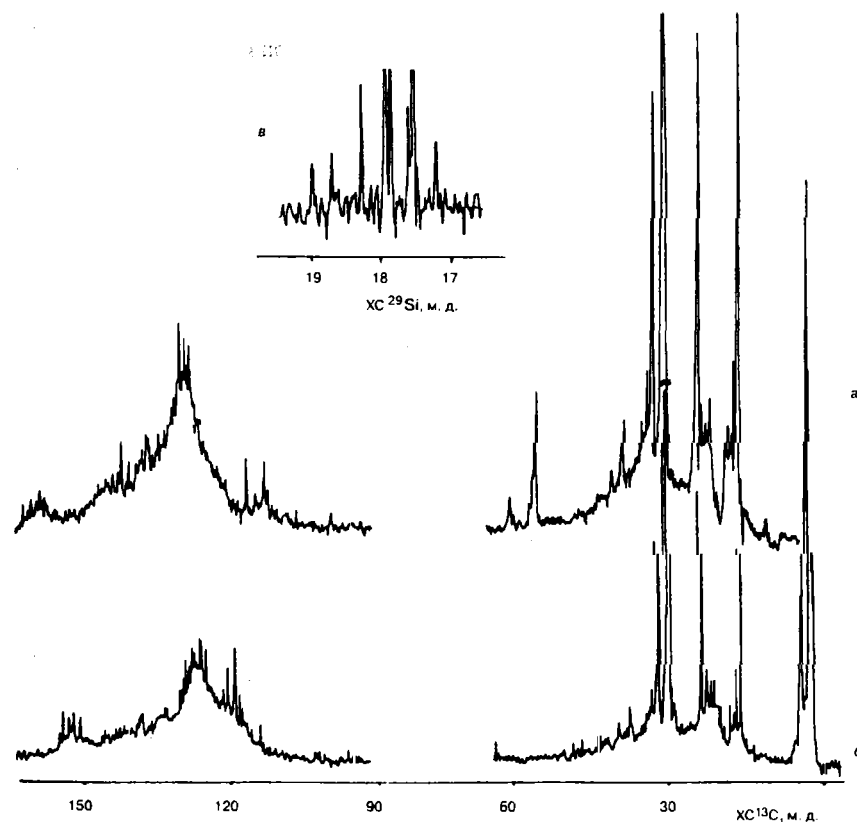


Рис. 1.9. Спектр ЯМР ^{13}C метилированной смолы полукоксования (а) и спектры ^{13}C и ^{29}Si силилированной смолы полукоксования (б и в)

в спектре ЯМР ^{29}Si силилированных фенолов осложняется влиянием среды, а также ограниченным набором известных значений ХС ^{29}Si силилированных модельных фенолов, поэтому точное отнесение ХС ^{29}Si к фенолам различных типов замещения затруднительно.

Точное дифференцированное определение кислородсодержащих функциональных групп в лигнине — одна из наиболее сложных задач химии этого природного биополимера нерегулярного строения. Информация о типах и количестве гидроксильных групп, в частности фенольных, спиртовых и карбоксильных, существенно расширяет представления о структуре звеньев самого лигнина и продуктов его превращений. Существует ряд методов идентификации типов гидроксильных групп в лигнине. Для количественного

Таблица 1.16. Элементный состав и содержание гидроксильных групп образцов I—III

Элемент, группа, %	Содержание, %				
	образец I			образец II	образец III
	исходный	силилированный	метилированный		
C	84,13	67,42	77,60	83,84	75,60
H	9,68	6,40	9,11	9,61	6,80
N	—	—	—	1,26	0,35
O	4,96	—	—	4,79	16,35
ОН	3,61(2.15) ^{а)}	3,40(1.16) 3,65(1.17)	3,59(1.18)	3,36(1.15)	7,86(1.15)

^{а)} В скобках указано уравнение, по которому рассчитывали содержание ОН-групп.

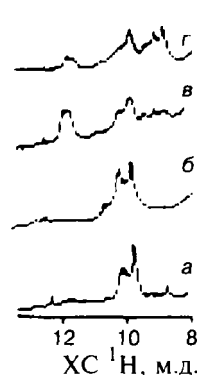


Рис. 1.10. Область спектров ЯМР ^1H гидроксильных групп ЛМРЕ (а), ЛМРЛ (б), ЛМРО (в), ДЛО (г) в растворителе ГМФА- D_{18}

определения гидроксильных групп различной природы используют специфические реакции (например, метилирования различными метилирующими реагентами и ацетилирования) [247]. Эти методы дают достаточно точные результаты при анализе простых смесей кислородсодержащих соединений. Однако при исследовании лигнина возникает ряд ограничений,

связанных со сложностью его строения и различной стерической доступностью OH -групп для химических реагентов, причем исключается применение сильноосновных сред, необходимых для полной ионизации кислых OH -групп, в связи с неустойчивостью фенольных фрагментов лигнина в таких средах. Это может приводить к получению недостаточно надежной количественной информации [248, 249]. Метод оценки гидроксильных групп в продуктах переработки древесины с использованием ГМФА- D_{18} особенно удобен из-за высокой растворяющей способности ГМФА- D_{18} по сравнению с обычно используемыми в практике ЯМР растворителями (хлороформом, ацетоном). Для идентификации OH -групп в лигнинах измерены $\text{XС } ^1\text{H}$ гидроксильных и альдегидных групп ряда индивидуальных фенолов и ароматических альдегидов, моделирующих отдельные фрагменты макромолекулы лигнина (табл. 1.17).

$\text{XС } ^1\text{H}$ фенольных гидроксильных групп соединений, моделирующих фрагменты макромолекулы лигнина, характеристичны. Сравнение спектров ЯМР ^1H лигнинов механического размола древесины ели (ЛМРЕ), лиственницы (ЛМРЛ), осины (ЛМРО), а также диоксанлигнина осины (ДЛО) в растворе ГМФА- D_{18} показало, что в области резонанса фенольных групп OH они настолько индивидуальны, что их можно использовать для идентификации принадлежности лигнинов к той или иной породе древесины либо для дифференциации их по способу выделения лигнина из древесины (рис. 1.10). В спектре ЛМРЕ в диапазоне от 8,5 до 9,3 м.д. наблюдаются сигналы небольшой интенсивности, принадлежащие атомам водорода стерически затрудненных OH -групп — таким, как в сирингильных структурах и в структурах со связями 5-5 и β -5, т.е. с двумя объемными заместителями в *орто*-положении относительно группы $\text{OH}_{\text{ар}}$. В более слабом поле 9,3–10,3 м.д. наблюдаются интенсивные резонансные сигналы, относящиеся к про-

тонам групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ *п*-оксифенильных и гваяцильных фрагментов лигнина, не имеющих электроноакцепторных заместителей в *пара*-положении к группе $\text{OH}_{\text{ар}}$. Широкий сигнал в диапазоне спектра 11,0–13,0 м.д. свидетельствует о наличии в макромолекуле ЛМРЕ карбоксильных групп, а отсутствие его на фоне узких резонансных линий указывает на отсутствие в структуре этого лигнина фрагментов с $\alpha\text{-C=O}$ -группами в *пара*-положении к группе $\text{OH}_{\text{ар}}$.

В отличие от спектра ЛМРЕ, спектр ЯМР ^1H ЛМРЛ не содержит протонов групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ сирингильных фрагментов и структур 5-5 и β -5, но имеются сигналы структур с олефиновыми фрагментами в *пара*-положении к группе $\text{OH}_{\text{ар}}$ и сильными электроноак-

Таблица 1.17. $\text{XС } ^1\text{H}$ гидроксильных и альдегидных групп соединений, моделирующих фрагменты лигнина (0,004 моль/л в ГМФА- D_{18})

Соединение	$\text{XС } ^1\text{H}$, м.д.
3,4-Диоксibenзальдегид	10,29
	9,72 ^{а)}
3,5-Диметокси-4-оксibenзальдегид	9,81 ^{а)}
3-Метокси-4-оксibenзальдегид	9,87 ^{а)}
2,6-Диметоксифенол	9,13
1-(3-Метокси-4-оксифенил)-пропанол-1	9,78
Диизоэвгенол[1-(3'-метокси-4'-оксифенил)-2-метил-3-этил-5-метокси-6-оксииндан]	9,79; 9,95
1-(3-Метокси-4-гидроксифенил)пропан	9,82
α Конидендрин	9,83
Лиовил[4,4'-диокси-3,3'-диметокси-9,9'-эпокси-7,7'-диол]	9,86
4-Пропаноксифенол	9,86
3-Окси-4-метоксифенил-1-метилкарбинол	9,88
1-(3-Метокси-4-оксифенил)пропен-2	9,92
2-Метоксифенол	9,97
3,4-Диоксиацетофенон	10,04
β Этилфенилэтанол-1	10,08
3-О-глюкозид-4-оксиацетофенон	10,14
1-(4-Оксифенил)-2-(2'-метоксифеноксид)этан	10,21
1-(3-Метокси-4-гидроксифенил)пропен-1	10,23
Дегидроизоэвгенол[2,2'-диокси-3,3'-диметокси-5,5'-дипропилдиен-2"-дифенил]	10,27
3-Окси-4-метоксиацетофенон	10,54
1-(3-Метокси-4-оксифенил)-2-[4-(пропил-3- α -L-рамнопиранозил)-2-оксифеноксид-1,3-пропандиол]	10,64
2-Окси-1-(3-метокси-4-оксифенил)пропанон-1	11,18
3-Метокси-4-оксиацетофенон	11,22
1-(3-Метокси-4-оксифенил)-2-(2-метоксифеноксид)пропанон-1	11,39
4-Оксипропилфенол-1	11,41
4-Оксиацетофенон	11,47

^{а)} Протоны альдегидных групп.

цепторными заместителями. В ЛМРЛ так же, как и в ЛМРЕ, присутствуют карбоксильные группы.

В спектре ЯМР ^1H лигнина древесины лиственной породы область резонанса групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ существенно отличается от соответствующего диапазона ХС спектров лигнинов хвойных пород. Основное отличие заключается в присутствии более интенсивных сигналов в областях спектра 8,5—9,3 м.д. и 11,0—12,0 м.д., отвечающих за протоны стерически затрудненных $\text{OH}_{\text{ар}}$ и фрагментов с группой $\alpha\text{-C=O}$ в *пара*-положении к гидроксильной группе соответственно, и отсутствии резонансного сигнала карбоксильной группы (11,0—13,0 м.д.). Выделение лигнина из матрицы древесины осины более жестким способом (ДЛО) приводит к значительным изменениям в спектре ЯМР ^1H : более интенсивными становятся резонансные сигналы в диапазоне спектра 8,5—9,3 м.д., по-видимому, из-за образования большого количества незтерифицированных сиригильных фрагментов за счет расщепления связей $\beta\text{-O-4}$, а также вследствие реакций, приводящих к образованию связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$, т.е. реакций конденсации. Важен и тот факт, что выход лигнина по отношению к массе древесины, полученного последним способом, гораздо выше, чем выход ЛМРО. Поэтому в структурном отношении ДЛО должен быть более представительным. Особенно низка в его спектре доля атомов водорода группы $\text{OH}_{\text{фен}}$ во фрагментах с группой $\alpha\text{-C=O}$ по сравнению с ЛМРО. При количественной оценке содержания функциональных групп в лигнинах учитывалось, что в диапазоне спектра 9,0—10,0 м.д. кроме сигналов групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ находятся сигналы протонов альдегидных групп.

Известно, что добавление трифторуксусной кислоты (ТФУК) к раствору гидроксилсодержащих веществ увеличивает скорость межмолекулярного обмена. Используя это свойство кислоты, авторам [250, 251] удалось определить общее содержание гидроксильных групп $\Sigma(\text{C}_{\text{COOH}} + \text{C}_{\text{OH}_{\text{ар}}} + \text{C}_{\text{OH}_{\text{ал}}})$ в лигнинах, добавляя к раствору лигнинов в сухом DMSO-D_6 несколько капель дейтерированной ТФУК. Однако этот метод не получил распространения вследствие того, что в растворе DMSO-D_6 резонансные сигналы фенольных OH -групп частично перекрываются сигналами атомов водорода ароматических колец [244], поэтому раздельная оценка кислородсодержащих функциональных групп невозможна. Мы, опираясь на известные работы [245, 250, 251], расширили возможности этого метода для дифференцированной оценки фенольных, спиртовых, карбоксильных, гидроксильных и альдегидных групп, используя комплекс растворителей: ГМФА- D_{18} и ТФУК [252, 253].

По спектрам ЯМР ^1H препаратов лигнина в растворе ГМФА- D_{18} определяем относительное содержание атомов водорода ($q_x = I_x/I_{\text{общ}}$) в следующих фрагментах: кислотных гидроксильных (14,0—11,5 м.д.), суммарное альдегидных и фенольных гидроксильных (11,5—8,4 м.д.), ароматических (8,4—6,3 м.д.), суммарное в олефиновых фрагментах, алифатических группах CHO- , $\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{O-}$ в α -, β -, γ -положениях к ароматическому кольцу, спиртовых (6,3—2,9 м.д.) и алифатических группах, не связанных с атомом кислорода (2,3—0,5 м.д.). Необходимость иметь абсолютно сухой растворитель ГМФА- D_{18} устраняется параллельным определением содержания сольватированной растворителем воды по его спектру ЯМР ^1H и последующим вычитанием интегральных интенсивностей сигналов атомов водорода воды и остаточных сигналов ГМФА- D_{18} .

Затем к этому раствору (0,5—0,8 мл) добавляем 0,1 мл трифторуксусной кислоты. Химический обмен обуславливает единый сигнал всех протонов гидроксильных групп исследуемого образца и воды в области 15—12 м.д. (см. рис. 1.11).

Для расчета доли протонов альдегидных и спиртовых OH -групп проводим нормирование интегральных интенсивностей в спектре лигнина в ГМФА- D_{18} и в спектре этого же раствора с добавкой ТФУК по интегральным интенсивностям тех резонансных сигналов, которые остаются неизменными в данных условиях. В качестве реперных областей в спектре лигнина можно принять как область резонанса протонов ароматических колец, так и водорода алифатических групп, не связанных с атомом кислорода. Относительное содержание атомов водорода альдегидных, фенольных и спиртовых OH -групп C_x , % (мас.), рассчитываем по формулам

$$q_{\text{CON}} = \frac{I_{\text{ал}} I_{\text{CON}}^*}{I_{\text{общ}} I_{\text{ал}}^*}; \quad (1.19)$$

$$q_{\text{OH}_{\text{ар}}} = (q_{\text{OH}_{\text{ар,CON}}} + q_{\text{OH}_{\text{ар}}}) - q_{\text{CON}}; \quad (1.20)$$

$$q_{\text{OH}_{\text{ал}}} = q_{\text{O-ал,OH}_{\text{ал}}} - \frac{I_{\text{ал}} I_{\text{O-ал}}^*}{I_{\text{общ}} I_{\text{ал}}^*}, \quad (1.21)$$

где $I_{\text{ал}}$, $I_{\text{O-ал}}$, $I_{\text{общ}}$ — интегральные интенсивности сигналов протонов в диапазонах 2,3—0,5 м.д., 6,3—2,9 м.д. и общая интегральная интенсивность в спектре ЯМР ^1H препарата в растворе ГМФА- D_{18} соответственно; I_{CON}^* , $I_{\text{O-ал}}^*$, $I_{\text{ал}}^*$ — интегральные интенсивности сигналов протонов в диапазонах 11,0—9,6 м.д., 6,3—2,9 м.д. и 2,3—0,5 м.д. спектра ЯМР ^1H препарата в растворе ГМФА- D_{18} с добавкой ТФУК соответственно; $(q_{\text{OH}_{\text{ар,CON}}} + q_{\text{OH}_{\text{ар}}})$, $q_{\text{O-ал,OH}_{\text{ал}}}$ — суммарная доля

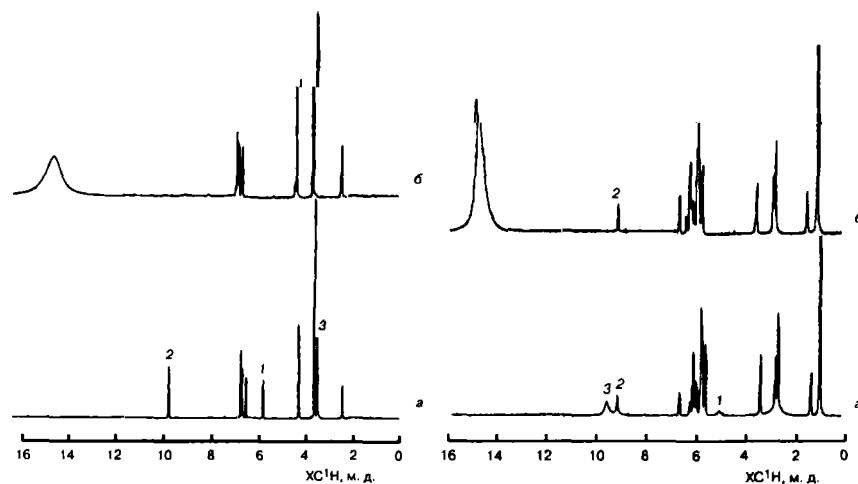


Рис. 1.11. Спектр ЯМР ^1H ванилинового спирта в растворе ГМФА- D_{18} (а) и в том же растворе с добавлением ТФУК (б):

1 — сигнал $\text{OH}_{\text{ал}}$; 2 — сигнал $\text{OH}_{\text{ар}}$; 3 — сигнал H_2O

Рис. 1.12. Спектр ЯМР ^1H модельной смеси в растворе ГМФА- D_{18} (а) и в том же растворе с добавлением ТФУК (б):

1 — сигнал $\text{OH}_{\text{ал}}$; 2 — сигнал SOH ; 3 — сигнал $\text{OH}_{\text{ар}}$

атомов водорода альдегидных и фенольных OH -групп (12,4—8,4 м.д.) и доля атомов водорода всех фрагментов, имеющих резонанс в диапазоне 6,3—2,9 м.д., рассчитанные по спектру ЯМР ^1H препарата в растворе ГМФА- D_{18} .

Содержание функциональных групп C_x , %(мас.), рассчитываем по формуле

$$C_x = q_x [\text{H}] M_x \quad (1.22)$$

где q_x — доля атомов водорода в определяемой функциональной группе; $[\text{H}]$ — содержание водорода из элементного состава; M_x — масса функциональной группы, выраженная в а.е.

Проверка методики осуществлена на примере ванилинового спирта и смеси ванилинового спирта — 25,1%(мас), ванилина — 28,9%(мас.), m -крезола — 46,0%(мас.) как соединений, моделирующих фрагменты макромолекулы лигнина. Спектры ЯМР ^1H ванилинового спирта и смеси представлены на рис. 1.11 и 1.12. Данные о содержании всех групп смеси, рассчитанные теоретически и полученные экспериментально, хорошо согласуются между собой [относительная погрешность эксперимента σ , не превышает 2,4%(отн.)] и приведены в табл. 1.18.

В качестве модели макромолекулы взяты препараты лигнина (I—III), полученные в результате водно-этанольной делигнификации

древесины осины с различным содержанием фенольных и спиртовых гидроксильных групп (рис. 1.13). Интегральные интенсивности и содержание функциональных групп, рассчитанное по формулам (1.19)—(1.22), приведены в табл. 1.19.

Проведена статистическая обработка значений интегральных интенсивностей из спектров ЯМР ^1H и данных о содержании спиртовых гидроксильных групп в препаратах лигнинов (I)—(III) древесины осины (шесть параллельных измерений) (табл. 1.20), показавшая высокую воспроизводимость.

По результатам исследования различных препаратов лигнина в растворе ГМФА- D_{18} спектр ЯМР ^1H был разделен на ряд диапазонов (табл. 1.21).

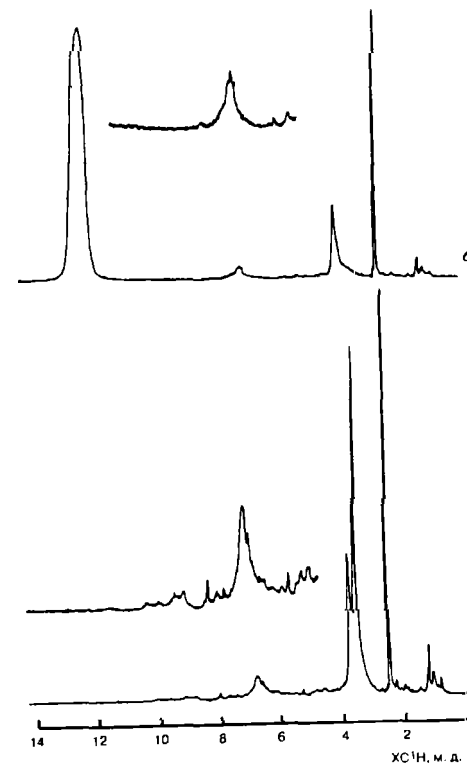


Рис. 1.13. Спектр ЯМР ^1H лигнина водно-этанольной делигнификации древесины осины в растворе ГМФА- D_{18} (а) и с добавлением ТФУК (б)

Таблица 1.18. Результаты оценки содержания C_x различных групп модельной смеси из спектров ЯМР ^1H

Группа	Относительная интегральная интенсивность $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$	Содержание C_x , %(мас.)		σ , %
		эксперимент	теоретич.	
$\text{OH}_{\text{ар}}$	0,1171	13,14	13,24	0,8
SOH	0,0295	5,65	5,55	1,8
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,4253	25,26	25,01	1,0
$\text{OH}_{\text{ал}}$	0,0246	2,76	2,81	1,8
OCH_2	0,0488	9,66	9,90	2,4
OCH_3	0,1619	33,12	33,15	0,1
CH_3	0,1928	19,09	19,31	1,1

Таблица 1.19. Относительное содержание атомов водорода $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$ и содержание С, %(мас.), различных групп из спектров ЯМР ^1H

Группа	Препараты лигнинов древесины осины					
	I		II		III	
	q_x	С	q_x	С	q_x	С
COOH	0,0060	1,62	0,0037	0,95	0,0057	1,62
ОН _{ар}	0,0248	4,31	0,0343	6,15	0,0358	5,37
COH	0,0068	1,14	0,0051	0,92	0,0043	0,75
Н _{ар}	0,1427		0,1524		0,1503	
ОН _{ал}	0,0849	8,37	0,0511	5,50	0,0628	6,41
Н _{О-ал}	0,4373		0,5166		0,5062	
Н _{ал}	0,2980		0,2220		0,2340	

Таблица 1.20. Оценка воспроизводимости определения спиртовых гидроксильных групп в препаратах лигнина древесины осины (I)–(III) по спектрам ЯМР ^1H

Фрагмент, группа	Значения интегральных интенсивностей q_x (6 параллельных измерений)							Отклонение	
	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	стан-дартное	средне-арифметическое
Препарат (I)									
Н _{О-ал}	0,4364	0,4388	0,4343	0,4325	0,4386	0,4431	0,4373	0,0063	0,0026
Н _{ОН-ал}	0,0858	0,0834	0,0879	0,0897	0,0836	0,0791	0,0849	0,0045	0,0018
ОН _{ал} , %(мас.)	8,46	8,22	8,67	8,84	8,24	7,80	8,37	0,37	0,15
Препарат (II)									
Н _{О-ал}	0,5160	0,5175	0,5131	0,5190	0,5122	0,5219	0,5166	0,0045	0,0018
Н _{ОН-ал}	0,0517	0,0502	0,0546	0,0487	0,0555	0,0458	0,0511	0,0036	0,0015
ОН _{ал} , %(мас.)	5,56	5,40	5,87	5,21	5,97	4,93	5,50	0,39	0,16
Препарат (III)									
Н _{О-ал}	0,5032	0,5046	0,5078	0,5086	0,4989	0,5142	0,5062	0,0063	0,0026
Н _{ОН-ал}	0,0658	0,0644	0,0612	0,0604	0,0701	0,0548	0,0628	0,0052	0,0021
ОН _{ал} , %(мас.)	6,72	6,58	6,25	6,17	7,16	5,60	6,41	0,53	0,22

Таблица 1.21. Диапазоны ХС, выделяемые в спектрах ЯМР ^1H (раствор в ГМФА- D_{18}) для количественного определения функциональных групп и фрагментов лигнина

Фрагмент, группа	Диапазон ХС, м.д.	Отнесение сигналов
Н _{COOH}	14,0–12,0	ОН карбоновых кислот
Н _{CON}	9,7–9,0	Н альдегидов (оценка при добавлении ТФУК)
Н _{ОН-ар} (1)	12,4–9,3	ОН при С-4 в G', H'
Н _{ОН-ар} (2)	9,3–8,4	ОН при С-4 в S', G' со связями 5-5 или β-5
Н _{ар}	8,4–6,3	Н в АК
Н _{С=C, Н_{О-ал}}	6,3–2,9	Атомы водорода СН=СН-, СНО-, СН ₂ О-, СН ₃ О- групп в α-, β-, γ-положениях к АК, группы СНО углеводов
Н _{ОН-ал}	6,3–1,0	ОН алифатические (оценка при добавлении ТФУК)
Н _{α,β,γ}	2,9–0,3	СН-, СН ₂ -, СН ₃ -группы в α-, β-, γ-положениях к АК

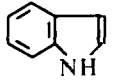
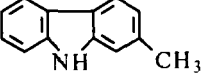
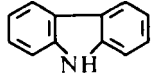
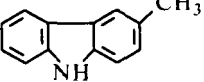
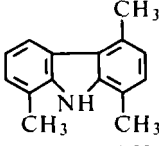
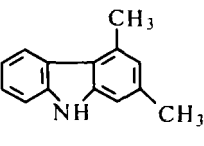
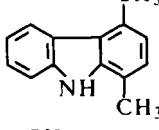
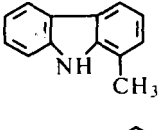
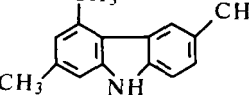
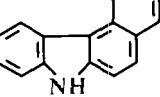
Оценка содержания азотсодержащих групп

В составе нефтей, углей, продуктов их переработки содержатся азотсодержащие соединения, в основном циклические (табл. 1.22). Большая часть их представлена ареновыми и нафтоареновыми структурами.

Обнаруженные закономерности изменения ХС ^1H гидроксильных групп были впервые использованы для оценки содержания азотсодержащих функциональных групп. Значения ХС ^1H NH-групп алкилзамещенных индолов и карбазолов в растворе ГМФА- D_{18} характерны и находятся в диапазоне 11,44–12,90 м.д. Анализ этих данных (см. табл. 1.22) показывает, что у стерически затрудненных карбазолов сигналы ^1H NH-групп находятся в относительно сильном поле (11,4–11,6 м.д.), что позволяет идентифицировать тип замещения ароматических колец, а также определять соотношение замещенных индола и карбазола при их совместном присутствии.

Предлагаемые нами методики оценки содержания альдегидных, карбоксильных, фенольных и спиртовых групп ОН, а также NH-групп индолов и карбазолов в многокомпонентных смесях природного происхождения, не уступая в точности известным из литературы методам с использованием предварительных химических превращений исследуемого объекта, обладают следующими преимуществами: объекты исследуются в их нативном состоянии, оценка содержания гидроксильных групп производится по количественным спектрам ЯМР ^1H , т.е. наиболее доступным и экспрессным методом; диапазон изменений ХС ^1H ОН-групп составляет 1/3 всего

Таблица 1.22. ХС ^1H NH-групп в модельных замещенных соединениях в растворе ГМФА- D_{18}

Соединение	ХС, м.д.	Соединение	ХС, м.д.
	12,84		12,18
	12,36		12,20
	11,43		12,21
	11,56		12,23
	12,07		12,89

диапазона изменений ХС ^1H органических соединений, что существенно превышает таковые в спектрах ЯМР ^{19}F , ^{31}P , ^{29}Si соответствующих производных фенолов и карбоновых кислот, а также облегчает отнесение сигналов протонов OH-групп к различным типам фенолов и кислот; величины ХС ^1H гидроксильных групп фенолов и NH-групп индолов и карбазолов характерны.

Несомненным достоинством представленной методики является высокая растворяющая способность ГМФА- D_{18} , что исключительно важно при исследовании разнообразных продуктов переработки нефти, угля, древесины.

1.2. Методика фрагментного анализа

1.2.1. Сравнительный анализ методов редактирования спектров ЯМР ^{13}C

Рассмотренные в разд. 1.1.2 последовательности СЭ могут быть объединены в две группы в зависимости от способа воздействия на протоны: спиновое эхо с широкополосным облучением протонов

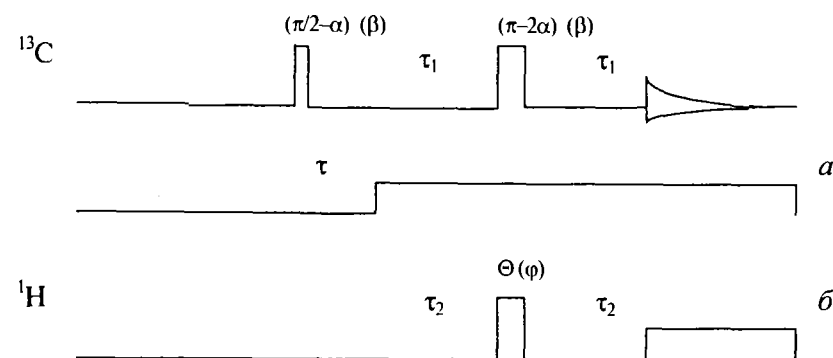


Рис. 1.14. Схематическое представление импульсных последовательностей СЭШОП (а) и СЭНИП (б)

(СЭШОП) и спиновое эхо с неселективным импульсом по протонам (СЭНИП), в которых конкретные последовательности различаются выбранными значениями τ_1 , τ_2 и θ (рис. 1.14). Сопоставление результатов применения СЭШОП и СЭНИП к исследованию сложных объектов проведено с позиций точности определения содержания фрагментов CH_n (где $n = 0+3$) и общих затрат времени на эксперимент.

Вклад в погрешность измерений вносит нестабильность аппаратуры, поскольку сопоставляются спектры, полученные неодновременно, а также дифференциальный (неодинаковый для различных фрагментов) спад намагниченности за время от первого импульса до начала считывания, неидеальность импульсов на частоте ядер ^{13}C и ^1H , разброс реальных значений J вокруг среднего, влияние дальних КССВ. Неточность определения и неоднородность импульсов на частоте ядер ^{13}C будем характеризовать углами α и 2α — отклонениями от номинальных значений углов $\pi/2$ и π соответственно (см. рис. 1.14). Углы β и φ — отклонения направления эффективного поля $B_{\text{эфф}}$ от оси x во вращающейся системе координат на частоте ядер ^{13}C и ^1H соответственно — характеризуют эффект конечной напряженности радиочастотного поля.

Результаты редактирования спектров ЯМР ^{13}C с помощью методов СЭШОП и СЭНИП одинаковым образом зависят от несовершенства импульсов на частоте ядер ^{13}C , поэтому при сопоставлении считаем $\alpha = \beta = 0$. Кроме того, будем считать равными значения дальних КССВ их средней величине J_1 , а их число при-

мем равным m . С учетом этого, а также игнорируя нестабильность аппаратуры и дифференциальный спад, определим, используя формализм конечных операторов [254], состояние спиновой системы для СЭШОП и СЭНИП в начале считывания:

$$\text{СЭШОП: } M_y \cos^n(\pi J \tau_2) \cos^m(\pi J_1 \tau_2);$$

$$\text{СЭНИП: } M_y [\cos^2(\pi J \tau_1) \sin^2((\pi J \tau_1)(\cos^2 \varphi \cos \theta + \sin^2 \varphi) [\cos^2(\pi J_1 \tau_1) + \sin^2(\pi J_1 \tau_1)(\cos^2 \varphi \cos \theta + \sin^2 \varphi)]^m].$$

Приняв, что $J = \bar{J} + \delta$, где $\bar{J}$ — средняя прямая КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, δ — влияние заместителя на эту величину, а также то, что угол θ отличается от номинальных значений $\pi/2$ и π на величины ψ и 2ψ соответственно, определим результаты редактирования разными способами (табл. 1.23). Если $\varphi = \psi = 0$, то подспектры $\text{C} + \text{CH}_2$ и $\text{CH} + \text{CH}_3$, получаемые с помощью СЭШОП и СЭНИП, идентичны:

$$I = 0,5 \{ 1 \pm [1 - 2\cos^2(\delta\pi/2J)]^n [1 - 2\sin^2(\pi J_1/2J)]^m \} = 0,5 \{ 1 \pm [-\cos(\delta\pi/J)^n \cos(\pi J_1/J)]^m \} = 0,5 [1 \pm (-1)^n \cos^n(\delta\pi/J) \times \cos^m(\pi J_1/J)]. \quad (1.23)$$

Вместе с тем последовательности СЭНИП используют вдвое меньшую величину τ_1 , поэтому меньше возможная ошибка дифференциального спада и выше отношение S/N при том же числе сканирования. Угол φ можно рассчитать по соотношению [20]

$$\varphi = \arctg(4\Delta\nu \tau_p^{\pi/2}), \quad (1.24)$$

где $\Delta\nu$ — смещение резонансной частоты от “несущей” (ν_0) для типичных объектов.

Значение $\Delta\nu$ не превышает 800 Гц, если ν_0 расположена в центре диапазона спектра. При значении $\tau_p^{\pi/2} = 30$ мкс определена зависимость результатов редактирования от величины угла ψ при условии $\delta = 0$ и отсутствии дальних КССВ:

$$I = 0,5 [1 \pm (1 - 1,982 \cos^2 \psi)]^n. \quad (1.25)$$

На рис. 1.15 приведена рассчитанная по (1.25) зависимость ошибки редактирования — процент остаточного сигнала фрагмента CH_n в “чужом” подспектре (σ_{12}) — от величины ψ при $\varphi = 0,0957$ рад.

Даже при идеальной однородности импульса по протонам погрешность редактирования достигает 3%. Эту величину можно уменьшить почти вдвое раздельным редактированием ароматического и алифатического диапазонов спектра ЯМР ^{13}C .

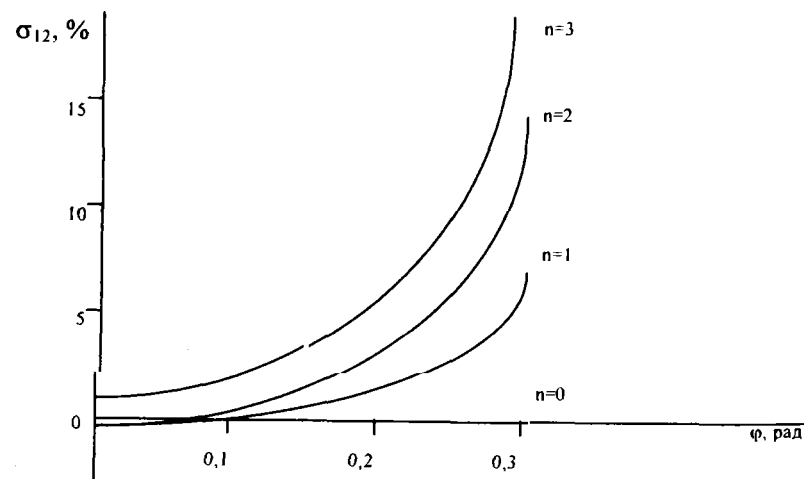


Рис. 1.15. Зависимость погрешности редактирования подспектров ЯМР ^{13}C фрагментов $\text{CH} + \text{CH}_3$ и $\text{C} + \text{CH}_2$ методом СЭНИП от дефекта 180-градусного импульса на частоте ядер ^1H

Интенсивность сигналов в подспектрах C при $\varphi = \psi = 0$:

$$I = \sin^{2n}(\delta\pi/2J) \cos^{2m}(\pi J_1/2J); \quad (1.26)$$

$$I = (-1)^n \sin^n(\delta\pi/2J) \cos^m(\pi J_1/2J). \quad (1.27)$$

Выражение (1.27) совпадает с получаемым для метода СЭШОП (табл. 1.23). Подспектр, соответствующий (1.26), содержит более слабые остаточные сигналы от протонированных атомов углерода, однако интенсивность сигналов самих четвертичных атомов углерода понижена за счет дальних КССВ в большей степени. Очевидно, что если содержание протонированных атомов углерода больше, чем четвертичных, а это типично, например, для алифатических объектов, метод СЭНИП (1.26) дает меньшую погрешность.

Определим аналогично (1.25) зависимость интенсивности сигналов различных фрагментов в таком подспектре от величины ψ при $\delta = 0$, $J_1 = 0$, $\varphi = 0,0957$ рад (рис. 1.16):

$$I = [1 + 0,991(\sin \psi - 1)]^n. \quad (1.28)$$

Как видно, эффект ограниченности величины B_1 мал и не превышает 1%. Однако величина остаточных сигналов фрагментов

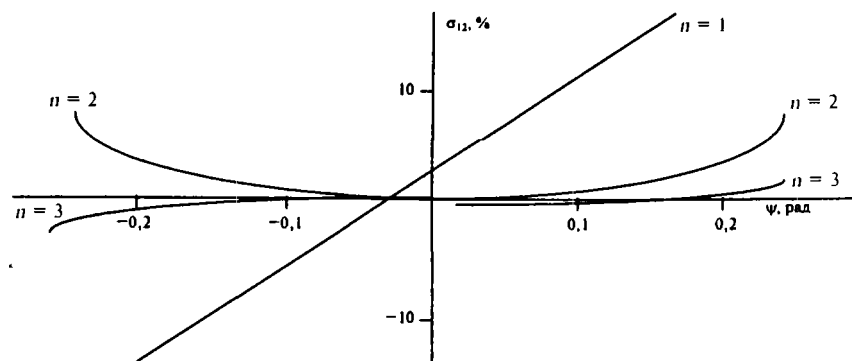


Рис. 1.16. Зависимость величины остаточных сигналов в подспектре С от дефекта 90-градусного импульса на частоте ядер ^1H

СН сильно зависит от неоднородности B_1 и при отклонении 5% от заданного σ_{12} достигает 10%.

Пробные эксперименты показали, что отмеченные преимущества метода СЭНИП несопоставимы с недостатками, связанными с зависимостью точности редактирования от неоднородности и нестабильности импульсов на частоте ядер ^1H . Поэтому в основу методики фрагментного анализа объектов положены импульсные последовательности СЭШОП, и все дальнейшее рассмотрение касается только этого метода.

Таблица 1.23. Аналитические выражения для интенсивности сигналов в подспектрах ЯМР ^{13}C

Последовательность	Подспектр	Нормированная относительная интегральная интенсивность
СЭШОП	С + CH_2	$0,5[1 + (-1)^n \cos^n(\delta\pi/J)\cos^m(\pi J_1/J)]$
	СН + CH_3	$0,5[1 - (-1)^n \cos^n(\delta\pi/J)\cos^m(\pi J_1/J)]$
	С	$(-1)^n \sin^n(\delta\pi/2J)\cos^m(\pi J_1/2J)$
СЭНИП	С + CH_2	$0,5\{1 + [1 - 2\cos^2(\delta\pi/2J)\cos^2\varphi \cos(2\psi)]^n [1 - 2\sin^2(\pi J_1/2J)\cos^2\varphi \cos^2\psi]^m\}$
	СН + CH_3	$0,5\{1 + [1 - 2\cos^2(\delta\pi/2J)\cos^2\varphi \cos(2\psi)]^n [1 - 2\sin^2(\pi J_1/2J)\cos^2\varphi \cos^2\psi]^m\}$
	С	$[1 + \cos^2(\delta\pi/2J)\cos^2\varphi (\sin\psi - 1)]^n [1 + \sin^2(\pi J_1/2J)\cos^2\varphi (\sin\psi - 1)]^m$
	С	$(1 - [1 + \sin(\delta\pi/2J)\cos^2\varphi \cos^2\psi])^n [1 - 2\sin^2(\pi J_1/4J)\cos^2\varphi \cos^2\psi]^m$

1.2.2. Анализ ошибок определения фрагментного состава

Несовершенство импульсов на частоте ядер ^{13}C

Определим состояние спиновой системы после реального опрокидывающего (90-градусного) импульса:

$$M_z \rightarrow (\pi/2 - \alpha)\beta \rightarrow M_z(\cos^2\beta \sin\alpha + \sin^2\beta) + M_x \sin\beta \cos\beta(1 - \sin\alpha) - M_y \cos\beta \cos\alpha. \quad (1.29)$$

Таким образом, вносимая погрешность — отклонение поперечной намагниченности после импульса от исходной продольной — равна

$$\epsilon_1 = 100\{1 - \cos\beta[\sin^2\beta(1 - \sin\alpha)^2 + \cos^2\alpha]^{0,5}\}. \quad (1.30)$$

Зависимость ϵ_1 от $(\alpha - \alpha_0)$, где α_0 — отклонение эффективного угла опрокидывания от номинального $\pi/2$ [20],

$$\alpha_0 = (\pi/2)(1 - 1/\cos\beta) \quad (1.31)$$

показана на рис. 1.17 для минимального $\beta = 0$ и максимального $\beta = 0,464$ рад, рассчитанного по (1.24) при $\Delta\nu = 5000$ Гц и $t_p^{\pi/2} = 25$ мкс. Как видно, ϵ_1 мало зависит от смещения резонанса и достигает 3,6% в основном за счет неоднородности импульсов. Уменьшению этой погрешности, очевидно, может способствовать использование составного импульса.

Чтобы погрешность была менее 1% во всем интересующем спектральном диапазоне в пределах допустимых отклонений B_1 ($\pm 15\%$), составной опрокидывающий импульс должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Намагниченность в плоскости ху после него должна составлять не менее 99% от исходной продольной намагниченности ($\epsilon_1 < 1\%$ или, что то же самое, $|M_z| < 0,14$).

2. Фаза сигналов должна быть линейной относительно смещения резонанса (стандартное отклонение соответствующей корреляции $s_c < 0,017$ рад). Это необходимо для последующей точной коррекции фазы.

3. Линейные зависимости фазы сигналов от смещения резонанса для различных отклонений B_1 должны быть параллельны (произведение максимальной разности наклонов этих корреляций на максимальное смещение резонанса $\Delta a_c \Delta\nu < 0,175$ рад), поскольку в противном случае при усреднении различных сигналов, полученных в условиях неоднородности импульсов и/или при изменении характеристики импульсов в пределах одного эксперимента, возможна неравномерная по смещению резонанса недооценка их интенсивности.

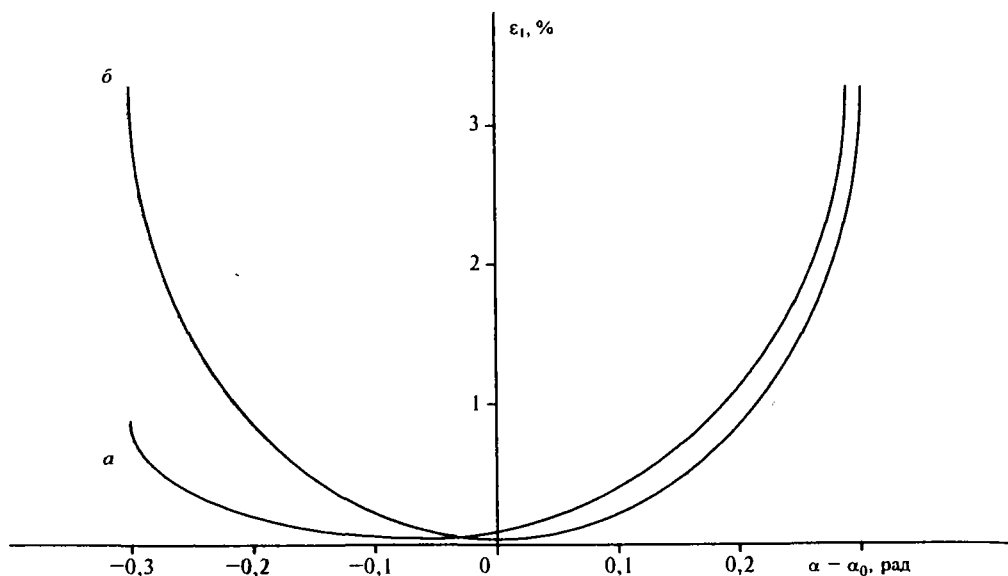


Рис. 1.17. Зависимость погрешности ε_1 от дефекта опрокидывающего импульса при $\beta = 0$ (а) и $\beta = 0,464$ рад (б)

Аналитическое описание влияния составных импульсов довольно трудоемко, поэтому была создана программа "Компалс", реализованная непосредственно на управляющем компьютере спектрометра, которая, с одной стороны, позволяет численно определять эффект задаваемого составного импульса для любых относительных отклонений углов от номинальных и любых смещений резонанса, а с другой, — подбирать составные импульсы, удовлетворяющие заданным критериям. Анализ с помощью "Компалс" показал, что ни один из предложенных ранее составных импульсов [255, 256] не отвечает приведенным выше требованиям ни для диапазона 5000 Гц (весь спектр), ни для 2000 Гц (отдельно взятая ароматическая и алифатическая области спектра). Поэтому анализировались все возможные сочетания индивидуальных импульсов от 0 до 2π с шагом $\pi/2$ с последующей проверкой на выполнимость указанных критериев. Число индивидуальных импульсов постепенно увеличивалось от 2 до 6 (табл. 1.24). Для диапазона 2000 Гц всем требованиям соответствует импульс, состоящий из трех индивидуальных.

Для проверки влияния качества составных импульсов на количественные характеристики использован образец пропанола, имеющий в спектре ЯМР ^{13}C три сигнала равной интенсивности (табл. 1.25).

Если выражение, описывающее состояние спиновой системы перед инвертирующим (180°) импульсом, имеет вид $M_y \cos \lambda - M_x \sin \lambda$, то после его приложения оно преобразуется в следующую форму:

$$-M_y (\cos 2\alpha \cos \lambda + \sin \beta \sin 2\alpha \sin \lambda) - M_x [(1 - 2 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha) \sin \lambda + \sin 2\alpha \sin \beta \cos \lambda] - M_z (\sin 2\beta \cos^2 \alpha \cos \lambda - \sin 2\alpha \cos \beta \cos \lambda). \quad (1.32)$$

Т. е. погрешность, вносимая неидеальным инвертирующим импульсом (без учета возможных фазовых искажений), зависит от фазы λ :

$$\varepsilon_2 = 100 \{ 1 - [(\cos 2\alpha \cos \lambda + \sin \beta \sin 2\alpha \sin \lambda)^2 + (\sin \lambda - 2 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha \sin \lambda + \sin 2\alpha \sin \beta \cos \lambda)^2]^{0,5} \}. \quad (1.33)$$

Используя симметричность тригонометрических функций, можно определить усредненную по всем λ погрешность:

$$\varepsilon_2 = 100 \{ 1 - [0,5 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \sin^2 \beta + 0,5(1 - 2 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha)^2]^{0,5} \}. \quad (1.34)$$

Если для сигналов вблизи ν_0 ($\beta = 0$) при отклонении реального угла в пределах $\pm 15\%$ $\varepsilon_2 < 6,5\%$ (рис. 1.18, кривая а), то для максимально смещенных сигналов ($\beta = 0,149$ рад) в тех же условиях ε_2 достигает 9,2% (рис. 1.18, кривая б).

Таблица 1.24. Составные и опрокидывающие импульсы и их расчетные характеристики

$\Delta \nu^{\text{max}}$	Составной импульс ^{а)}	$\varepsilon_1^{\text{max}}, \%$	$\varepsilon_c^{\text{max}}, \text{рад}$	$(\Delta \sigma_c \Delta \nu)^{\text{max}}$
5000	$3\pi/2(+x)\pi(-y)\pi(+y)2\pi(-x)\pi(y)3\pi/2(-y)$	0,4	0,017	0,323
2000	$\pi/2(+x)\pi(+y)\pi/2(-y)$	0,3	0,003	0,105

Таблица 1.25. Интегральные интенсивности сигналов ЯМР ^{13}C пропанола — $\text{HOCH}_2(1)\text{CH}_2(2)\text{CH}_3(3)$ после простого или составного опрокидывающего импульса^{а)}

Отклонение $B_1, \%$	Вид импульса					
	$\pi/2(+x)$			$\pi/2(+x)\pi(+y)\pi/2(-y)$		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
	$\Delta \nu = 707 \text{ Гц}$	$\Delta \nu = 1213 \text{ Гц}$	$\Delta \nu = 2000 \text{ Гц}$	$\Delta \nu = 707 \text{ Гц}$	$\Delta \nu = 1213 \text{ Гц}$	$\Delta \nu = 2000 \text{ Гц}$
-15	0,969	0,975	0,979	0,985	0,987	0,994
0	1,000	0,998	0,996	1,002	1,000	0,998
+15	0,979	0,979	0,975	0,998	0,994	0,991

^{а)} СКО измерений равно 0,005, число параллельных измерений — 5.

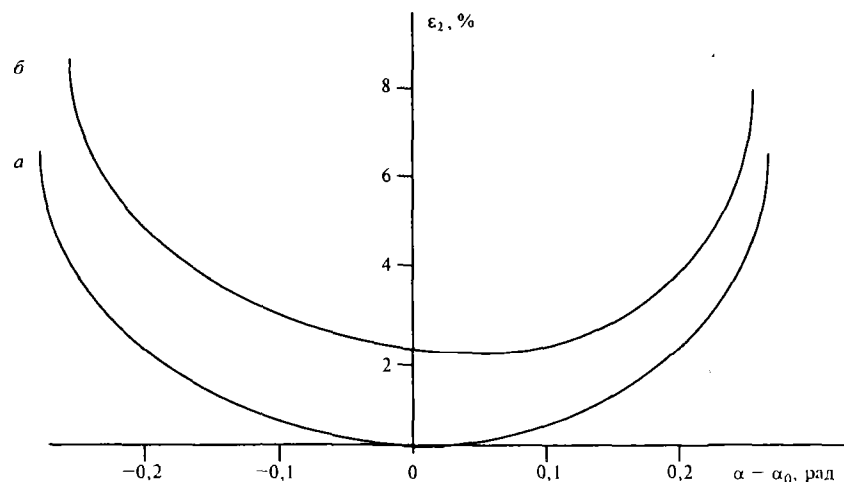


Рис. 1.18. Зависимость погрешности ε_2 от дефекта инвертирующего импульса при $\beta = 0$ (а) и $\beta = 0,149$ рад (б)

Здесь также полезно обратиться к составному импульсу. Сформулируем требования к нему (диапазон частот 1500 Гц при варьировании B_1 в пределах $\pm 15\%$):

1. Намагниченность в плоскости xy после него должна составлять не менее 99% от исходной поперечной намагниченности ($\varepsilon_2 < 1\%$).

2. Эффективная, лежащая в плоскости xy , ось вращения должна быть единой для компонент поперечной намагниченности M_x и M_y (разность фаз по этим осям $\Delta r = r_x - r_y < 0,017$ рад).

3. Фаза эффективной оси вращения r должна быть линейной относительно смещения резонанса ($s_c < 0,017$ рад).

4. Линейные зависимости $r = f(\Delta\nu)$ для различных отклонений B_1 должны быть параллельны ($\Delta a_c \Delta\nu < 0,175$).

Следует отметить, что условия 1, 3, 4 аналогичны условиям 1, 2, 3 для опрокидывающего импульса соответственно. Например, инвертирующий импульс 0 рад удовлетворяет первому условию, но имеет $\Delta r = \pi/2$. Всем перечисленным выше требованиям отвечает продольный инвертирующий составной импульс $3\pi/2(+x)2\pi(-x)\pi/2(-y)3\pi/2(+y)2\pi(-y)\pi/2(-x)$, однако его длительность велика (400 мкс). Нами подобран более короткий импульс: $\pi/2(+x)\pi/2(-x)\pi/2(-y)\pi(-x)\pi/2(-y)$, который в дальнейшем будем обозначать сокращенно ИСИ (инвертирующий составной импульс). Его характеристики, а также характеристики простого инвертирующего импульса приведены в табл. 1.26.

Для проверки изучена зависимость интенсивности сигналов алифатической области спектра легкого газойля, полученного с помощью последовательности $\pi/2-\tau_1$ -ИСИ- τ_1 , от задержки τ_1 в сопоставлении с аналогичной зависимостью для последовательности $\pi/2-\tau_1-\pi-\tau_1$ (табл. 1.27).

Исходя из корреляции $\ln I(2\tau_1)/I_0 = a_c 2\tau_1 + b_c$, по уравнению

$$\bar{\varepsilon}_2 = 100(1 - \exp b_c) \quad (1.35)$$

определяется общая погрешность $\bar{\varepsilon}_2$, учитывающая также нелинейные фазовые искажения.

Таблица 1.26. Инвертирующие импульсы и их расчетные характеристики ($\Delta\nu^{\max} = 1500$ Гц)

Импульс	$\varepsilon_2^{\max}, \%$	$\Delta\mu^{\max}, \text{рад}$	$s_c^{\max}, \text{рад}$	$(\Delta a_c \Delta\nu)^{\max}, \text{рад}$
$\pi(+x)$	9,2	0,087	$< 0,001$	0,005
ИСИ	0,7	0,007	0,004	0,011

Таблица 1.27. Интегральные интенсивности сигналов алифатического диапазона спектра легкого газойля в спектрах спинного эха^{а)}

Отклонение $B_1, \%$	Последовательность $\pi/2-\tau_1-\pi-\tau_1$			Последовательность $\pi/2-\tau_1$ -ИСИ- τ_1		
	$\tau_1 = 2 \text{ мс}$	$\tau_1 = 4 \text{ мс}$	$\tau_1 = 6 \text{ мс}$	$\tau_1 = 2 \text{ мс}$	$\tau_1 = 4 \text{ мс}$	$\tau_1 = 6 \text{ мс}$
0	0,939	0,892	0,840	0,936	0,877	0,824
-15 ^{б)}	0,884	0,836	0,793	0,926	0,868	0,809

а) Нормированы по интенсивности сигналов в обычном спектре.

б) Отклонения касаются только инвертирующих импульсов.

Таблица 1.28. Статистические показатели линейных корреляций (1.35) и экспериментальные значения $\bar{\varepsilon}_2$

Импульс	Отклонение $B_1, \%$	a_c	b_c	s_c	f_c	r_c	$\bar{\varepsilon}_2, \%$
π	0	-13,9 $\pm 0,4$	-0,006 $\pm 0,004$	0,002	0,043	0,991	0,6
π	-15	-13,5 $\pm 0,1$	-0,070 $\pm 0,001$	0,001	0,015	0,999	6,8
ИСИ	0	-16,1 $\pm 0,07$	-0,002 $\pm 0,001$	0,001	0,006	0,999	0,2
ИСИ	-15	-17,0 $\pm 0,2$	-0,008 $\pm 0,002$	0,001	0,020	0,999	0,8

Как видно, преимущество ИСИ проявляется только при значительной неоднородности и/или нестабильности импульсов. Поэтому при точном определении длительности импульсов и ограничении объема образца до размеров передающей катушки можно использовать одиночный инвертирующий импульс, вводя поправку, рассчитываемую по (1.34).

Вариации КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

Прямые КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ (J , Гц) в ароматических и алифатических фрагментах существенно различаются [257], однако внутри каждого из них вариации значений J невелики (эффекты гетероатомов и напряженных циклов здесь не рассматриваем, причем их диапазоны у фрагментов CH , CH_2 и CH_3 значительно перекрываются. В табл. 1.29 приведены средние значения J и их статистические характеристики для ароматических и алифатических структурных групп по данным работ [257, 258].

Предполагая нормальное распределение значений J и используя значения табл. 1.23 (без учета дальних КССВ), определим связанную с этим погрешность для подспектров $\text{CH} + \text{CH}_3$ и $\text{C} + \text{CH}_2$:

$$\epsilon_3 = \frac{50}{s\sqrt{2\pi}} \int \exp(-\delta^2/2s^2) [1 - \cos^n(\delta\pi/J)] d\delta \quad (1.36)$$

и для подспектра C :

$$\epsilon_3^c = \frac{100}{s\sqrt{2\pi}} \int \exp(-\delta^2/2s^2) \sin^n(\delta\pi/2J) d\delta \quad (1.37)$$

Численное интегрирование показало, что погрешность во всех случаях меньше 0,1%, причем результаты практически совпадают с получаемыми из простых соотношений:

$$\epsilon_3 = 50[1 - \cos^n(s\pi/J)] \quad \text{и} \quad \epsilon_3^c = 100 \sin^n(s\pi/2J). \quad (1.38)$$

Таблица 1.29. Средние значения J и их статистические характеристики

Ароматические фрагменты			Алифатические фрагменты		
J , Гц	s^2 , Гц	n^6	J , Гц	s^2 , Гц	n^6
158,9	1,6	42	125,3	1,4	17

^{а)} СКО.

^{б)} Число точек.

Погрешность, вызванную отклонением J под влиянием гетероатомов, можно оценить, используя следующие соотношения:

$$\epsilon_3(X) = 50 \sum \sum l_{ij} p_{ij} (X/C) \left[2 - \cos^n(\pi \delta_{ij}^\alpha / J) - \cos^n(\pi \delta_{ij}^\beta / J) \right]; \quad (1.39)$$

$$\epsilon_3^c(X) = 100 \sum \sum l_{ij} p_{ij} (X/C) \left[\sin^n(\pi \delta_{ij}^\alpha / 2J) + \sin^n(\pi \delta_{ij}^\beta / 2J) \right], \quad (1.40)$$

где X/C — атомное отношение i -го гетероэлемента и углерода; p_{ij} — доля i -го гетероэлемента в j -й структуре; l_{ij} — среднее число протонированных атомов углерода в α -положении к i -му гетероатому в j -й структуре.

На величину J ароматических фрагментов существенное влияние оказывают: фурановый кислород ($\delta^\alpha \approx 42$ Гц, $\delta^\beta \approx 16$ Гц), пиррольный ($\delta^\alpha \approx 24$ Гц, $\delta^\beta \approx 10$ Гц) и пиридиновый ($\delta^\alpha \approx 18$ Гц, $\delta^\beta \approx 0$ Гц) азот, тиюфеновая сера ($\delta^\alpha \approx 26$ Гц, $\delta^\beta \approx 8$ Гц). Задав значения параметров $l_{ij} = 1$, $(\text{O/C}) = 0,05$, $(\text{N/C}) = 0,03$, $(\text{S/C}) = 0,05$, а также допустив, что фурановый кислород составляет 50% всего кислорода в образце, спектр ЯМР ^{13}C которого регистрируем, пиррольный азот — 40%, пиридиновый азот — 60% всего азота, а тиюфеновая сера — 70% всей серы, определим погрешности: $\epsilon_3(X) = 0,8$; $\epsilon_3^c(X) = 3,3\%$. По этой причине редактирование ароматического диапазона следует проводить с использованием $\tau_2 = 1/J$ [259], а не $1/(2J)$ [84, 85]. Этот способ регистрации спектров создает значительный выигрыш во времени.

В алифатических фрагментах величина J значительно отклоняется под влиянием эфирного и спиртового кислорода ($\delta^\alpha = 16$ Гц), сульфидной и меркаптановой серы ($\delta^\alpha = 13$ Гц). Если принять, что содержание эфирного и спиртового кислорода, сульфидной и меркаптановой серы составляет 30% общего содержания этих гетероэлементов, при $l_{ij} = 2$ погрешности $\epsilon_3(X)$ и $\epsilon_3^c(X)$ составляют менее 0,1%. Более высокое содержание этих фрагментов легко обнаружить, поскольку атомы углерода, связанные с кислородом, имеют сигналы в характеристичной области спектра. По аналогии с (1.39) и (1.40) определим погрешность, связанную со значительным отклонением величин J в циклопропанах ($\delta \approx 36$ Гц) и циклобутанах ($\delta \approx 11$ Гц):

$$\epsilon_3(r) = 50 \sum p_i [1 - \cos^n(\pi \delta_i / J)]; \quad (1.41)$$

$$\epsilon_3^c(r) = 100 \sum p_i \sin^n(\pi \delta_i / 2J), \quad (1.42)$$

где p_i — доля атомов углерода в циклопропановых и циклобутановых структурах.

Если принять, что в таких циклах содержится 10% атомов углерода, то $\epsilon_3(t) = 3,4\%$, $\epsilon_3^c(t) = 5,7\%$. Основной вклад в эту погрешность вносят циклопропановые кольца, которые в исследуемых объектах никогда обнаружены не были.

Изменение эффективных КССВ

При исследовании систем со значительным содержанием фенолов с использованием релаксантов обнаружено, что "остаточные" сигналы протонированных ароматических атомов углерода в орто-положении к фенольному гидроксилу в несколько раз превышают остальные [260]. Эксперименты на образцах индивидуальных фенолов показали, что это вызвано изменением эффективной величины J из-за быстрой релаксации соседних с атомами углерода протонов. Так, значение КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ орто-углеродного атома фенола при росте концентрации релаксанта от 0,02 до 0,2 моль/л уменьшается от 159 до 70 Гц. Ускорение релаксации — одно из следствий отмеченного ранее [64] специфического взаимодействия молекул релаксанта с ОН-группами фенолов. Вместе с тем погрешность ϵ_4 , обусловленная изменением эффективной величины J , имеет общий характер. Поскольку явление релаксации можно представить как обменный процесс, для определения ϵ_4 воспользуемся формулой двухпозиционного обмена для случая равной заселенности состояний и равного среднего времени жизни в каждом из них [261]:

$$V = -\frac{1}{4} \gamma B_1 M_0 \frac{\tau(\omega_a - \omega_b)^2}{(\omega - \omega)^2 + \tau^2(\omega_a - \omega)^2(\omega_b - \omega)^2}, \quad (1.43)$$

где V — форма сигнала поглощения; ω_a , ω_b , $\bar{\omega}$ и ω — частоты прецессии состояний a и b , средняя и текущая частоты прецессии соответственно; τ — средняя продолжительность состояния, которая для случая обмена между энергетическими уровнями спинов равна T_1 [20].

Поскольку $\nu_i = \omega_i/(2\pi)$ и учитывая, что при $\nu = 0$ $\nu_a = J_0/2$, а $\nu_b = -J_0/2$ (где J_0 — истинное значение J), получим:

$$-\frac{V}{\gamma B_1 M_0} = \frac{T_1 J_0^2}{J^2 + \pi^2 T_1^2 (J - J_0)^2 (J + J_0)^2}. \quad (1.44)$$

Это уравнение можно использовать как форму распределения J . Учитывая симметричность функции (1.44), для под-

спектров $\text{CH} + \text{CH}_3$ и $\text{C} + \text{CH}_2$ можем рассчитать погрешность измерения

$$\epsilon_4 = 100K(T_1) \int_0^{1,5J_0} \frac{T_1 J_0^2 [1 - \cos^n \pi(J - \bar{J})/J]}{J^2 + \pi^2 T_1^2 (J - J_0)^2 (J + J_0)^2} dJ, \quad (1.45)$$

а для подспектра четвертичного углерода, т. е. C ,

$$\epsilon_4^c = 200K(T_1) \int_0^{1,5J_0} \frac{T_1 J_0^2 [1 - \sin^n \pi(J - \bar{J})/2J]}{J^2 + \pi^2 T_1^2 (J - J_0)^2 (J + J_0)^2} dJ, \quad (1.46)$$

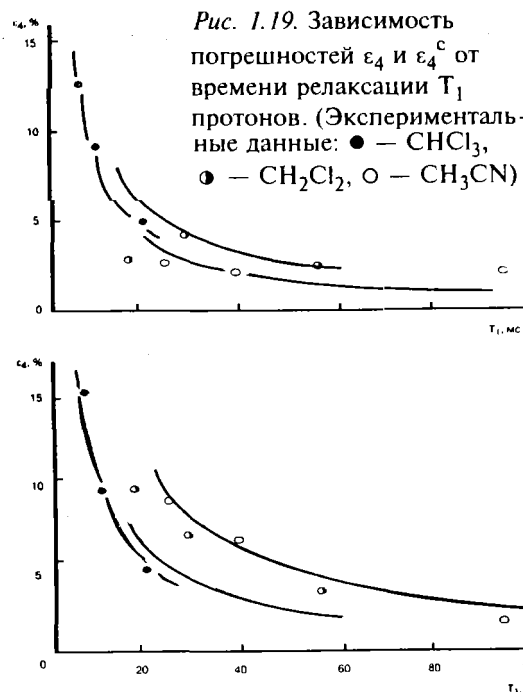
где $K(T_1)$ — нормирующий коэффициент, определяемый из условия

$$2K(T_1) \int_0^{1,5J_0} \frac{T_1 J_0^2}{J^2 + \pi^2 T_1^2 (J - J_0)^2 (J + J_0)^2} dJ = 1. \quad (1.47)$$

Для экспериментальной проверки выполнения соотношений (1.45) и (1.46) использовали образцы соединений CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3CN , в которых атомы углерода не имеют дальних КССВ с про-

тонами, при различной концентрации релаксанта. Значения ϵ_4 и ϵ_4^c , полученные при $\bar{J} = J_0$, а также значения T_1 протонов, измеренные методом обращения-восстановления [35], представлены в табл. 1.30. Экспериментальные данные из табл. 1.30 сопоставлены на рис. 1.19 с рассчитанными согласно (1.45) и (1.46) теоретическими кривыми $K(T_1) = (0,964 \pm 0,997)$. Для метиновых и метильных фрагментов наблюдается хорошее соответствие с экспериментом.

Для метиленового фрагмента уравнение (1.45) правильно опи-



сывает общую тенденцию, однако систематически недооценивает величину ϵ_4 . Очевидно, распределение (1.44) дает завышенное содержание значений J , близких к нулю, где вклад в ϵ_4 при $n = 2$ — нулевой.

Установление J в максимум распределения $J = J_0(1 - 1/2T_1 2\pi J_0)^{0,5}$

(1.44) несколько снижает ϵ_4^c , но не оказывает влияния на ϵ_4 . В табл. 1.31 даны значения T_1 различных сигналов в спектре ЯМР

^1H типичных объектов при концентрации релаксанта 0,02 моль/л и рассчитанные согласно (1.45), (1.46) максимальные значения ϵ_4 . Указанная концентрация релаксанта 0,02 моль/л оптимальна, поскольку ее увеличение приводит к быстрому возрастанию погрешности, а уменьшение вызывает рост продолжительности эксперимента при незначительном снижении погрешности. Для фрагментов, находящихся вблизи центров предпочтительной ориентации молекул релаксанта, относительная погрешность ϵ_4 может быть значительно выше средних оценок (см. табл. 1.31). Поэтому в объектах с большим содержанием фенолов это обстоятельство необходимо учитывать. Кроме того, увеличение ϵ_4 наблюдается в вязких и плохо растворимых образцах.

Таблица 1.30. Экспериментальные значения ϵ_4 , ϵ_4^c и T_1 соединений CHCl_3 , CH_2Cl_2 и CH_3CN

Концентрация релаксанта, моль/л	ϵ_4 , %	ϵ_4^c , %	T_1 , мс	s^a , мс
CHCl_3 , $J_0 = 210,6$ Гц				
0	< 2	< 2	4460	270
0,025	4,9	5,0	19,3	0,3
0,050	9,5	9,3	9,8	0,2
0,075	15,2	12,9	6,7	0,2
CH_2Cl_2 , $J_0 = 177,9$ Гц				
0	< 2	< 2	4670	110
0,025	3,6	2,4	55,9	0,4
0,050	6,9	4,2	27,9	0,7
0,075	9,6	2,8	16,8	0,4
CH_3CN , $J_0 = 136,2$ Гц				
0	< 2	< 2	3550	160
0,025	< 2	< 2	94,3	2,8
0,050	6,6	2	38,4	1,3
0,075	8,9	2,6	23,7	0,6

^{a)} СКО определения T_1 методом аппроксимации к линейной полулогарифмической зависимости [35].

Таблица 1.31. Времена релаксации T_1 и максимальные теоретические значения погрешностей ϵ_4 и ϵ_4^c типичных объектов нефте- и углехимии

Спектральные диапазоны											
$\text{H}_{\text{ар}}, J_0 = 158,9$ Гц				$\text{H}_{\alpha}, J_0 = 125,3$ Гц				$\text{H}_{\beta} + \text{H}_{\gamma}, J_0 = 125,3$ Гц			
T_1 , мс	s , мс	ϵ_4 , %	ϵ_4^c , %	T_1 , мс	s , мс	ϵ_4 , %	ϵ_4^c , %	T_1 , мс	s , мс	ϵ_4 , %	ϵ_4^c , %
Легкий газойль											
121	0,7	1,1	1,0	138	0,1	2,0	1,1	148,5	0,1	1,8	1,0
Кубовый остаток смолы полукоксования											
79,8	1,6	1,7	1,5	89,3	2,7	3,0	1,7	113,2	1,0	2,4	1,3
Нефтяной битум											
86,9	1,8	1,6	1,4	90,7	0,7	3,0	1,7	101,5	0,9	2,6	1,5

Улучшению точности результатов в этом случае способствуют повышение температуры и снижение концентрации релаксанта. Первый способ предпочтительнее, поскольку не увеличивает время эксперимента, снижая эффект предпочтительных ориентаций молекул релаксанта.

Эффект дальних КССВ

В табл. 1.32 представлены средние значения КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ через две и три связи для ароматических и алифатических структур, рассчитанные по данным [257, 258]. Для оценки соответствующей погрешности воспользуемся данными табл. 1.23 для случая $\delta = 0$:

$$\epsilon_5 = 50[1 - \cos^m(J/J_0)]; \quad (1.48)$$

$$\epsilon_5^c = 100[1 - \cos^m(J/2J_0)]. \quad (1.49)$$

Эффективная величина J , оцененная исходя из числа дальних КССВ разного типа и данных табл. 1.32, составила для аромати-

Таблица 1.32. Средние значения J углерод—водород через 2 или 3 связи и их статистические характеристики

Число связей	Ароматические фрагменты			Алифатические фрагменты		
	J , Гц	s^a , Гц	n^b	J , Гц	s^a , Гц	n^b
2	1,7	1,1	18	4,2	0,5	20
3	7,5	1,8	20	5,8	1,8	29

^{a)} СКО.

^{b)} Число экспериментальных точек.

Таблица 1.33. Теоретические значения погрешностей ϵ_5 и ϵ_5^c для фрагментов CH_n

ϵ	Ароматические фрагменты		Алифатические фрагменты			
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$\epsilon_5, \%$	1,9	1,3	4,5	3,8	3,0	1,6
$\epsilon_5^c, \%$	1,0	—	2,3	—	—	—

Таблица 1.34. Средняя величина остаточных сигналов в подспектрах $\text{C} + \text{CH}_2$ и $\text{CH} + \text{CH}_3$

Величина	Ароматические фрагменты		Алифатические фрагменты		
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$\epsilon_6, \%$	2,1	3,8	4,0	4,1	2,2
$s, \%$	1,6	1,8	2,4	2,2	1,6
$n^a)$	5	9	3	12	8

^{a)} Число экспериментальных точек.

ческих фрагментов 5,8 Гц (для третичных атомов углерода $m = 4$, для четвертичных $m = 6$), а для алифатических — 5 Гц ($m = 12, 10, 8, 4$ для четвертичных, третичных, вторичных и первичных атомов углерода соответственно).

Рассчитанные по этим значениям величины погрешностей сведены в табл. 1.33.

В эксперименте эти погрешности нельзя отделить от погрешностей ϵ_3, ϵ_4 , связанных с вариациями прямых КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Однако учитывая, что при небольших значениях ϵ_3, ϵ_4 и ϵ_5 они складываются, получаем, что в углеводородах общая погрешность (ϵ_6) для алифатических фрагментов не превышает 5%, а для ароматических — 4%. В подспектре четвертичных атомов углерода недооценка интенсивности сигналов не превышает 3%. Экспериментальные данные, полученные на модельных смесях углеводородов, подтверждают эти оценки (табл. 1.34).

Дифференциальный спад

С момента задания опрокидывающего импульса до начала считывания в различных экспериментах проходит от 6,3 до 16 мс. За это время в спектрах образцов с концентрацией релаксанта 0,02 моль/л может “потеряться” до 30% исходной интенсивности сигналов. Если скорость спада для различных фрагментов

неодинакова, погрешность определения содержания i -го фрагмента равна

$$\epsilon_7 = 100 \left(\frac{I_j}{\sum_j I_j} \frac{\sum_j I_{0j}}{I_{0i}} - 1 \right). \quad (1.50)$$

Если среднее время поперечной релаксации ядер, ответственных за сигналы данного диапазона (алифатического или ароматического), равно T_2 , а i -го фрагмента — T_{2i} , то (1.50) преобразуется к виду

$$\epsilon_7 = 100 \left[\exp 2\tau_1 \frac{(T_{2i} - T_2)}{T_{2i} T_2} - 1 \right]. \quad (1.51)$$

Величины T_2 типичных объектов при концентрации релаксанта 0,02 моль/л, измеренные методом спинного эха Хана, приведены в табл. 1.35. Там же приведены рассчитанные по (1.51) значения ϵ_7 для случая 10%-го отклонения среднего времени поперечной релаксации сигналов выбранного фрагмента от среднего значения T_2 по данному диапазону. Как видно, различия в характеристиках спада между разными объектами меньше, чем между сигналами разных диапазонов. Это следствие, с одной стороны, нивелирующего эффекта релаксанта, а с другой — предпочтительной ориентации его молекул по отношению к ароматическим циклам.

Поэтому погрешность за счет дифференциального спада в присутствии релаксанта может быть связана только со вторым эффектом при условии, что вблизи центров ориентации преобладают фрагменты одного типа. Последнее условие трудновыполнимо в реальных объектах. Небольшие значения T_2 ароматического и алифатического диапазонов спектра, а также незначительная величина

Таблица 1.35. Средние значения T_2 и теоретические значения погрешности ϵ_7 для случая $T_{2i} = 0,9 T_2$

Ароматические фрагменты				Алифатические фрагменты			
$T_2, \text{мс}$	$s^a), \text{мс}$	$\tau_1, \text{мс}$	$\epsilon_7, \%$	$T_2, \text{мс}$	$s^a), \text{мс}$	$\tau_1, \text{мс}$	$\epsilon_7, \%$
Легкий газойль							
63,9	1,4	6,3	-2,2	71,9	2,2	8	-2,4
Кубовый остаток смолы полукоксования							
60,3	4,2	6,3	-2,3	67,5	3,1	8	-2,6

^{a)} СКО.

на теоретических ϵ_7 при существенном отклонении характеристик спада позволяют считать, что погрешность дифференциального спада мала.

Перекрытие диапазонов в подспектре $\text{CH} + \text{CH}_3$

Подспектр $\text{CH} + \text{CH}_3$ алифатического диапазона спектра объектов имеет два участка с минимальной спектральной плотностью 25 и 17 м.д. Первый из них отвечает границе между областями сигналов первичных и третичных атомов углерода. Строгость такого разбиения нарушают атомы углерода групп OCH_3 , NCH_3 и CH_3CO . Вносимая при этом абсолютная погрешность содержания CH -фрагментов равна

$$\epsilon_8(X) \sum_i p_i(X_i/C). \quad (1.52)$$

Если принять содержание гетероэлементов $\text{O/C} = 0,05$ и $\text{N/C} = 0,03$ [аналогично расчету $\epsilon_3(X)$] и предположить, что в эти группы входит 10% кислорода ($p_1 = 0,1$) и 5% азота ($p_2 = 0,05$), то $\epsilon_8(X)$ составит 0,007, т. е. 0,7% от общего количества углерода. Указанные группы легко идентифицировать по характеристичным сигналам в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , легко также учесть связанную с наличием гетероатомов погрешность. Исключение — атомы углерода некоторых метильных групп, связанные с четвертичными алифатическими атомами углерода. Соответствующую абсолютную погрешность можно рассчитать по соотношению

$$\epsilon_8 = p/C, \quad (1.53)$$

где C — доля четвертичных алифатических атомов углерода; l — среднее число связанных с ними метильных групп; p — доля первичных атомов углерода, связанных с четвертичными и имеющими сигналы в диапазоне спектра 25–65 м.д.

В большинстве исследованных объектов четвертичные алифатические атомы углерода не обнаружены, хотя в некоторых специфических образцах их содержание достигает 5% от общего количества углерода. При этом образцы с высоким содержанием C -фрагментов имеют выраженный нефтяной характер — атомное отношение H/C в их алифатических структурах меньше 1,9. Основной вклад в содержание C -фрагментов вносят атомы углерода тритерпенового ряда. Для этих соединений значения параметров p и l в (1.53), определенные по данным [262], равны 0,12 и 1,67 соответственно, т. е. ϵ_8 может составлять до 20% от содержания четвертичных алифатических атомов углерода. В области XC ^{13}C около 17 м.д. можно разграничить область метильных атомов углерода, связанных с CH -фрагментами и ароматическими кольцами

(17–25 м.д.), и метильных групп при CH_2 -фрагментах (7–17 м.д.). Такое деление имеет множество исключений, связанных с пространственно экранированными метильными группами, находящимися в основном при циклах. Однако само существование этой стабильной границы групп сигналов в нефтяных объектах позволяет использовать ее для получения полуколичественных структурных параметров, точность которых возрастает при переходе от фракций, содержащих нефтяные углеводороды, к фракциям, содержащим парафиновые углеводороды.

Таким образом, для минимизации различных по своей природе экспериментальных погрешностей необходимо выполнение следующих требований:

- раздельное редактирование ароматического и алифатического диапазонов спектров ЯМР ^{13}C при установке несущей частоты в центр каждого из них;
- тщательное определение и настройка длительности импульсов, ограничение объема образца до размеров приемоподающей катушки, введение поправки на конечную напряженность инвертирующего импульса или использование составных импульсов;
- чередование спектров;
- использование однородных невязких рабочих растворов с концентрацией релаксанта 0,02 моль/л.

Все это делает несущественными по сравнению с ϵ_6 остальные источники погрешностей. При заметном содержании четвертичных атомов углерода необходим учет погрешности ϵ_8 . В объектах с повышенным содержанием гетероатомов требуется также учитывать их влияние на погрешности ϵ_4 и ϵ_8 .

1.2.3. Параметры фрагментного состава, их воспроизводимость и правильность

Сумма интенсивностей сигналов ^{13}C в подспектрах ароматического диапазона соответствует доле ароматических атомов углерода $C_{\text{ар}}$, получаемой из обычного спектра. Поэтому доля третичных ($C_{\text{ат}}$) и четвертичных ($C_{\text{ач}}$) ароматических атомов углерода рассчитывается с учетом атомов углерода $C_{\text{ар}}$, получаемых из обычного спектра по формулам

$$C_{\text{ач}} = \frac{1,02 I_{\text{ач}} - 0,04 I_{\text{ат}}}{I_{\text{ач}} + I_{\text{ат}}} C_{\text{ар}}, \quad (1.54)$$

$$C_{\text{ат}} = \frac{1,04 I_{\text{ач}} - 0,02 I_{\text{ат}}}{I_{\text{ач}} + I_{\text{ат}}} C_{\text{ар}}, \quad (1.55)$$

где I_{ac} и I_{at} — интегральные интенсивности сигналов в соответствующих подспектрах.

При этом их неопределенность равна

$$\varepsilon(C_{ac}) = \varepsilon(C_{at}) = 0,02C_{ap}. \quad (1.56)$$

Аналогично рассчитывается доля третичных (C_T), первичных (C_P) и вторичных с четвертичными (C_{B+q}) атомов углерода алифатического диапазона, только в этом случае необходимо учитывать, что диапазон метиленовых углеродов приблизительно на 80% перекрывается с диапазоном метиновых и на 20% — метильных:

$$C_T = \frac{1,04I_T - 0,034I_{B+q}}{I_T + I_P + I_{B+q}} (1 - C_{ap}); \quad (1.57)$$

$$C_P = \frac{1,02I_P - 0,006I_{B+q}}{I_T + I_P + I_{B+q}} (1 - C_{ap}); \quad (1.58)$$

$$C_{B+q} = \frac{1,04I_{B+q} - 0,04I_T - 0,02I_P}{I_T + I_P + I_{B+q}} (1 - C_{ap}), \quad (1.59)$$

где I_T , I_P , I_{B+q} — интегральные интенсивности области третичных и первичных атомов углерода подспектра $CH+CH_3$ и подспектра $C+CH_2$ соответственно.

Погрешности определения содержания фрагментов равны

$$\varepsilon(C_T) = 0,02C_T + 0,016C_{B+q}; \quad (1.60)$$

$$\varepsilon(C_P) = 0,02C_T + 0,004C_{B+q}; \quad (1.61)$$

$$\varepsilon(C_{B+q}) = 0,02(1 - C_{ap}). \quad (1.62)$$

Доля четвертичных атомов углерода с учетом ε_5^c рассчитывается по формуле

$$C_q = \frac{1,02I_q(1 - C_{ap})}{I_{al}} - 0,015C_{B+q} \quad (1.63)$$

с погрешностью

$$\varepsilon(C_q) = 0,01C_{B+q}, \quad (1.64)$$

где I_q — интегральная интенсивность подспектра C_q (без учета интенсивного остаточного сигнала 29,9 м.д.), а I_{al} — общая интенсивность алифатического диапазона спектра при том же значении τ_1 .

Поэтому можно получить выигрыш во времени, если брать $\tau_1 = 1/\bar{J}$, а $\tau_2 = 1/2\bar{J}$ и число проходов, как при накоплении подспектров $CH+CH_3$ и $C+CH_2$, поскольку в этом случае $I_{al} = I_T + I_P + I_{B+q}$. В большинстве объектов содержание четвертичных алифатических атомов углерода мало, поэтому если его предварительная оценка из стехиометрического соотношения $C_q = 0,5[C_T + 2C_{B+q} + 3C_P - (1 - H_{ap})H/C]$ дает величину $C_q < 0,02$, то получать подспектр четвертичных алифатических атомов углерода нецелесообразно. Воспроизводимость фрагментного состава, охарактеризованная повторными экспериментами, а также соответствием между экспериментальными значениями параметров образца и рассчитанными исходя из параметров его составляющих, для отдельных классов многокомпонентных систем представлена в табл. 1.36 и 1.37.

Правильность фрагментного состава можно контролировать на реальных объектах проверкой выполнимости соотношения $C_{at} = H_{ap}(H/C)$. Кроме того, атомное отношение H/C в алифатическом диапазоне

$$(H/C)_{al} = (C_T + 2C_B + 3C_P)/(1 - C_{ap}) \quad (1.65)$$

должно в пределах ошибки

$$\varepsilon(H/C)_{al} = [\varepsilon(C_T) + 2\varepsilon(C_B) + 3\varepsilon(C_P)]/(1 - C_{ap}) \quad (1.66)$$

совпадать с

$$(H/C)_{al} = \frac{1 - H_{ap}}{1 - C_{ap}} (H/C). \quad (1.67)$$

Как следует из табл. 1.38, разница между значениями $(H/C)_{al}$ реальных объектов, рассчитанных разными методами, заметно меньше неопределенности этой величины. Значения C_{at} также совпадают в пределах погрешности.

Следует отметить, что правильность определения фрагментного состава могут искажать сигналы от фенолов, атомы водорода гидроксильных групп, дающие сигналы в области H_{ap} , а связанные с ними атомы углерода входят в подспектр C_q . Это особенно важно для продуктов из угля, которые часто содержат их значительное количество. Параметры фрагментного состава и рассчитанные по данным табл. 1.36 — 1.38 диапазоны их относительных погрешностей сведены в табл. 1.39.

Таблица 1.36. Фрагментный состав объектов из параллельных опытов и из сравнения результатов для отдельных фракций и их сумм

Образец ^{а)}	C _{ач}	ε(C _{ач})	C _{ат}	ε(C _{ат})	C _т	ε(C _т)	C _п	ε(C _п)	C _{в+ч}	ε(C _{в+ч})
РТ	—	—	—	—	0,260	0,014	0,168	0,005	0,547	0,020
КОССК	0,270	0,010	0,254	0,010	0,261	0,014	0,167	0,005	0,545	0,020
	0,270	0,010	0,254	0,010	0,051	0,006	0,145	0,003	0,280	0,010
	0,272	0,010	0,250	0,010	0,050	0,006	0,147	0,003	0,281	0,010
ВД1(<360 °С)	0,095	—	0,099	—	0,144	—	0,152	—	0,511	—
ВД2(360—450 °С)	0,089	—	0,082	—	0,161	—	0,134	—	0,534	—
ВД3(>450 °С)	0,086	—	0,064	—	0,164	—	0,125	—	0,561	—
ВД1+ВД2+ВД3 ^{б)} — расчет	0,090	—	0,085	—	0,157	—	0,138	—	0,530	—
ВД1+ВД2+ВД3 ^{б)} — эксперим.	0,091	0,004	0,083	0,004	0,160	0,012	0,137	0,004	0,530	0,016
ПЖГУ1 (300—425 °С)	0,061	—	0,075	—	0,143	—	0,137	—	0,583	—
ПЖГУ2 (>425 °С)	0,195	—	0,129	—	0,125	—	0,111	—	0,439	—
ПЖГУ1+ПЖГУ2 ^{в)} — расчет	0,155	—	0,113	—	0,130	—	0,119	—	0,482	—
ПЖГУ1+ПЖГУ2 ^{в)} — эксперим.	0,148	0,005	0,110	0,005	0,132	0,010	0,119	0,004	0,490	0,015

^{а)} РТ — реактивное топливо; КОССК — кубовый остаток смолы среднетемпературного коксования; ВД — вакуумный дистилят; ПЖГУ — продукт жидкофазной гидрогенизации угля.

^{б)} 27,8% ВД1 + 62,4% ВД2 + 9,8% ВД3.

^{в)} 30% ПЖГУ1 + 70% ПЖГУ2.

Таблица 1.37. Экспериментальный и теоретический фрагментный состав модельной смеси углеводородов

Образец	C _{ач}	ε(C _{ач})	C _{ат}	ε(C _{ат})	C _т	ε(C _т)	C _п	ε(C _п)	C _{в+ч}	ε(C _{в+ч})
Эксперимент	0,116	0,009	0,332	0,009	0,065	0,006	0,181	0,05	0,306	0,011
Расчет ^{а)}	0,124	—	0,324	—	0,062	—	0,178	—	0,312	—

^{а)} Рассчитаны исходя из концентрации компонентов (%): 1,2,4,5-тетраметилбензол — 8,3; нафталин — 10,5; 2-этилнафталин — 22,9; 1,2-диметилнафталин — 16,9; гептан — 20,6; этилбензол — 20,9.

Таблица 1.38. Правильность фрагментного состава ^{а)}

Образец ^{б)}	C _{ач}	C _{ат} (1.40)	C _т	C _п	C _в	H/C _{ал} (1.56)	H _{ар}	C _{ат} (1.55)	H/C _{ал} (1.58)
ДТ	—	—	0,176	0,172	0,515	2,03	0,052	—	1,99
	—	—	0,012	0,005	0,017	0,07	—	—	—
ВД	—	—	0,152	0,153	0,525	2,0	0,056	—	2,0
	—	—	0,012	0,005	0,017	0,07	—	—	—
ТЗСН	0,085	0,083	0,149	0,171	0,512	2,03	0,049	0,087	2,03
	0,004	0,004	0,011	0,005	0,017	0,07	—	—	—
ФТН	0,106	0,084	0,168	0,138	0,504	1,96	0,052	0,087	1,97
	0,004	0,004	0,011	0,005	0,016	0,07	—	—	—
ОДОТН	0,157	0,084	0,163	0,115	0,481	1,94	0,053	0,083	1,95
	0,005	0,005	0,011	0,004	0,015	0,07	—	—	—
СОТН	0,270	0,120	0,131	0,100	0,379	1,95	0,095	0,125	1,95
	0,008	0,008	0,009	0,004	0,012	0,07	—	—	—
ОЛМСК	0,192	0,276	0,051	0,178	0,302	2,24	0,189	0,279	2,25
	0,009	0,009	0,006	0,005	0,011	0,08	—	—	—

^{а)} Вторая строка для каждого образца — СКО.

^{б)} ДТ — дизельное топливо, ВД — вакуумный дистилят, ТЗСН — товарная Западно-Сибирская нефть, ФТН — фракция 350—540 °С товарной нефти, ОДОТН — обессмоленный деасфальтизат остатка (>540 °С) товарной нефти, СОТН — смолы остатка товарной нефти, ОЛМСК — обесфеноленное легкое масло смолы среднетемпературного коксования.

Таблица 1.39. Параметры фрагментного углеродного состава и их относительная погрешность

Фрагмент ^{а)}	Диапазон ХС, м.д.	100ε(C _т)/C _т , %	Отнесение сигналов
C _{ат}	108—135	3,0—5,0	Третичные ароматические атомы углерода
C _{ач}	118—170	3,3—6,7	Четвертичные ароматические атомы углерода
C _{п,н}	7—17	2,0—4,0	Атомы углерода метильных групп, связанные с метиленовой группой
C _{п,и}	17—25	2,0—4,0	Атомы углерода метильных групп, связанные с метиновой группой или ароматическим кольцом
C _т	25—65	5,4—12,0	Атомы углерода метиновых групп
C _{в+ч}	17—50	3,0—3,7	Вторичные и четвертичные алифатические атомы углерода
C _ч	25—50	—	Четвертичные алифатические атомы углерода

^{а)} C_п = C_{п,н} + C_{п,и}.

1.2.4 Автоматическая обработка спектров

Фрагментный анализ объекта включает в себя следующие этапы:

- приготовление образца;
- подготовка спектрометра к анализу;
- накопление спектров СЭ;
- сложение и вычитание спектров СЭ, Фурье-преобразование;
- обработка спектров;
- расчет параметров фрагментного состава.

Этап обработки спектров, выполняемый по обычной процедуре в диалоговом режиме, превосходит все остальные этапы по затратам рабочего времени и по требованиям к точности выполнения операций коррекции фазы сигналов, коррекции базовой линии и интегрирования. Кроме того, результаты обработки спектров повторно вводятся в компьютер при расчете параметров фрагментного состава. Поэтому в первую очередь целесообразно автоматизировать этот этап, объединив его с последним. Имеющиеся в стандартном математическом обеспечении спектрометра подпрограммы полностью автоматической коррекции фазы сигналов и коррекции базовой линии неприменимы к обработке спектров с широкими участками перекрывающихся сигналов. Способ автоматической коррекции фазы с использованием сигналов индивидуальных соединений неприменим для фрагментного анализа сложных объектов, поскольку требуется, чтобы в сигналы стандартов охватывали весь диапазон ХС и, следовательно, лежали в одном подспектре. Поэтому необходимо оптимизировать параметры фазовой коррекции по сигналам анализируемого объекта. По этой

причине невозможно использовать предложенные критерии оптимизации, такие, как максимальная пиковая и интегральная интенсивности, минимальное отклонение от симметричности линий. Следует использовать возможности программ автоматической обработки спектров и расчета фрагментного состава, которые в качестве критерия оптимизации параметров линейной фазовой коррекции в

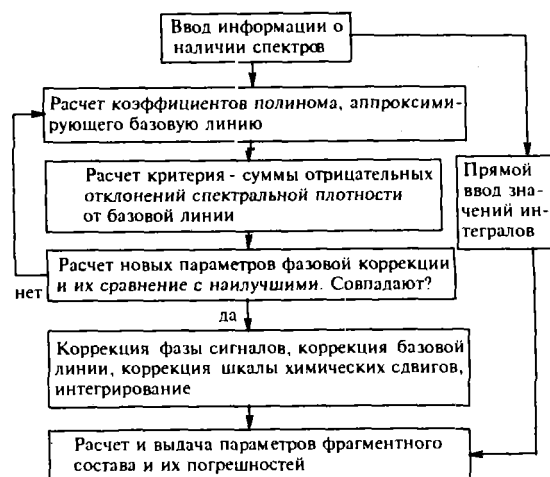


Рис. 1.20. Блок-схема программы обработки спектров и расчета фрагментного состава

Таблица 1.40. Фрагментный состав образца, полученный в автоматическом и диалоговом режимах

Режим	$C_{\text{эл}}$	$\varepsilon(C_{\text{эл}})$	$C_{\text{ат}}$	$\varepsilon(C_{\text{ат}})$	$C_{\text{т}}$	$\varepsilon(C_{\text{т}})$	$C_{\text{п}}$	$\varepsilon(C_{\text{п}})$	$C_{\text{в+ч}}$	$\varepsilon(C_{\text{в+ч}})$
Авт.	0,142	0,009	0,301	0,009	0,055	0,006	0,166	0,005	0,337	0,011
Диал.	0,146	0,009	0,305	0,009	0,054	0,006	0,162	0,005	0,334	0,011
$s^{\text{а)}$	0,004		0,006		0,002		0,003		0,005	

^{а)} СКО ручной обработки.

первом приближении используют сумму отрицательных отклонений спектральной плотности от рассчитываемой базовой линии. Последняя аппроксимируется полиномом второй степени по заданному набору точек "кусочно" для всех содержащих сигналы диапазонов спектра. Схема этой программы представлена на рис. 1.20. Коррекция ХС в этой программе осуществляется по сигналу ГМДС, а интегрирование — в прямоугольном приближении. Результаты фрагментного анализа образца легкого газойля с полной автоматической обработкой спектров и анализа, выполненного в диалоговом режиме, совпадают в пределах ошибки воспроизводимости (табл. 1.40).

1.3. Расчет структурных характеристик лигнинов

1.3.1. Расчет экспериментальных параметров из спектров ЯМР ^1H и ^{13}C

Для получения детальной информации о структуре макромолекулы лигнина используется совокупность нескольких методик количественной спектроскопии ЯМР: регистрация спектров ЯМР ^1H лигнина в растворе ГМФА- D_{18} с последующим добавлением ТФУК (см. разд. 1.1.4.); регистрация спектров ЯМР ^{13}C с применением программы IGD (Inverse Gated Decoupling), которая позволяет сохранить истинное соотношение интенсивностей сигналов в спектрах, а также применение многоимпульсных последовательностей с использованием собственной намагниченности ядер углерода, позволяющих получать подспектры или первичных и третичных, или вторичных и четвертичных атомов углерода: CSE (Conventional Spin Echo) и GASPE (GAted SPin Echo) (см. разд. 1.2). В некоторых случаях целесообразно использовать программу, основанную на переносе поляризации атомов водорода DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [96, 97], которая облегчает отнесение сигналов в спектрах к структурным группам CH , CH_2 или CH_3 . На рис. 1.21 в качестве примера приведены

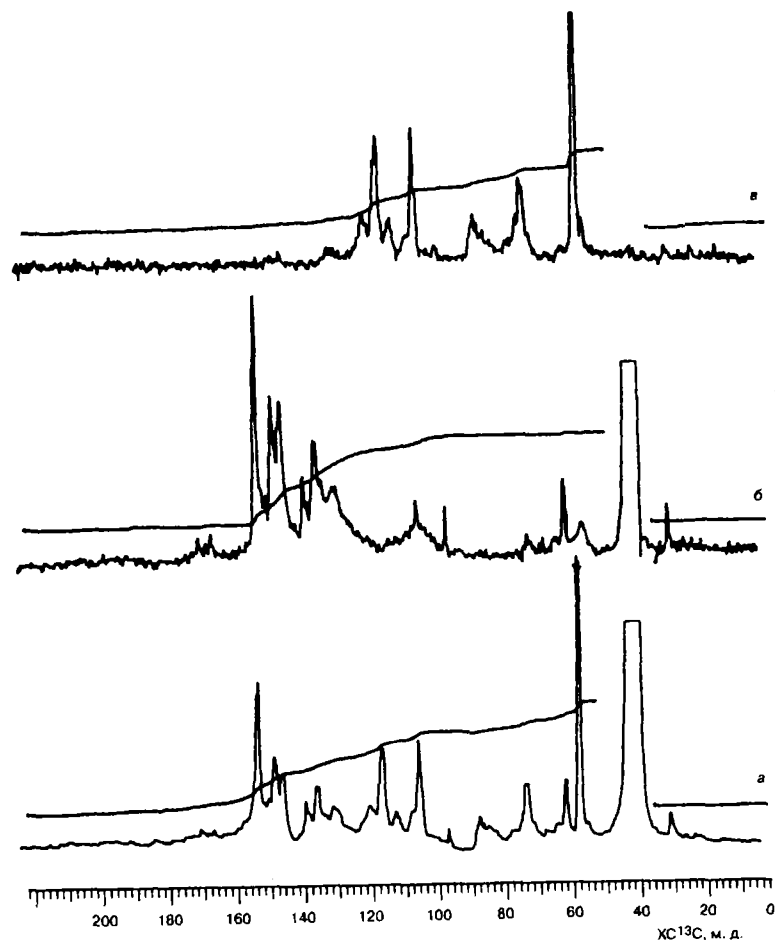


Рис. 1.21. Общий спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (CH_2+C) (б), первичных и третичных (CH_3+CH) (в) атомов углерода диоксанлигнина из оболочек семян хлопчатника

спектры и подспектры ЯМР ^{13}C диоксанлигнина хлопчатника, полученные с использованием программ IGD и спинного эха GASPE.

Информация из количественных спектров ЯМР ^{13}C образцов представляется в виде доли (p_x) соответствующих атомов углерода, т. е. интенсивности их сигнала (I_x), отнесенной к общей интенсивности ($I_{\text{общ}}$):

$$p_x = I_x / I_{\text{общ}} \quad (1.68)$$

Для определения относительного содержания атомов углерода различных типов фрагментов и функциональных групп из подспектров ($\text{CH} + \text{CH}_3$) и ($\text{C} + \text{CH}_2$), т. е. p_{x1} и p_{x2} , сначала находится суммарное содержание фрагментов x_1 и x_2 ($p_{\Sigma x1+x2}$) из общего спектра ЯМР ^{13}C (IGD), а затем вычисляется содержание каждого фрагмента с учетом интегральных интенсивностей сигналов (I_{x1} , I_{x2}) фрагментов x_1 и x_2 в подспектрах:

$$p_{x1} = \frac{I_{x1}}{I_{x1} + I_{x2}} p_{\Sigma x1, x2} \quad (1.69)$$

Поскольку макромолекула лигнина, в отличие от продуктов переработки угля и нефти, гуминовых веществ, имеет структурообразующий фрагмент – ароматическое кольцо (в лигнинах не обнаружены структуры с конденсированными ароматическими кольцами, такими, как нафталин и др.), то количественные результаты, полученные из спектров ЯМР, могут быть нормированы, т. е. представлены в виде числа отдельных структурных элементов в расчете на одно или на сто ароматических колец (АК) – n_x или N_x соответственно:

$$n_x = \frac{p_x}{f_a} \cdot 6 \quad (1.70) \quad \text{или} \quad N_x = \frac{p_x}{f_a} \cdot 6 \cdot 100, \quad (1.71)$$

где $p_x = I_x / I_{\text{общ}}$ – относительное содержание атомов углерода определяемого структурного элемента; $f_a = I_{\text{ар}} / I_{\text{общ}}$ – ароматичность препарата лигнина (рассчитана с учетом интенсивностей сигналов олефиновых фрагментов в диапазоне 162–103 м.д.); 6 – число атомов углерода в ароматическом кольце.

Число атомов углерода, связанных с фенольными группами ОН, входящих в альдегидные и карбоксильные группы, в расчете на одно АК рассчитывается исходя из относительного содержания соответствующих атомов водорода из спектров ЯМР ^1H (q_x) и данных элементного состава:

$$n_x = \frac{q_x \text{H} \cdot 6 \cdot 12}{f_a \text{C}} = 72 \frac{q_x \text{H}}{f_a \text{C}} \quad (1.72)$$

В табл. 1.40 приведены структурные фрагменты лигнина, содержание которых определяется с использованием вышеперечисленных методик количественной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и элементного состава.

Таблица 1.40. Основные функциональные группы и фрагменты, идентифицируемые с помощью подспектров ЯМР ^{13}C

Фрагменты и группы	Диапазон спектра ^{13}C , м.д.	Отнесение сигналов атомов углерода [140–146]
C=O	220–185	C=O кетонов
CON	210–185	C=O альдегидов
CH=CH	150–140	C=C в Ar-CH=CH-R
C _{ар} -O(2)	154–150	C-3, C-5 S; C-3, C-5 G ^{a)}
C _{ар} -O(3)	150–140	C-4 G
C _{ар} -O(4)	148–140	C-3, C-4 G, G'
C _{ар} -O(5)	134–138	C-4 S, S'
C _{ар} -C(1)	140–123	C-1 S, S'; C-1 G, G'
C _{ар} -C(2)	123–119	C-1 H, H'
CH _{ар} (1)	132–125	C-2, C-6 H, H'
CH _{ар} (2)	125–117	C-1 H, H'; C-6 G, G'
CH _{ар} (3)	117–114	C-5, C-2 G, G'; C-3, C-5 H, H'
CH _{ар} (4)	114–108	C-2 G, G'
CH _{ар} (5)	108–105	C-2, C-6 S, S' при α-C=O-связи
CH _{ар} (6)	105–103	C-2, C-6 S, S'
CHO _{ал} (1)	90–78	C _α при (α-O-4)-связи; C _β при (β-O-4)-связи
CHO _{ал} (2)	78–64	C _α при β-O-4-связи; C _{α,β} при OH
CH ₂ O _{ал} (1)	74–70	CH ₂ O (пинорезинол)
CH ₂ O _{ал} (2)	76–59	C _γ в CH ₂ -O-H(R)
CH _{β-β}	54–52	C _β в β-β и β-5

^{a)} C-3, C-5 G-фрагментов со связями 4-O-5 и C-3G в этерифицированных бифенильных фрагментах со связью 5-5.

Содержание функциональных групп

Результаты эксперимента можно представить как в виде содержания отдельных фрагментов в расчете на 1 АК, так и в виде содержания функциональных групп в % (мас.):

$$C_x = \frac{p_x C M_x}{12}, \quad (1.73)$$

где C_x – содержание функциональной группы в препарате лигнина, % (мас.); M_x – масса функциональной группы, а.е.

Содержание углеводных колец

Содержание углеводов определяется по формуле

$$C_y = \frac{p_y C M_y}{12}, \quad (1.74)$$

где p_y – доля аномерных атомов углерода углеводов, сигналы которых находятся в области 103–94 м.д. спектра ^{13}C ; M_y – молекулярная масса углеводных колец.

В лигнинах лиственных пород древесины присутствуют в основном ксиланы с $M_y = 150$, а в лигнинах хвойных пород – гексозы с $M_y = 180$.

Расчет количества основных структурных звеньев макромолекулы лигнина

Общепринято, что структура лигнина состоит из H-, G- и S-звеньев. Расчет количества основных звеньев начинаем с предварительной оценки этерифицированных S-фрагментов, сигналы которых находятся в области 154–150 и 108–104 м.д. спектра ЯМР ^{13}C [C_{ар}-O(2) и CH_{ар}(5,6) – см. табл. 1.40], с учетом наличия атомов углерода олефиновых фрагментов. В этих же диапазонах находятся сигналы фрагментов G (кольцо B) при связях 4-O-5. Количество ФПЕ вида G оцениваем по содержанию групп CH_{ар}(4) (диапазон спектра 114–109 м.д. – см. табл. 1.40). Обычно это оправдано, поскольку ХС атомов C-2 гваяцильных колец высокохарактеристичны, а G-кольца редко бывают замещены по положению 2. По спектрам ЯМР ^1H , зарегистрированным в растворителе ГМФА-D₁₈, рассчитываем содержание неэтерифицированных S-фрагментов в образцах лигнинов.

Исходя из общего количества CH₃O-групп, количества фрагментов C_{ар}-O (диапазон 154–140 м.д.), количества G-звеньев и предварительно оцененного количества S-звеньев, производим окончательный расчет количества S- и G-звеньев, связанных мостиковыми связями 4-O-5.

Если принять, что в макромолекуле лигнинов нет других структурных звеньев, кроме H, G и S, то расчет количества или %-го содержания n-оксифенильных структурных единиц на 100 АК или ФПЕ производится по формуле

$$H + H' = 100 - (S + S') - (G + G'). \quad (1.75)$$

В спектрах ЯМР ^{13}C некоторых лигнинов имеются отчетливые резонансные сигналы, характерные для H-звеньев (C-4 H, H' в области 164–160 м.д., сигналов C-2, C-6 H, H' в области 132–129 м.д. в подспектрах CH+CH₃). В этом случае оценка количества H-звеньев проводится непосредственно по этим сигналам.

Расчет количества связей в макромолекуле лигнина

Установлено, что основными связями в лигнинах между звеньями являются: алкил-арильные и арил-арильные простые эфирные связи (α-O-4, β-O-4, 4-O-5, 5-O-5); алкил-алкильные, алкил-арильные и арил-арильные C-C-связи (например, β-β, β-1, 5-5 и др.).

Зная общее количество ароматических атомов углерода, связанных с атомами кислорода ($\Sigma N_{C_{ар}-O}$), отдельно-связанных с гидроксильной группой ($N_{C_{ар}-OH}$), и количество метоксильных групп (N_{O-Me}), можно оценить количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в арил-арильных простых эфирных связях в макромолекулах лигнинов:

$$N_{C_{ар}-O-C_{ар.алк}} = \Sigma N_{C_{ар}-O} - N_{O-Me} - N_{C_{ар}-OH}. \quad (1.76)$$

Для хвойных пород древесины можно рассчитать количество всех замещенных положений С-5, С-6 ароматического кольца, так как в идеальном случае $n_{H_{ар}}$ должно равняться трем (в лигнинах хвойных пород практически нет S- и H-колец):

$$n_{C_{ар}5,6} = 3 - n_{H_{ар}}. \quad (1.77)$$

Вычитая из $n_{C_{ар}5,6}$ количество атомов углерода С-5 и С-6, связанных только с атомами углерода (n_{C-C}), находим количество атомов углерода С-5 в структурах 4-О-5, 5-О-5:

$$n_{C4,5-O} = n_{C_{ар}5,6} - n_{C-C}. \quad (1.78)$$

Количество ароматических атомов углерода в связях α -О-4 и β -О-4 можно получить по уравнению

$$n_{\alpha-O-4} + n_{\beta-O-4} = n_{C_{ар}-O-C_{ар.алк}} - n_{C4,5-O}. \quad (1.79)$$

Суммарное количество связей α -О-4 и β -О-4 можно независимо оценить, исходя из количества атомов углерода, имеющих сигналы в области спектра 93–78 м.д. (см. табл. 1.40). Раздельную оценку количества связей α -О-4 и β -О-4 в препарате лигнина хвойных пород можно произвести без регистрации подспектра $C+CH_2$, а основываясь на том, что γ -атомы углерода, связанные с гидроксильными группами и примыкающие к атому углерода, включенному в β -эфирную связь, имеют характеристичный сигнал в диапазоне 59–61 м.д.:

$$n_{\alpha-O-4} = n_{\alpha-O-4} + n_{\beta-O-4} - n_{CH_2O(2)}. \quad (1.80)$$

Для лиственных пород древесины, в отличие от хвойных, такой подход неприемлем, поскольку в них содержится большое количество сложноэфирных и простых алкил-алкильных эфирных связей. Следовательно, сигнал в области 59–61 м.д. не будет строго характеристичным, а раздельная оценка количества связей α -О-4 и β -О-4 может быть осуществлена только с помощью подспектра

фрагментов $C+CH_2$, в котором оценивается количество фрагментов CH_2O пинорезинольных структур. Зная содержание этих фрагментов, можно оценить количество фенолкупрановых структур или связей α -О-4:

$$n_{\alpha-O-4} = n_{CH\beta-\beta} - n_{CH_2O(2)}. \quad (1.81)$$

Степень замещенности свободных положений ароматических колец S, G и H на связи $C_{ар}-C$ определяет степень конденсированности, или "сшивания", препарата лигнина, которую оценивают по интегральной интенсивности сигналов, находящихся в области 140–104 м.д. в подспектрах фрагментов $C+CH_2$, за вычетом сигналов $C_{ар}-O$ S-колец (С-4):

$$N_{C_{ар}-C} = \Sigma N_{C_{ар}} - (S + S'). \quad (1.82)$$

Степень замещенности положений С-2 и С-6 S-колец, С-2, С-5 и С-6 G-колец и С-2, С-3, С-5 и С-6 H-колец определяют исходя из известного количества S-, G-, H-звеньев и количества атомов углерода, связанных с атомом водорода ($CH_{ар}$) в соответствующих диапазонах спектра ЯМР ^{13}C , а именно С-2 и С-6 – (108–103) м.д. ($S+S'$) и суммарно для С-2, С-5, С-6 G-колец и С-2, С-3, С-5 и С-6 H-колец – (132–108) м.д.:

$$N_{S_{замещ. ар}}^{орто} = \frac{N_{CH_{ар}}}{2(S + S')}; \quad (1.83)$$

$$N_{G+H_{замещ. ар}}^{орто} = \frac{N_{CH_{ар}}}{4(H + H') + 3(G + G')}. \quad (1.84)$$

Длина боковой цепи макромолекулы лигнина

Средняя длина боковой цепи определяется из общего спектра ЯМР ^{13}C как сумма алифатических и олефиновых атомов углерода, а также карбонильных и карбоксильных групп:

$$\Sigma N_{C_{бок. цепи}} = N_{\Sigma C=O, COH} + N_{\Sigma COO, COOH} + N_{C_{ал}-O} + N_{C_{ал}} + N_{CH\beta-\beta, \beta-1, \beta-5} + N_{C=C}. \quad (1.85)$$

В некоторых случаях количество атомов углерода $N_{C_{ал}}$ не включается в расчет при оценке длины боковой цепи, что оговаривается отдельно. Это касается "технических" лигнинов, так как они могут содержать химически сорбированные соединения с длинной алкильной цепью.

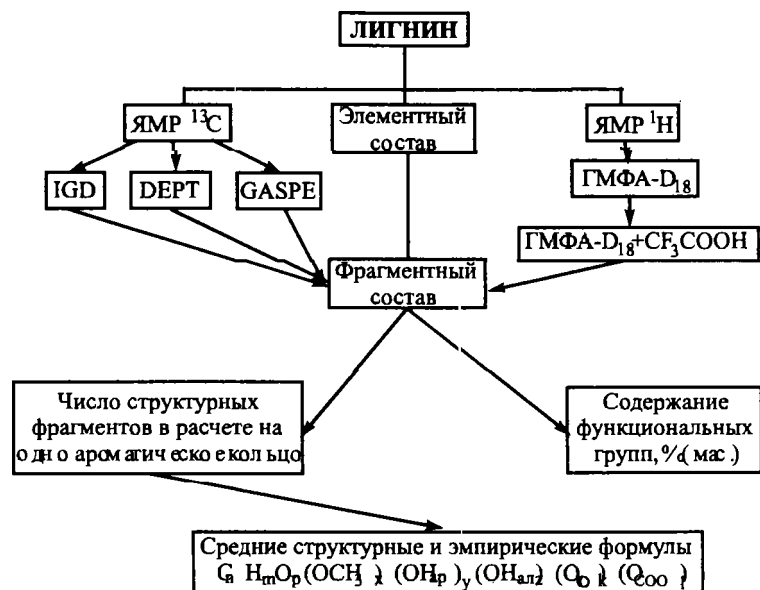


Рис. 1.22. Схема установления химической структуры препаратов лигнина методом спектроскопии ЯМР

Следует отметить, что приведенная в самом общем виде схема расчета количества связей и структурных фрагментов, приходящихся на ароматическое кольцо макромолекулы лигнина, может видоизменяться с учетом наличия в препаратах лигнина структур, отличных от H-, G-, S-звеньев, наличия примесей углеводов, присутствия любых других примесей органических веществ, идентификация которых по спектрам ЯМР ^{13}C не представляет особых трудностей.

Расчет основных структурных элементов макромолекулы лигнина позволяет определить среднюю структурную формулу и сравнить ее со средней структурной фенилпропановой единицей (ФПЕ), которая рассчитывается по данным химического анализа. Общая схема количественного анализа препаратов лигнина приведена на рис. 1.22.

1.3.2. Статистическая обработка результатов эксперимента

Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C дает возможность исследовать фрагментный состав макромолекулы лигнина. Основой этого метода лежит интегрирование отдельных диапазонов спектральной области, соответствующих различным структурным элементам лигнинов. Сигналы ЯМР в частотном представлении хранящиеся дискретно в памяти компьютера, численно интегрируют

в одном из приближений: прямоугольном, трапециевидном, параболическом. Главным источником погрешностей при интегрировании спектров ЯМР лигнинов является искажение базовой линии спектра, обусловленное особенностями спектрометра и свойствами образца. Так как искажения базовой линии в последовательно полученных спектрах образцов обычно одинаковы, эта погрешность измерений состоит из случайных и систематических составляющих. Увеличение шума приводит в основном к дополнительной случайной ошибке из-за падения точности учета искажения базовой линии. Другие источники ошибок, подробно описанные выше, при интегрировании широких перекрывающихся групп сигналов в сумме дают погрешность менее 1% и являются мало значимыми. Общая воспроизводимость интегрирования, характеризуемая относительным стандартным отклонением, обычно составляет 1–3% (отн.) в зависимости от концентрации образцов и длительности эксперимента.

При расчете количества звеньев, связей, функциональных групп макромолекул лигнинов по формулам (1.19)–(1.22) и (1.68)–(1.85) выполняются определенные математические действия со значениями структурных параметров, которые имеют собственные погрешности измерения, при этом возрастает величина погрешности окончательного результата. Исходя из математических выражений, определяющих величины относительных погрешностей суммы, разности, произведения, частного [263–265], и учитывая коэффициент корреляции отдельных параметров, а также относительные ошибки определения содержания атомов углерода и водорода из элементного анализа, проводят оценку относительной ошибки определения каждого структурного фрагмента макромолекулы лигнина.

Ниже приводятся расчеты относительной погрешности при оценке некоторых структурных параметров.

Карбоксильные и сложнэфирные функциональные группы

Оценка содержания групп COOH и COOR производится по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C лигнинов в ГМФА- D_{18} и элементному составу.

Относительное содержание карбоксильных групп по спектрам ^1H (q_{COOH}) рассчитываем по формуле

$$q_{\text{COOH}} = \frac{I_{\text{COOH}}}{I_{\text{общ}} - I_{\text{H}_2\text{O примесей}}},$$

при этом $I_{\text{H}_2\text{O}}$ имеет относительную погрешность определения $\delta_r = 4,2\%$ (отн.), а относительная погрешность интегрирования всех остальных сигналов составляет 3% (отн.).

Относительная погрешность δ_r определения q_{COOH} находится по закону сложения случайных погрешностей по формуле

$$\delta_r = \sqrt{(3)^2 + (3)^2 + (4,2)^2} = 6,0\%.$$

При определении относительного содержания атомов углерода карбоксильных групп (p_{COOH}) привлекаются данные элементного состава (H,C) и относительное содержание атомов водорода этих групп q_{COOH} :

$$p_{\text{COOH}} = \frac{q_{\text{COOH}}[\text{H}] \cdot 12}{C}; \quad \delta_r = \sqrt{(6,0)^2 + (1,7)^2 + (2,4)^2} = 6,7\%.$$

Содержание функциональной группы C_{COOH} , %(мас.), определяется по формуле

$$C_{\text{COOH}} = \frac{q_{\text{COOH}}[\text{H}] \cdot 45}{1}.$$

Суммарная относительная погрешность определения концентрации функциональной группы:

$$\delta_r = \sqrt{(6,0)^2 + (2,4)^2} = 6,5\%.$$

Результаты анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C представляют в виде n_{COOH} – числа соответствующих фрагментов на одно ароматическое кольцо:

$$n_{\text{COOH}} = \frac{p_{\text{COOH}}}{f_a} \cdot 6,$$

где f_a – степень ароматичности.

Определяется n_{COOH} из общего спектра ЯМР ^{13}C с относительной погрешностью 3%. Тогда суммарная погрешность определения n_{COOH} составляет

$$\delta_r = \sqrt{(6,7)^2 + (3)^2} = 7,3\%.$$

Относительное содержание сложноэфирных связей (p_{COO}) рассчитывается вычитанием из общего количества COO-групп в спектре ЯМР ^{13}C ($p_{\Sigma\text{COO}}$) в диапазоне 185–164 м.д. содержания карбоксильных COOH-групп (p_{COOH}), определенного при помощи спектров ЯМР ^1H :

$$p_{\text{COO}} = p_{\Sigma\text{COO}} - p_{\text{COOH}}.$$

При известных погрешностях определения $p_{\Sigma\text{COO}}$ и p_{COOH} находят суммарную погрешность определения p_{COO} :

$$\delta_r = \sqrt{(3)^2 + (6,7)^2} = 7,3\%.$$

Концентрация сложноэфирных групп C_{COO} вычисляется по формуле

$$C_{\text{COO}} = \frac{p_{\text{COO}}C \cdot 44}{12}; \quad \delta_r = \sqrt{(7,3)^2 + (1,7)^2} = 7,5\%.$$

Число сложноэфирных групп на одно АК, определенное по формуле

$$n_{\text{COO}} = \frac{p_{\text{COO}}}{f_a} \cdot 6,$$

имеет относительную погрешность

$$\delta_r = \sqrt{(7,3)^2 + (3,0)^2} = 7,9\%.$$

Карбонильные и альдегидные функциональные группы

При расчете содержания групп $\text{C}=\text{O}$ кетонов и альдегидов используются общий спектр ^{13}C и подспектры $(\text{C}+\text{CH}_2)$ и $(\text{CH}+\text{CH}_3)$ атомов углерода и элементный состав. Оценка содержания групп $\text{C}=\text{O}$ производится по формуле

$$p_{\text{C}=\text{O}} = \frac{I_{\text{C}=\text{O}}}{I_{\text{C}=\text{O}} + I_{\text{CON}}} p_{\Sigma(\text{C}=\text{O}, \text{CON})};$$

$$\delta_r = \sqrt{(3)^2 + (3)^2 + (3)^2 + (3)^2} = 6,0\%,$$

где $p_{\text{C}=\text{O}}$, p_{CON} , $p_{\Sigma(\text{C}=\text{O}, \text{CON})}$ – относительные содержания атомов углерода функциональных групп и их суммы, определенные по спектрам ЯМР ^{13}C с $\delta_r = 3\%$; $I_{\text{C}=\text{O}}$, I_{CON} – интегральные интенсивности сигналов функциональных групп, определенные по подспектрам ЯМР ^{13}C с $\delta_r = 3\%$.

Концентрация карбонильных групп вычисляется по формуле

$$C_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}C \cdot 28}{12}; \quad \delta_r = \sqrt{(6,0)^2 + (1,7)^2} = 6,2\%.$$

Число карбонильных групп на одно АК:

$$n_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{f_a} \cdot 6; \quad \delta_r = \sqrt{(6,0)^2 + (3,0)^2} = 6,7\%.$$

Погрешности для альдегидных групп имеют такую же величину.

Метоксильные группы, средняя длина боковой цепи

Для расчета используются общие спектры ЯМР ^{13}C и элементный состав. Погрешность расчета относительного содержания $\rho_{\text{ОСН}_3}$ составляет 3%(отн.), поэтому погрешность определения количества метоксильных групп в расчете на одно АК и ее концентрации в препарате лигнина значительно ниже, чем у других функциональных групп:

$$C_{\text{ОМе}} = \frac{\rho_{\text{ОМе}} \cdot 17}{12}; \quad \delta_r = \sqrt{(3,0)^2 + (1,7)^2} = 3,4\%;$$

$$n_{\text{ОМе}} = \frac{\rho_{\text{ОМе}}}{f_a} \cdot 6; \quad \delta_r = \sqrt{(3,0)^2 + (3,0)^2} = 4,2\%.$$

Среднюю длину боковой цепи макромолекулы лигнина определяют по формуле

$$\Sigma n_{\text{Сбок.цепи}} = n_{\Sigma(\text{C=O,COH})} + n_{\Sigma(\text{COO,COOH})} + n_{\text{Cал-O}} + n_{\text{Cал}} + n_{\text{CH } \beta-\beta, \beta-1, \beta-5} + n_{\text{C=C}},$$

тогда

$$\delta_r = \sqrt{(4,2)^2 + (4,2)^2 + (6,7)^2 + (4,2)^2 + (4,2)^2 + (6,7)^2} = 12,7\%.$$

Спиртовые группы ОН

Для расчета используются данные спектров ЯМР ^1H лигнина в ГМФА- D_{18} и в ГМФА- D_{18} с добавлением ТФУК, данные спектров ЯМР ^{13}C и элементный состав. Таким образом, содержание спиртовых гидроксильных групп можно определить двумя путями:

а) из спектров ЯМР ^1H по формуле

$$C_{\text{ОНал}} = \frac{I_{\text{ал}} - I'_{\text{ал}}}{I_{\text{общ}} - I_{\text{H}_2\text{O, примесей}}} \cdot 17;$$

$$\delta_r = \sqrt{(3,0)^2 + (4,2)^2 + (3,0)^2 + (4,2)^2 + (2,4)^2} = 7,7\%;$$

б) по данным элементного анализа и спектрам ЯМР ^{13}C

$$\text{O} = 100 - \text{H-C}; \quad \delta_r = \sqrt{(1,7)^2 + (2,4)^2} = 2,9\%;$$

$$\text{ОНал} = \text{O-C}_{\text{ар}}\text{O}-\Sigma\text{CO}-\Sigma\text{COO}-\text{C}_{\beta-\beta};$$

$$\delta_r = \sqrt{(2,9)^2 + (9,3)^2 + (3,8)^2 + (3,8)^2 + (3,8)^2} = 11,8\%.$$

Зная погрешность определения ОНал , вычисляем $\rho_{\text{ОНал}}$:

$$\rho_{\text{ОНал}} = \frac{\text{ОНал} \cdot 12}{\text{C} \cdot 16}; \quad \delta_r = \sqrt{(11,8)^2 + (1,7)^2} = 12,0\%,$$

а погрешность определения n_x равна

$$\delta_r = \sqrt{(12)^2 + (3)^2} = 12,4\%.$$

Тогда погрешность определения содержания спиртовых ОН-групп по формуле

$$C_{\text{ОНал}} = \frac{\text{ОНал} \cdot 12}{16} \cdot 17$$

равна погрешности определения ОНал , т.е. 11,8%.

Погрешности определения содержания структурных фрагментов и функциональных групп приведены в табл. 1.41.

Таблица 1.41. Погрешности определения содержания основных структурных характеристик макромолекулы лигнина n_x

Функциональные группы, связи и звенья (n_x)	δ_r , %(отн.)	Функциональные группы [C, %(мас.)]	δ_r , %(отн.)
C=O	6,7	C=O	6,2
COH	6,7	COH	6,2-6,5
COOH	7,3	COOH	6,5
COOR	7,9	COO-R	7,5
OCH ₃	4,2	OCH ₃	3,4
C _{ар} -OH	7,3	ОН _{ар}	7,1
C _{ал} -OH	8,5-12,4	ОН _{ал}	7,7-11,8
C _{ар} -O	6,7	C _{угл}	3,8-10,0
C=C	6,7		
C _{ар} -O-C _{ал}	11,2-14,4		
C _{ар} -O-C _{ал.ар}	10,8		
C _{ар} -O-C _{ар}	15,6-18,0		
C _{бок.цепей}	12,7		
S + S'	8,5		
G + G'	9,5		
H + H'	6,7-12,7	Элементный состав, %(мас.)	δ_r , %(отн.)
A + A'	9,5	H	2,4
S (α -C=O)	10,0	C	1,7
G (α -C=O)	10,8		

1.3.3. Сравнение результатов количественного определения функциональных групп в лигнинах различными методами: химического анализа и спектроскопии ЯМР ^{13}C

Известно, что наиболее точно химическими методами анализа (ХМА) в лигнинах определяют содержание групп ОСН_3 – погрешность составляет 10% (отн.) (табл. 1.42) [247].

Суммы параметров d_j , δ_j и δ_j^2 равны соответственно $179 \cdot 10^{-2}$, $90 \cdot 10^{-3}$ и $113906 \cdot 10^{-6}$.

Относительная среднеарифметическая погрешность

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{j=1}^m \delta_j}{m} = \frac{0,090}{8} = 0,0115.$$

Среднеквадратичная погрешность единичного измерения

$$S_{\delta}^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \delta_j^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^m \delta_j\right)^2}{m}}{m-1} = \frac{113906 \cdot 10^{-6} - (0,090)^2/8}{7} = 0,01609,$$

т. е. $S_{\delta} = 0,127$.

Коэффициент Стьюдента рассчитывается по формуле

$$t = \frac{|\bar{\delta}| \cdot \sqrt{m}}{S_{\delta}} = \frac{|0,0115| \cdot \sqrt{8}}{0,127} = 0,256.$$

Таблица 1.42. Сопоставление результатов определения содержания групп ОСН_3 из ХМА и ЯМР для препаратов лигнина древесины осины, обработанной грибами белой гнили *Phanerochaete sanguinea* [266]

Потеря массы древесины, %	Содержание ОСН_3 , %(мас.)		$d_j = x_j - y_j$	$\delta_j = \frac{d_j}{y_j}$	$\delta_j^2 \cdot 10^6$
	ХМА (x_j)	ЯМР (y_j)			
ЛМР	16,58	16,88	-0,30	-0,018	324
0,0	15,90	14,63	1,27	0,080	6400
1,5	12,04	11,94	0,10	0,008	64
2,8	8,97	11,08	-2,11	-0,235	55225
6,4	8,08	8,56	-0,48	-0,056	3136
9,4	11,41	9,36	2,02	0,177	31329
17,2	9,07	9,09	-0,02	0,002	4
23,0	9,62	8,35	1,27	0,132	17424

Если $t < t(\alpha, f)$, то расхождения между результатами ЯМР-спектроскопии и ХМА для данной совокупности определений носит случайный характер, но может иметь место детерминированная случайная систематическая погрешность. Для проверки однородности дисперсий исследуемой и контрольной методик ($S_{\text{ик}}$) используют критерий F [235]:

$$F = S_{\text{ик}}^2 / S_{\Sigma \text{воспр}}^2,$$

где дисперсии $S_{\text{ик}}^2$ и $S_{\Sigma \text{воспр}}^2$ вычисляются по формулам

$$S_{\text{ик}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \delta_j^2}{m} = \frac{113906 \cdot 10^{-6}}{8} = 0,014;$$

$$S_{\text{ик}}^2 = \frac{S_{r, \text{ЯМР}}^2}{n_1} + \frac{S_{r, \text{ХМА}}^2}{n_2} + S_{\text{сист. и}}, \quad m = 8, n_1 = n_2 = 1.$$

Относительные погрешности определения метоксильных групп составляют: $S_{r, \text{ЯМР}} = 0,038$, а для химического анализа $S_{r, \text{хим}} = 0,10$ при $f = 50$;

$$S_{\Sigma \text{воспр}}^2 = S_{r, \text{ХМА}}^2 + S_{r, \text{ЯМР}}^2 = (0,10)^2 + (0,038)^2 = 0,011;$$

$$F = \frac{S_{\text{ик}}^2}{S_{\Sigma \text{воспр}}^2} = \frac{0,014}{0,011} = 1,27; \quad F(0,05; 8; 50) = 2,30.$$

Если $F < F(\alpha, f_1, f_2)$, то результаты определения не содержат систематической погрешности либо она пренебрежимо мала.

Следовательно, метод количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C позволяет надежно определять структурные параметры макромолекулы лигнина, представленные в табл. 1.43. В этой же таблице для сравнения указаны те параметры, определение которых возможно химическими методами анализа (ХМА), УФ- и ИК-спектроскопии (УФ и ИК).

Таким образом, создана универсальная количественная методика фрагментного анализа растворимых продуктов переработки нефти, угля и древесины. Проведен сравнительный анализ методов редактирования спектров ЯМР ^{13}C , анализ ошибок фрагментного состава. Оценена правильность и воспроизводимость определения параметров фрагментного состава. Это позволяет перейти к решению трех главных вопросов:

Таблица 1.43. Структурные характеристики лигнинов (функциональные группы, фрагменты, звенья, связи), определяемые методом ЯМР и другими методами

ЯМР-спектроскопия	Другие методы
COOH	ХМА
COOR	—
ОН ароматические	ХМА, УФ
ОН алифатические	ХМА
ОСН ₃	ХМА, ИК
СОН	ХМА
С=О	ХМА, ИК
СН ароматические	УФ
С ароматические	—
О-СН ₂ алифатические	—
О-СН алифатические	—
СН резиновые, фенилкумарановые	—
СН, СН ₂ , СН ₃ алифатические	—
ΣС – сумма углеродов боковых цепей	—
С=С – двойные связи	ХМА
С _{ар} -О-С _{ал} – простые арил-алкильные связи	ХМА
С _{ар} -О-С _{ар} – простые арил-арильные связи	—
С _{ар} -С – степень “сшивания”	ХМА
S – сиригильные звенья	—
G – гваяцильные звенья	—
H – п-оксифенильные звенья	—

1) следует ли рассматривать фрагментный состав как адекватную характеристику объекта, его “молекулярный отпечаток”, которые можно использовать как классификационный признак?

2) насколько успешно фрагментный состав может быть использован для прогнозирования технических характеристик объекта, его комплексных физико-химических характеристик, являющихся в значительной части для сложных многокомпонентных систем неаддитивными?

3) насколько адекватно фрагментный состав описывает модификацию многокомпонентных систем в химических и биохимических реакциях, в технологических процессах, выявляя доминирующие типы превращений и их иерархию?

Глава 2

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ И ЛИГНИНА

Химия растительного сырья – наука о составе, строении, взаимодействии веществ, входящих в растительный комплекс, о превращениях, которые происходят с многочисленными компонентами растения в процессе его биогенеза, при воздействии различных природных факторов, а также в процессах технологической переработки растительного сырья. Наибольший интерес к химии растительного сырья возник в последние 30 лет, когда явно обозначилась тенденция к истощению мировых запасов нефти. Растения, как известно, являются мощным и возобновляемым источником углеводородного сырья. Химия растительного сырья в настоящее время рассматривается как теоретическая база для создания передовых технологий в области производства материалов и лекарственных препаратов нового поколения.

Следует различать основные макромолекулярные компоненты клеточной стенки растений – целлюлозу, гемицеллюлозы (полиозы), лигнин. Низкомолекулярные компоненты – органические экстрактивные вещества и минеральные вещества – содержатся в меньших количествах (их природа и содержание зависят от вида растения). К низкомолекулярным органическим компонентам растений – экстрактивным веществам – относят ароматические фенольные соединения (таннины, танины, флобатаннины, стильбены, лигнаны, флавоноиды и их производные); терпены; алифатические кислоты, их эфиры с глицерином или с высшими спиртами; спирты. Неорганические вещества представлены в основном такими элементами, как калий, кальций, магний, кремний.

Целлюлоза – главный компонент растений, представляющий собой линейный полимер с высокой молекулярной массой, построенный из остатков β-D-глюкозы. Благодаря своим химическим и физическим свойствам она выполняет функцию основного структурного компонента клеточных стенок растений.

Гемицеллюлозы тесно связаны с целлюлозой в клеточной стенке. Основными звеньями гемицеллюлозы являются пять нейтральных сахаров: гексозы (глюкоза, манноза, галактоза) и пентозы (ксилоза, арабиноза). Некоторые гемицеллюлозы содержат звенья уоновых кислот. Молекулярные цепи гемицеллюлозы намного короче цепей целлюлозы и часто разветвлены.

Лигнин – ароматический полимер, макромолекулы которого построены из фенилпропановых единиц, – третий макромолекулярный компонент высших растений, на долю которого приходится 30% всего растительного углерода биосферы планеты. Среди

природных полимеров растительного мира он занимает второе место по количеству после целлюлозы.

Если химическое строение, конформация, надмолекулярное строение, свойства целлюлозы и гемицеллюлоз изучены достаточно хорошо, то уникальный биогенез лигнина приводит к образованию полифенольных разветвленных макромолекул, не имеющих регулярного чередования повторяющихся единиц в отличие от других полимеров природного происхождения. Это существенно затрудняет его исследование. Поэтому уровень изученности химического строения лигнина несопоставим с прогрессом в области познания структуры других биополимеров, таких как целлюлоза или белки.

В этой главе на ряде примеров продемонстрированы возможности и эффективность применения методов количественной спектроскопии ЯМР для решения разнообразных задач: прогнозирования технических характеристик древесины, при изучении вопросов филогении лигнина, в выяснении характера неоднородности его химической структуры, при создании методологии исследования процессов ферментативной дегидрополимеризации, моделирующих биосинтез лигнина. Значительное внимание уделено исследованию перспективных биохимических, биотехнологических и технологических процессов переработки древесины.

2.1. Прогнозирование энергии активации процесса самовозгорания древесины

К физическим свойствам древесины относят те, которые приписывают ей как твердому пористому телу. Это такие свойства, как плотность, влажность, газопоглощение и газопроницаемость, диэлектрическая проницаемость, теплоемкость. К термическим свойствам древесины относят температуру горения, теплотворную способность, температуру воспламенения, энергию активации процесса ее самовозгорания.

Кинетические параметры процесса самовозгорания древесины – эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель – непостоянны и колеблются в широких пределах в зависимости от вида древесины. Обнаружено, что основные компоненты древесины – целлюлоза и лигнин – характеризуются значениями энергии активации большими, чем для исходной древесины, т. е. не оказывают определяющего влияния на ее склонность к самовозгоранию. С помощью модельных систем установлено, что процесс самовозгорания лимитируется окислением экстрактивных веществ – терпенов, смоляных и жирных кислот. Полисахариды не проявляют активности ниже температуры самовозгорания. Уста-

новление зависимости энергии активации процесса самовозгорания от характеристик фрагментного состава, полученного методом спектроскопии ЯМР ^1H , представляет собой сложную, многофункциональную задачу. Объектами исследования взяты 16 образцов различных пород древесины: сосны, ели, кедра, лиственницы, осины, березы, тополя [267]. Определение энергии активации процесса самовозгорания древесины проводили по температурной зависимости скорости адиабатического самовоспламенения. Последнюю определяли модифицированным калориметрическим методом. Результаты определения энергии активации (ΔE), выхода экстрактивных веществ и элементного состава приведены в табл. 2.1. Анализ табл. 2.1 показывает, что взаимосвязь между энергией активации процесса самовозгорания древесины и выходом экстрактивных веществ отсутствует.

Качественный анализ спектров ЯМР ^1H экстрактивных веществ различных пород древесины указывает на то, что низкая энергия активации процесса самовозгорания (до $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) характерна для древесины, экстрактивные вещества которой со-

Таблица 2.1. Энергия активации процесса самовозгорания древесины (ΔE), выход экстракта, элементный состав экстрактивных веществ

Образец древесины	ΔE , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Выход экстракта, % от массы древесины	С, %	Н, %	О, %
Сосна:					
1	35,2	10,7	76,0	9,77	14,23
2	36,9	7,8	76,40	9,60	14,00
3	45,5	4,7	70,38	9,54	20,08
4	49,0	8,7	76,56	9,61	13,83
Кедр	60,2	13,57	76,56	8,85	14,59
Ель:					
1	65,8	6,1	70,38	8,78	20,84
2	108,9	4,4	68,40	8,70	20,90
Пихта:					
1	98,0	2,2	60,50	7,68	31,81
2	115,3	2,2	60,54	7,65	31,81
Лиственница:					
1	94,6	5,8	60,53	8,73	30,74
2	103,9	3,9	61,86	7,46	30,68
3	109,9	2,0	61,70	7,30	31,00
Осина:					
1	88,2	4,6	63,10	8,16	28,74
2	124,1	3,9	—	7,48	—
Береза	137,7	4,8	58,42	8,42	33,16
Тополь	96,6	1,9	59,82	9,99	30,19

стоят в основном из терпенов (смоляные кислоты), как в случае древесины осины, поскольку идентифицированы структуры, близкие по строению к левопимаровой, *изо-α*-пимаровой, абиетиновой, полустроной кислот и подобных дитерпенов. Это следует из анализа области спектра алифатических фрагментов 0,5–2,5 м.д., а также 4,5–6,0 м.д., соответствующей резонансу протонов при двойных связях. В экстрактивных веществах древесины с высокой энергией активации самовозгорания (более 60 кДж · моль⁻¹), судя по спектрам ЯМР ¹H, содержатся в основном жиры и жирные кислоты, о чем свидетельствуют интенсивные узкие резонансные сигналы с максимумом при 1,25 и 0,86 м.д., соответствующие полиметиленовым фрагментам и терминальным метильным группам соответственно. Кедр превосходит все хвойные породы древесины по выходу экстрактивных веществ (см. табл. 2.1), однако энергия активации процесса его самовозгорания сравнима по величине со значением энергии активации древесины сосны, что можно объяснить относительно высоким содержанием жиров в экстрактивных веществах кедра. Анализ спектров ЯМР ¹H экстрактивных веществ различных пород древесины, зарегистрированных в растворе ГМФА-D₁₈, показал, что энергию активации процесса самовозгорания целесообразно оценивать исходя из содержания протонов гидроксильных групп. Так, при низких значениях энергии активации (35–49 кДж · моль⁻¹) в диапазоне 7,5–14,0 м.д. наблюдается незначительная интенсивность сигналов, представленных узкими резонансными линиями гидроксильных групп с ХС 10,43, 10,02, 9,70 м.д. и широкой линией в диапазоне 11,0–13,2 м.д., соответствующей атомам водорода СООН-групп. В спектрах ЯМР ¹H экстрактивных веществ древесины с $\Delta E > 60$ кДж · моль⁻¹ наблюдается уже несколько большее количество фенолов с сигналами, которым отвечают значения ХС 10,38, 10,29, 10,10, 9,90, 9,30, 9,06 м.д. Кроме того, наблюдаются резонансные сигналы и в более слабом поле, соответствующие фенолам с электроноакцепторными заместителями в *пара*-, *орто*-положениях относительно ОН-групп в ароматическом кольце: 12,93, 12,88, 12,18, 12,10 м.д. Отнесение резонансных сигналов ОН-групп фенолов в ГМФА-D₁₈ к различным типам соединений уже было подробно рассмотрено в предыдущей главе.

В экстрактивных веществах древесины с $\Delta E = (88 \div 98)$ кДж · моль⁻¹ содержатся еще более разнообразные по строению соединения фенольного типа, о чем свидетельствуют перекрывающиеся сигналы ОН-групп в диапазоне 9,3–10,8 м.д. В диапазоне 11,0–13,9 м.д., как и в ранее описанных спектрах, вновь наблюдается широкий резонансный сигнал. Для экстрактивных веществ древесины со

значением $\Delta E = (100 \div 115)$ кДж · моль⁻¹ отмечено еще большее относительное увеличение содержания фенольных компонентов, имеющих сигналы протонов ОН-групп как в диапазоне 10,8–9,8 м.д., так и в диапазоне 11,6–13,0 м.д. Наконец, с увеличением энергии активации процесса самовозгорания древесины до 124 кДж · моль⁻¹ и более в продуктах экстракции идентифицированы ди-*орто*-замещенные фенолы, ХС протонов ОН-групп которых находятся в диапазоне 8,8–9,3 м.д. Таким образом, даже качественный анализ отдельных областей спектров ЯМР ¹H экстрактивных веществ обнаруживает связь их параметров с энергией активации процесса самовозгорания древесины (табл. 2.2).

По интегральным интенсивностям сигналов атомов водорода различных фрагментов, данным элементного состава и выходу экстрактов определено содержание атомов водорода в различных структурных фрагментах экстрактивных веществ в расчете на массу образца древесины (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2. Содержание атомов водорода в структурных фрагментах экстрактивных веществ в расчете на массу образца древесины, г^{а)}

Образец древесины	Распределение атомов водорода по структурным фрагментам						
	H _{ОН}	H _{ар}	H _{ол}	H _α	H _β	H _γ	ΣH _{α,β,γ}
Сосна:							
1	0,064	0,006	0,74	2,30	4,30	2,16	8,76
2	0,090	0,007	1,04	3,10	4,40	2,48	9,98
3	0,100	0,005	0,81	1,10	5,11	1,16	7,37
4	0,080	0,011	0,79	3,21	4,52	1,16	8,88
Кедр	0,290	0,038	1,55	2,31	4,81	1,78	8,90
Ель:							
1	0,100	0,022	0,51	0,89	2,90	0,75	4,54
2	0,020	0,001	0,11	0,21	0,81	0,31	1,33
Пихта:							
1	0,045	0,002	0,28	1,06	0,41	0,41	1,88
2	0,140	0,008	0,54	0,57	1,70	0,62	1,19
Лиственница:							
1	0,194	0,007	0,73	0,59	1,95	0,70	3,23
2	0,066	0,003	0,21	0,27	1,11	0,38	1,76
3	0,250	0,010	0,73	0,67	2,74	0,79	1,46
Осина:							
1	0,061	0,006	0,48	0,88	2,00	0,69	3,57
2	0,055	0,004	0,42	0,70	3,00	1,29	4,99
Береза	0,081	0,003	0,29	0,58	2,48	0,54	3,60
Тополь	0,004	0,001	0,10	0,24	0,89	0,59	1,72

^{а)} Расчеты проведены на 1000 г сухой древесины.

Анализ зависимости значений ΔE от содержания атомов водорода отдельных фрагментов экстрактивных веществ показал, что увеличение содержания H_α , H_β , H_γ и $H_{ол}$ сопровождается уменьшением энергии активации процесса самовозгорания.

Наиболее надежные статистические показатели имеет однопараметровое уравнение, связывающее логарифм энергии активации и суммарное содержание атомов водорода H_α , H_β , H_γ :

$$\lg E = a_0 + a_i X_i, \quad (2.1)$$

где X_i – содержание атомов водорода в структурных фрагментах.

С учетом удовлетворительной линейной зависимости $\lg E$ от содержания суммы атомов водорода в структурных фрагментах H_α , H_β , H_γ , а также от содержания атомов водорода в олефиновых фрагментах (табл. 2.3) предпринята попытка описания совместного влияния указанных факторов уравнением

$$\lg E = a_0 + a_1 H_\alpha + a_2 H_\beta + a_3 H_\gamma + a_4 H_{ол}. \quad (2.2)$$

Коэффициенты и статистические показатели многомерной регрессии представлены в табл. 2.3 и 2.4. Видно, что коэффициент a_1 при H_α в уравнении незначим. Его исключение не ухудшает статистические показатели, тогда как исключение коэффициента a_2 , отражающего содержание H_β , приводит к их ухудшению. Очевидно, что уравнение, учитывающее распределение протонов H_α , H_β , $H_{ол}$, позволяет рассчитывать значения энергии активации процесса самовозгорания древесины с достаточной точностью.

Таким образом, установлено, что количество атомов водорода фрагментов, наиболее удаленных от кислородсодержащих функциональных групп (H_β , H_γ), а также количество олефиновых фраг-

Таблица 2.3. Коэффициенты и статистические показатели уравнения вида (2.1)

Коэффициенты и статистические показатели ^{а)}	Вид зависимости (2.1)					
	$\lg E = f(H_\alpha)$	$\lg E = f(H_\beta)$	$\lg E = f(H_\gamma)$	$\lg E = f(H_{\alpha,\gamma})$	$\lg E = f(H_{\alpha,\beta,\gamma})$	$\lg E = f(H_{\alpha,\beta,\gamma,ол})$
a_0	2,085	2,440	2,100	2,070	2,164	2,091
	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	$\pm 0,033$	$\pm 0,035$	$\pm 0,028$	$\pm 0,045$
a_1	-0,170	-0,088	-0,232	-0,091	-0,063	-0,409
	$\pm 0,024$	$\pm 0,026$	$\pm 0,028$	$\pm 0,013$	$\pm 0,005$	$\pm 0,081$
r	0,897	0,715	0,914	0,886	0,959	0,848
s	0,077	0,124	0,071	0,081	0,052	0,089

^{а)} r и s – коэффициент корреляции и стандартная регрессия соответственно. Для a_0 и a_1 приведены стандартные отклонения.

Таблица 2.4. Коэффициенты и статистические показатели уравнения вида (2.2)

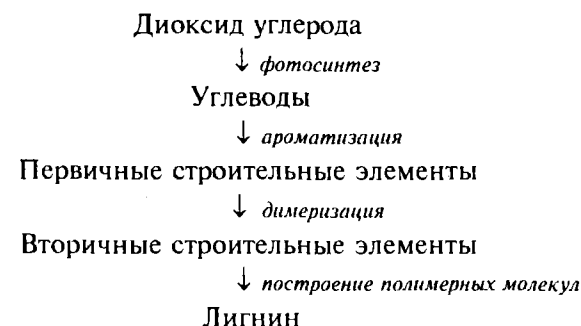
Коэффициенты и статистические показатели	Вид зависимости (2.2)		
	$\lg E = f(H_{\alpha,\beta,\gamma,ол})$	$\lg E = f(H_{\beta,\gamma,ол})$	$\lg E = f(H_{\gamma,ол})$
a_0	2,143 $\pm$ 0,043	2,148 $\pm$ 0,029	2,098 $\pm$ 0,036
a_1	-0,016 $\pm$ 0,092	—	—
a_2	-0,081 $\pm$ 0,030	—	—
a_3	-0,169 $\pm$ 0,109	-0,186 $\pm$ 0,041	-0,275 $\pm$ 0,041
a_4	0,230 $\pm$ 0,086	0,229 $\pm$ 0,079	0,107 $\pm$ 0,098
r	0,982	0,982	0,956
s	0,044	0,041	0,059

ментов в экстрактивных веществах в значительной степени определяют энергию активации процесса самовозгорания древесины. Это согласуется с существующими представлениями о механизме окислительных процессов и может быть использовано в практических целях при разработке методов тепловой предобработки некоторых видов сырья и продукции из древесины.

2.2. Филогенез лигнина

Исследование процесса образования лигнина в растениях представляет значительный теоретический и практический интерес. Выяснение его строения формирует представления о путях его биосинтеза, а знание общих и частных вопросов биосинтеза лигнина поможет в понимании деталей структурообразования макромолекул лигнинов различных видов растений.

Общую упрощенную схему процесса биосинтеза лигнина в растениях представляют следующим образом [106–109]:



В настоящее время представление о том, что исходным соединением в процессе биосинтеза лигнина в высших растениях слу-

жит диоксид углерода, является общепризнанным, как и наличие у растений энзиматического (ферментативного) механизма превращения D-глюкозы и пентоз в лигнин [108]. Ароматизация углеводного материала происходит через шикимовую кислоту, фенилаланин и тирозин. Далее, из ароматических аминокислот в результате воздействия различных энзиматических систем, катализирующих отдельные стадии биосинтеза лигнина, образуются его мономерные предшественники. Фенилаланин является предшественником лигнина в большинстве растений, тогда как тирозин используется для биосинтеза лигнина лишь ограниченным числом видов [268, 269]. Образование собственно лигнина происходит в результате ферментативной дегидрополимеризации мономерных предшественников лигнина. Это было доказано многочисленными экспериментами Фрейденберга с сотр. [106, 107, 270–272].

Филогенез лигнина представляет интерес при изучении как общих и частных проблем физиологии, систематики, палеоботаники, так и проблем происхождения угля. Исследования в этой области позволят ответить на два вопроса: на какой ступени эволюции растительного мира появляется лигнин и какие принципиальные изменения претерпевает структура макромолекулы лигнина в процессе филогенеза растений.

2.2.1. Низкоорганизованные растения: сфагновый мох, хвощ топяной, папоротник орляк

Несмотря на большие успехи в изучении строения, свойств, реакционной способности лигнина, а также вполне сложившееся представление о нем как о высокомолекулярном соединении, построенном из структурных единиц производных гваяцил-, сирингил- и *п*-оксифенилпропана, связанных арилалкильными, ариларильными связями C–O–C и C–C, вопрос о присутствии лигнина в сосудистых растениях остается актуальным и в настоящее время.

Принято считать, что лигнин в растениях образовался в процессе эволюции в связи с переходом их из воды к наземному образу жизни. Фукс [237], выдвинувший эту концепцию, обосновал ее следующим образом. Пока растения обитали в воде, гидростатическое давление поддерживало их в вертикальном положении, причем их питание осуществлялось непосредственно через клеточную стенку солями, растворенными в воде. С выходом растений на сушу на них стали оказывать большее влияние силы гравитации, что вызвало необходимость образования жесткого стебля, а для получения из почвы воды и питательных веществ потребовались сосуды. Все это привело к образованию механически прочных и проводящих тканей. Фукс, обобщив многочисленные гистохимические исследования лигнина, пришел к выводу, что лигнин присутствует

только в сосудистых растениях и появляется только в ряду птеридофитов. Согласно его заключению, плауны и папоротники безусловно содержат лигнин, а во мхах он предположил присутствие лишь следов лигнина. Отсутствие лигнина во мхах продемонстрировано еще в ряде работ [273–276]. На основании результатов разнообразных химических методов анализа и данных УФ- и ИК- спектроскопии, наоборот, делается вывод о наличии лигнина в водорослях, мхах, плаунах, хвощах [277–285]. Исследования Нимца [286, 287], построенные на качественном анализе спектров ЯМР ^{13}C лигнинов мхов, и работы Эриксона и Микше [288, 289] поставили под сомнение наличие в них лигнина. Однако Резников с соавт. [290] считают, что авторы работ, которые отрицают наличие в низкоорганизованных растениях лигнина, не выполняли разносторонних исследований этих препаратов, а в качестве единственного филогенетического признака рассматривали изменение содержания в них метоксильных групп, т. е. изменение в макромолекуле соотношения между ароматическими ядрами различной степени метоксильирования. Исследования последних лет свидетельствуют о том, что функции лигнина в растительном организме гораздо более разнообразны, чем роль материала, обеспечивающего механическую прочность. Привлекая гипотезу [291] о наличии в растениях “дыхательных хромогенов” – переносчиков водорода, участвующих в дыхании клетки, а также дисмутационную гипотезу Гибберта [292], согласно которой катализаторами дыхания растительных клеток являются вещества типа кониферилового спирта, авторы [290] предполагают, что эти соединения окисляются и легко подвергаются различным превращениям: дегидрированию, конденсации, полимеризации, приводящим к образованию лигнина. Каждая ткань в организме растения выполняет специфические физиологические и механические функции, соответственно этому могут изменяться и химический состав клеток различных тканей, и направление биохимических процессов. В стенках клеток большинства одревесневших растительных тканей также, вероятно, накапливается некоторое количество продуктов конденсации. Поэтому, по мнению Резникова с соавт., образовавшиеся в растительных тканях как продукты обмена, лигнины выполняют многообразные функции, которые изменялись в ходе эволюции и освобождения растений от влияния водной среды. В зависимости от функции ткани, типа растения, его филогенетического положения эти вещества могут различаться по химическому составу и структуре, но неизменно одно – *все они должны быть построены из арилпропановых структурных звеньев соединенных углерод-углеродными и простыми эфирными связями* [290].

Изучение химического строения препаратов лигнина сфагнового мха методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [286, 287] показало, что

в спектрах отсутствуют резонансные сигналы с ХС 86, 73 и 61 м.д., которые указывают на наличие связей β -О-4 между мономерными звеньями в макромолекулах лигнина, а резонансный сигнал атомов углерода метоксильных групп имеет очень низкую интенсивность. На основании этих данных сделан вывод, что сфагновый мох не содержит лигнина. Данное исследование является единственным, которое представляет прямые, а не косвенные доказательства отсутствия лигнина в одном из представителей низших растений на качественном уровне. Для надежной аргументации требуется изучение препаратов, выделенных из нескольких низкоорганизованных растений, методом количественной спектроскопии ЯМР.

Нами проведено исследование химической структуры препаратов, полученных по методу выделения диоксанлигнинов из сфагнового мха (ДЛМ), хвоща топяного (ДЛХ) и папоротника орляка (ДЛП), методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Препараты экстрагировали смесью диоксан-вода (9 : 1) по методу Пеппера. Экстракцию и фильтрование выпадавшего осадка проводили в токе азота. Выход препаратов ДЛМ, ДЛХ и ДЛП составил 1,5; 1,0 и 2,5% соответственно. Препарат из мха представлял собой темно-коричневый порошок, из хвоща – темно-коричневый порошок,

быстро осмолющийся на воздухе, из папоротника – светлый, желтовато-коричневый порошок.

Качественный анализ спектров ^1H этих препаратов показал, что они содержат большое количество насыщенных структур (ХС ^1H в диапазоне 2,0–1,0 м.д. – атомы водорода полиметиленовых фрагментов), небольшое количество групп CH_2 и CH_3 , находящихся в α -положении к ароматическому кольцу (ХС ^1H 3,0–2,0 м.д.), и еще меньшее количество групп CH , CH_2 и CH_3 , связанных с атомом кислорода (ХС ^1H 6,3–3,0 м.д.), и атомов водорода ароматических колец (АК) (8,5–6,3 м.д.). Во всех спектрах ^1H в растворе ГМФА- D_{18} наблюдаются резонансные сигналы атомов водорода карбоксильных и фенольных групп (табл. 2.5, рис. 2.1).

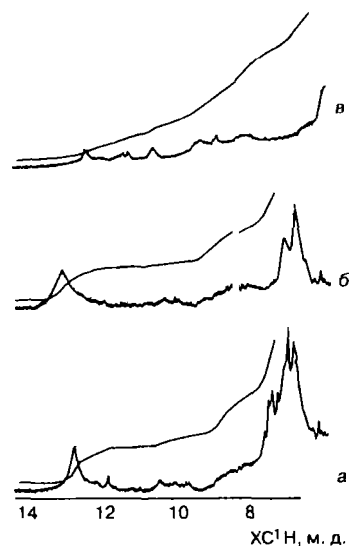


Рис. 2.1. Область спектров ЯМР ^1H групп $\text{OH}_{\text{ар}}$, COH , COOH препаратов ДЛМ (а), ДЛХ (б), ДЛП (в) в растворе ГМФА- D_{18}

В спектрах ЯМР ^{13}C препаратов наблюдаются интенсивные сигналы в области атомов углерода насыщенных алициклических структур с длиной цепи 7 и более атомов углерода. Об этом свидетельствует характерный набор сигналов с ХС ^{13}C 14,06; 19,28; 20,78; 24,12; 28,40–29,0; 30,94 и 33,40 м.д. [293]. Менее интенсивные сигналы, сравнимые по интенсивности с сигналами алифатических структур, можно отнести к атомам углерода олефиновых фрагментов (диапазон 127,41–120,08 м.д.) (рис. 2.2).

Сильно уширенные перекрывающиеся резонансные сигналы в диапазоне 210–185 м.д. относятся к группам C=O кетонов и альдегидов. По интенсивности они сравнимы с интенсивностью сигналов атомов углерода ароматических колец. Имеются сигналы ароматических атомов углерода, связанных с атомом кислорода (64–140 м.д.), наблюдаются сигналы фрагментов $\text{CH}_{\text{ар}}$ в орто-положении к $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (115 м.д., 106–104 м.д.), а также трудноидентифицируемые сигналы с ХС 103,4–102,8 и 97,7–93,7 м.д. Отнести последние к сигналам аномерных атомов С-1 углеводов не позволяет анализ ХС сигналов в диапазоне 75–60 м.д. Остается предположить, что они могут принадлежать атомам С-6 (кольцо Б), С-8 (кольцо А) флавонолов или флавоноидов [294–296]. Анализ диапазона спектра 90–54 м.д. препарата ДЛМ подтверждает вывод авторов работ [286, 287], что сфагновый мох не содержит лигнина: в спектре отсутствуют сигналы с ХС 92,8 и 85–86 м.д., которые должны быть при наличии связей α -О-4 и β -О-4 соответственно.

Несмотря на очень низкую интенсивность сигнала группы OSN_3 в спектре ЯМР ^{13}C препарата ДЛМ количество метоксильных групп в расчете на одно ароматическое кольцо не столь мало, чтобы отрицать принадлежность части препарата ДЛМ к фе-

Таблица 2.5. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах препаратов сфагнового мха, хвоща топяного и папоротника орляка

Группа	q_x			Диапазон ХС ^1H , м.д.; отнесение сигналов
	ДЛМ	ДЛХ	ДЛП	
H_{COOH}	0,0135	0,0057	0,0258	14,0–12,0; OH карбоксильных групп
H_{CONH}	0,0074	0,0014	0,0562	11,0–8,4; H альдегидных и фенольных групп OH в H' , G' , S'
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}}$				
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,0810	0,0120	0,1306	8,4–6,3; H АК
$\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$	0,2065	0,1227	0,4337	6,3–2,9; группы $\text{CH}=\text{CH}$, CHO , CH_2O , CH_3O в α -, β -, γ -положениях к АК, CHO углеводов
$\text{H}_{\text{O-ал}}$				
$\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$	0,6930	0,8584	0,3536	2,9–0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК

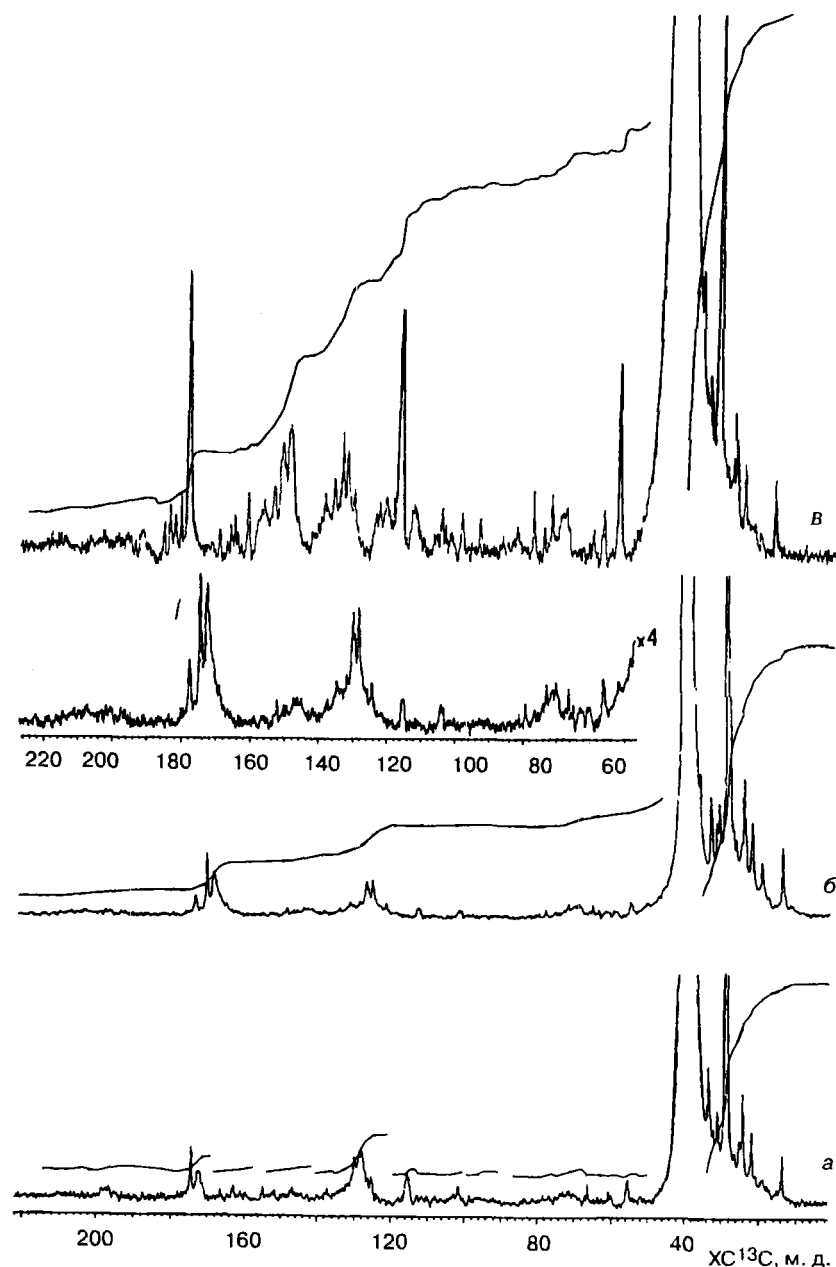


Рис. 2.2. Спектры ЯМР ^{13}C препаратов ДЛМ (а), ДЛХ (б), ДЛП (в)

нолам, являющимся предшественниками лигнинов, либо к лигнинам (табл. 2.6) [110]. Наличие в спектре препарата ДЛМ следующих групп сигналов: 152,4 и 104,1 м.д.; 149–144 м.д. и 115,7, 111,7 м.д. – свидетельствует о наличии S- и G-фрагментов соответственно. На присутствие и-оксифенильных колец указывают резонансные сигналы с $\text{XC } ^{13}\text{C}$ 160–155 м.д., принадлежащие атомам С-4. Спектр ЯМР ^{13}C препарата, выделенного из хвоща топяного, качественно подобен спектру препарата из мха (рис. 2.2).

Количество функциональных групп и структурных фрагментов, приходящееся на одно ароматическое кольцо в препарате ДЛХ, существенно отличается от такового для препарата ДЛМ (см. табл. 2.6): в 1,3 раза меньше количество атомов углерода ароматических колец, связанных с атомом кислорода, из-за более низкого содержания фенольных групп ОН (в 4,7 раза) и групп OCH_3 (в 1,8 раза). Почти в 1,5 раза короче боковая цепь при ароматическом кольце (фрагменты CHO и CH_2O , см. табл. 2.6). В диапазоне спектра 90–83 м.д. так же, как и в спектре ДЛМ, нет резонансных сигналов. Таким обра-

Таблица 2.6. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x), в препаратах сфагнового мха, хвоща топяного и папоротника орляка

Группа	n_x			Диапазон $\text{XC } ^{13}\text{C}$ м.д.; отнесение сигналов
	ДЛМ	ДЛХ	ДЛП	
C=O	1,20	1,15	0,33	220–185; C=O кетонов, альдегидов
COO	3,98	4,41	1,07	185–164; COOH и COOR
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$	2,23	1,69	2,33	164–140; C-4 H,H'; C-3, C-5 S; C-3, C-4 G,G'
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$, $\text{CH}_{\text{ар}}(1)$	1,68	2,94	1,50	140–125; C-1 S,S', G,G'; C-4 S,S'; C-2, C-6 H,H'
CH=CH	5,48	2,38	0,00	156–120; Ar-CH=CH-R
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,23	0,12	0,54	125–117; C-6 G,G'
$\text{CH}_{\text{ар}}(3)$	1,16	0,83	1,30	117–108; C-2, C-5 G,G'; C-3, C-5 H,H'
$\text{CH}_{\text{ар}}(4)$	0,61	0,42	0,34	108–95; C-2, C-6 S,S'; C-5 A,A' ^{a)}
$\text{CHO}(1)$	0,00	0,00	0,14	90–80; C_α в $\alpha\text{-O-4}$; C_β в $\beta\text{-O-4}$
$\text{CHO}(2)$	1,16	0,91	0,58	80–65; C_α в $\beta\text{-O-4}$; C_β в $\alpha\text{-O-4}$
CH_2O	0,94	0,52	0,67	65–58; C_γ в CH_2OR , CH_2OH
CH_3O	0,64	0,37	0,39	57–54; Ar-OCH_3
$\text{C}_{\text{ал}}$	37,91	37,81	6,36	45–5; CH , CH_2 , CH_3 алифатические
f_a	0,10	0,11	0,40	164–95; $f_a = I_{\text{ар}}/I_{\text{обш}}$
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-OH}^{б)}$	0,57	0,12	1,19	

^{a)} См. рис. 2.5.

^{б)} Из спектров ЯМР ^1H .

я одно из неизменных условий, на которое работы [290] при определении основных признаков простых эфирных связей между арилпропаноми звеньями.

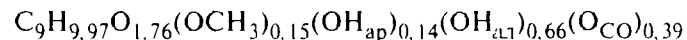
¹³C препарата, выделенного из папоротника орляка, ивные сигналы с ХС 172,2 и 40–10 м.д., однако степени f_a препарата ДЛП (0,4) значительно выше, чем препаратов мха и хвоща (0,10). Характер ХС сигналов в области резонанса атомов углерода ароматических колец свидетельствует о присутствии в препарате G- и S-колец (рис. 2.2, в). Интенсивность сигналов ароматических колец немного превышает интенсивность сигналов групп СНО и СН₂О: на одно ароматическое кольцо приходится всего 1,39 атомов углерода этих групп. Групп ОСН₃ в расчете на одно ароматическое кольцо также немного – 0,39.

Все эти особенности спектров ДЛП указывают на наличие в этом препарате полифенолов, вероятнее всего – биогенетически родственных лигнину флавонолов и флавоноидов [296]. Но несмотря на присутствие в препарате ДЛП большого количества различных примесей как ароматической, так и неароматической природы, можно с уверенностью сказать, что в папоротнике орляке присутствует лигнин. Доказательством этого служат резонансные сигналы в диапазоне спектра ЯМР ¹³C 87,4–83,2 м.д., принадлежащие атомам C_β в связях β-O-4. Всего C_β-атомов в таких связях 0,144/C₆ (см. табл. 2.6). К сожалению, наличие в препарате ДЛП примесей флавонолов затрудняет проведение количественного анализа химической структуры самого лигнина папоротника.

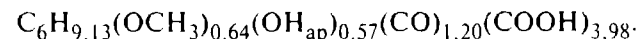
Сопоставление полученных из спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C данных для препаратов, выделенных из мха, хвоща и папоротника, с данными, полученными химическими методами и из УФ- и ИК-спектроскопии для различных препаратов этих же растений [283, 285, 290, 297], привело нас к следующему заключению: несмотря на расхождения в содержаниях функциональных групп в препаратах, все полученные нами образцы по своему составу близки к препаратам Резникова с соавт. Только препарат из папоротника в нашем случае содержит большое количество примесей ароматического характера. И в наших препаратах, и в препаратах, исследованных в работах [283, 285, 290, 297], содержится большое количество карбоксильных групп, которые, как было показано ранее, не связаны с ароматическими кольцами, а являются, по-видимому, фрагментами жирных кислот.

О том, что в препарате, выделенном из сфагнового мха [283], содержится большое количество примесей, как и в нашем, свидетельствуют результаты самих авторов – очень низкое содержание

групп ОСН₃, фенольных групп ОН в расчете как на препарат из мха (см. табл. 2.7), так и на фенолпропановую единицу:

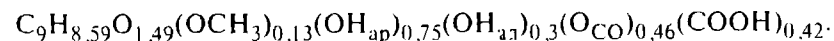


и одновременно очень высокое содержание неидентифицированного кислорода: 1,76 на ФПЕ. Наши данные, приведенные в расчете на одно ароматическое кольцо, показали, что групп ОСН₃ гораздо больше – 0,64/C₆, что в 4 раза выше, чем в работе [283]; в 3–4 раза больше фенольных групп ОН и групп С=О:



Такое соотношение относительного количества групп ОСН₃, ОН, С=О между собой в образцах авторов работы [283] и наших является свидетельством того, что они довольно близки по составу, только расчет на ФПЕ без учета наличия трудноотделимых примесей неароматического характера привел авторов [283] к заниженному количеству функциональных групп и неидентифицированного кислорода в расчете.

Для препарата хвоща авторы [290] привели следующую развернутую эмпирическую формулу:



В отличие от препарата мха здесь указано содержание групп СООН, которое свидетельствует о большом количестве примесей

Таблица 2.7. Элементный состав и содержание функциональных групп в препаратах сфагнового мха, хвоща топяного и папоротника орляка, % (мас.)

Элемент. функциональная группа	Содержание в препарате					
	сфагновый мох		хвощ топяной		папоротник орляк	
	ЯМР	[283]	ЯМР	[285]	ЯМР	[297]
C	65,83	65,18	67,92	60,38	55,94	62,94
H	7,83	6,41	8,79	5,71	6,61	5,97
O ^{a)}	25,34	28,41	20,21	33,31	29,93	31,09
O ^{b)}	22,08	—	22,30	—	27,02	—
N	1,00	—	1,41	0,60	0,64	—
OSCH ₃	1,85	2,74	1,21	2,12	3,80	12,97
OH _{ap}	0,55	1,41	0,21	3,00	6,31	3,77
COOH	4,73	—	2,28	6,97	7,67	1,75
C=O	3,12	6,53	3,43	5,97	2,88	5,91

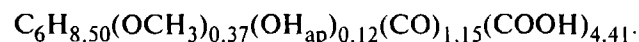
a) Определено "по разности".

b) Определено по данным из спектра ЯМР ¹³C по уравнению

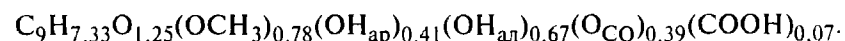
$$O = \frac{(p_{CO} + 2p_{COO} + p_{C_{ap}-O} + p_{CNO} + p_{CH_2O})}{12} [C]16,$$

где p_i – доля атомов углерода кислородсодержащих групп.

нелигнинного характера. Средняя структурная формула для препарата из хвоща, полученная по спектрам ЯМР, выглядит следующим образом:



Развернутая эмпирическая формула для лигнина папоротника орляка [290, 297] содержит незначительные количества групп COOH и существенно больше групп OCH₃ по сравнению с препаратами из мха и хвоща:



Это доказывает довольно высокую чистоту полученного препарата лигнина по сравнению с препаратом ДЛП.

Относительную погрешность определения количества различных фрагментов и функциональных групп по спектрам ЯМР ¹H и ¹³C грубо оценили по соответствию содержания атомов кислорода О, вычисленного на основании данных ЯМР, с результатами элементного анализа. Погрешность всех параметров не превышала 10% (см. табл. 2.7).

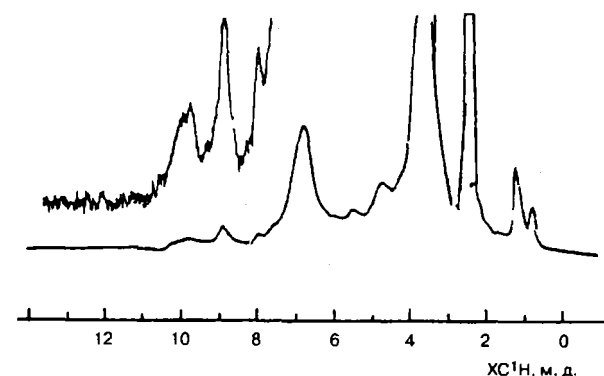
Итак, на основании качественного и количественного анализа спектров ЯМР ¹H и ¹³C препаратов, полученных по методу выделения диоксанлигнинов из растительных материалов, установлено, что мох сфагновый и хвощ топяной не содержат лигнина. Препараты из них представляют собой сложную смесь лигнанов и флавонолов (флавоноидов), биогенетически родственных лигнину, а также жирных кислот. Подтверждено наличие лигнина в папоротнике орляке. Следовательно, лигнин появляется только в ряду птеридофитов. Надеемся, что и в многолетнем споре можно поставить точку.

2.2.2. Травянистые однолетние растения

Строение макромолекулы диоксанлигнина стеблей хлопчатника [298]

Строение и свойства лигнинов травянистых растений, в отличие от лигнинов древесины хвойных и лиственных пород, мало изучены. Данные по образованию, химическому составу и строению лигнинов травянистых растений обобщены в обзоре [299], включающем анализ более 90 источников за 1980–1992 гг. Показано, что травянистые растения содержат от 6 до 28% лигнина. Для ряда макромолекул лигнинов травянистых растений приведены полуэмпирические формулы с указанием содержания фенольных, спиртовых групп OH, карбоксильных и карбонильных групп, для некоторых лигнинов рассчитано количество алкиларильных простых эфирных связей. Характерной особенностью лигнинов травя-

Рис. 2.3. Спектр ЯМР ¹H ДЗС в растворе ГМФА-D₁₈



нистых растений является наличие 5–10% связанных эфирной связью фенолокислот (ФК) – *n*-кумаровой и феруловой [299].

Диоксанлигнин из зрелых стеблей хлопчатника (ДЗС) сорта 108-Ф.1 был исследован традиционными химическими методами, методами ИК- и УФ-спектроскопии; на основании данных элементного состава и функционального анализа лигнинов рассчитаны формулы ФПЕ [300–302]. Для ДЗС определено соотношение гваяцильных и сирингильных звеньев в макромолекуле (1 : 0,5) [302].

На рис. 2.3 приведен спектр ЯМР ¹H диоксанлигнина хлопчатника, зарегистрированный в растворе ГМФА-D₁₈. В спектре лигнина ДЗС наблюдаются две уширенные резонансные линии в диапазонах 10,7–9,3 и 9,3–8,5 м.д., относящиеся к атомам водорода фенольных OH-групп H-, G- и S-звеньев соответственно. В табл. 2.8 дано распределение атомов водорода по функциональным группам и структурным фрагментам лигнина.

Таблица 2.8. Относительное содержание атомов водорода (*q_x*) в структурных фрагментах диоксанлигнина стеблей хлопчатника (ДЗС)

Группа	<i>q_x</i>	Диапазон ХС ¹ Н, м.д.: отнесение сигналов
H _{COOH}	0,004	14,0–12,0; OH карбоксильных групп
H _{CON}	0,006	9,7–9,0; H альдегидных групп
H _{ОН_{ар}} (1)	0,014	12,4–9,3; OH при C-4 G', H'
H _{ОН_{ар}} (2)	0,013	9,3–8,4; OH при C-4 S', G' ^{а)}
H _{ар}	0,229	8,4–6,3; H АК
H _{О-ал}	0,642	6,3–2,9; CH, CHO, CH ₂ O, CH ₃ O в α-, β-, γ-положениях к АК; CHO углеводов
H _{α,β,γ}	0,056	2,9–0,3; CH, CH ₂ , CH ₃ в α-, β-, γ-положениях к АК
H _{ОН_{ал}}	0,052	2,9–0,3; OH алифатические

^{а)} G' – атомы водорода гидроксильных групп при углеводе C-4 при замещенном C-5.

Структурные звенья диоксанлигнина хлопчатника

Резонансные сигналы в диапазонах спектра 154–150 и 150–140 м.д. свидетельствуют о наличии в структуре лигнина звеньев S и G. Это подтверждается количеством групп OCH_3 , приходящихся на одно АК (или C_6) (табл. 2.9). В подспектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2.4, б, в) наблюдаются резонансные сигналы четвертичных ароматических атомов углерода в диапазоне ХС 115–95 м.д. и групп OCH_3 в диапазоне 64–58 м.д. Эти резонансные сигналы могут принадлежать атомам С-1, С-3 структур, по типу замещения ароматического кольца подобных структурам А, А', атому С-7 структуры А'' (рис. 2.5) [126].

Группы $\text{OCH}_3(2)$ с ХС 60–62 м.д., количество которых приведено в табл. 2.9, наблюдались и ранее при регистрации подспектров препаратов лигнина различных пород древесины методом ЯМР ^{13}C

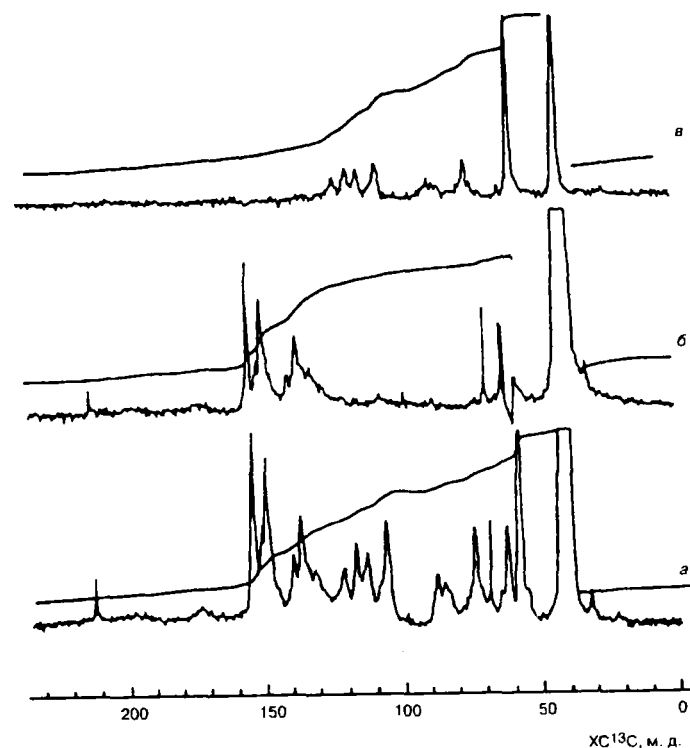
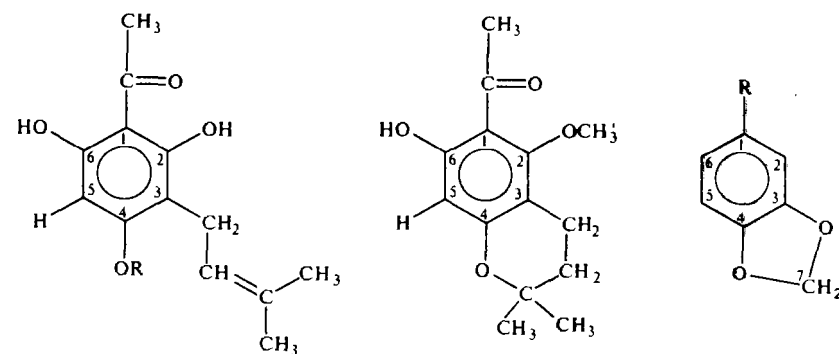


Рис. 2.4. Спектр ЯМР ^{13}C (а), подспектр вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода ДЗС хлопчатника в растворе DMSO-D_6



Структура	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	С-7
А	99,8	160,6	104,4	163,4	95,0	160,1	—
А'	109,4	162,4	113,2	164,0	100,4	161,4	—
А''	127,3	109,5	147,6	146,6	108,1	122,2	101,9

Рис. 2.5. ХС ^{13}C структурных фрагментов А, А' и А''

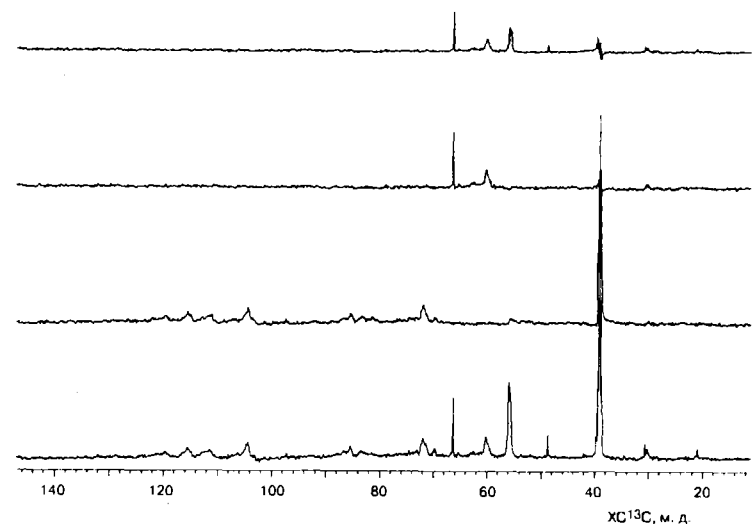


Рис. 2.6. Общий спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры CH (б), CH_2 (в), CH_3 (г) ДЗС хлопчатника, полученные по методике DEPT

[132]. Однако их присутствие в спектре не обсуждалось ввиду малой интенсивности.

Использование последовательности DEPT (рис. 2.6) убедительно доказало отсутствие структур А'' в макромолекуле ДЗС хлопчатника.

Наличие подобных сигналов в спектре может быть объяснено и присутствием в макромолекуле лигнина структур, близких по строению к антоцианинам и флавоноидам [294–297]. Известно, что в экстрактивных веществах растений присутствуют флавоноиды [110]. Поэтому уместен вопрос: не являются ли выявленные структуры А, А' в лигнине хлопчатника химически сорбированными полифенольными веществами? Мы считаем, что эти структуры

Таблица 2.9. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в лигнине хлопчатника

Группа	n_x	Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; отнесение сигналов
C=O	0,106	220–185; C=O кетонов
CON	0,082	210–185; C=O альдегидов
COOH	0,052	185–164; COOH (из спектров ЯМР ^1H)
COOR	0,365	185–164; COO сложноэфирные
CH=CH	0,000	156–120; Ar-CH=CH-R
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}(1)$	0,295	164–156; C-4 H,H'; C-2, C-6 A,A'
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}(2)$	0,823	156–151; C-3, C-5 S; C-3, C-5 G ^{a)}
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}(3)$	0,359	151–148; C-4 G
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}(4)$	0,878	148–140; C-3, C-4 G,G'
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}(5)$	0,450	134–138; C-4 S,S' (из спектров ЯМР ^1H)
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}(1)$	0,281	140–123; C-1 S,S'; C-1 G,G'
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}(2)$	0,200	123–118; C-1 H,H'
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}(3)$	0,284	115–95; C-1, C-3 A,A'
$\text{CH}_{\text{ар}}(1)$	0,021	132–125; C-2, C-6 H,H'
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,240	125–117; C-1 H,H'; C-6 G,G'
$\text{CH}_{\text{ар}}(3)$	0,200	117–114; C-5, C-2 G,G'; C-3, C-5 H,H'
$\text{CH}_{\text{ар}}(4)$	0,281	114–108; C-2 G,G'
$\text{CH}_{\text{ар}}(5)$	0,100	108–105; C-2, C-6 S,S' при ($\alpha\text{-C=O}$)
$\text{CH}_{\text{ар}}(6)$	0,247	105–102; C-2, C-6 S,S'
$\text{CHO}_{\text{ал}}(1)$	0,572	90–78; $\text{C}_{\alpha,\beta}$ при $\beta\text{-O-4}$, $\alpha\text{-O-4}$
$\text{CHO}_{\text{ал}}(2)$	0,746	90–64; C_{α} при $\beta\text{-O-4}$; $\text{C}_{\alpha,\beta}\text{-OH}$
$\text{CH}_2\text{O}_{\text{ал}}$	1,082	76–59; C_{γ} в $\text{CH}_2\text{-O-R}$
$\text{CH}_3\text{O}(2)$	0,086	64–58; Ar-OCH ₃ структуры А
$\text{CH}_3\text{O}(1)$	1,305	59–54; Ar-OCH ₃
$\text{CH}_{\beta-\beta}$	0,125	54–52; C_{β} при $\beta\text{-}\beta$ (по диапазону 76–70 м.д. подспектра C+CH ₂)
$\text{CH}_{\beta-5}$	0,038	54–50; C_{β} при $\beta\text{-5}$
$\text{C}_{\text{ал}}$	0,312	45–5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
f_a	0,560	164–102

^{a)} Кольцо G замещено у C-5.

не сорбированы, а встроены в макромолекулу лигнина, возможно в результате вторичных реакций, протекающих в процессе его выделения. Мы делаем этот вывод на основании того, что, во-первых, диоксанлигнины набухали и растворялись в таком эффективном растворителе, как ДМСО, в течение 12 ч; во-вторых, в спектрах ЯМР ^{13}C лигнинов мы наблюдали только уширенные резонансные сигналы, присущие высокомолекулярным соединениям, хотя обычно, если в препарате лигнина имеются даже в небольших количествах низкомолекулярные соединения, они дают узкие резонансные линии. Такие флавоноиды, как проантоцианидины, могут иметь высокую молекулярную массу, но эти флавоноиды не метоксилированы, все остальные – низкомолекулярные соединения [110, 294–296]. С другой стороны, образование лигнина – фенольного по своей природе полимера – нельзя рассматривать обособленно от биосинтеза многочисленных фенольных соединений (антоцианов, проантоцианидинов, алкалоидов и др.). Возможно, некоторые химически родственные соединения включены в процессы биосинтеза лигнина.

Количество основных структурных звеньев приведено в табл. 2.10. Соотношение звеньев S : G : H : A : A' в лигнине ДЗС следующее: 1 : 0,93 : 0,02 : 0,19 : 0,13; оно существенно отличается от результатов расчетов, произведенных в работе [302], где показано, что фрагментов S в макромолекуле лигнина хлопчатника в 2 раза меньше, чем фрагментов G.

Связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$. Для диоксанлигнина хлопчатника характерна очень высокая степень конденсированности: на каждое ароматическое кольцо кроме связи $\text{C}_1\text{-C}_{\alpha}$ приходится еще одна связь $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$. Количество незамещенных атомов углерода ароматических колец ($n_{\text{CH}_{\text{ар}}}$) незначительно превышает единицу (см. табл. 2.9, 2.10).

Боковые цепи и функциональные группы. Длина боковых цепей ДЗС хлопчатника не превышает трех атомов углерода, они слабоокислены, о чем свидетельствует небольшое число атомов углерода в группах C=O, CON, COOH. В сумме их количество составляет 0,238/ C_6 . Из каждых трех атомов боковых цепей 1,4 атома углерода связаны с OH-группой. Резонансных сигналов олефиновых фрагментов и сигналов, относящихся к *n*-кумаровым фрагментам, соединенным сложноэфирной связью с макромолекулой лигнина, в спектре ДЗС хлопчатника не обнаружено (ХС ^{13}C сложного эфира *n*-кумаровой кислоты: 160,2 м.д. – C-4; 131,75 м.д. – C-1; 166,8 м.д. – C_{β} и 144,6 м.д. – C_{α} [129]).

Обращает на себя внимание наличие большого количества сложноэфирных связей в макромолекуле лигнина хлопчатника. Вопрос о наличии сложноэфирных групп в макромолекулах лигни-

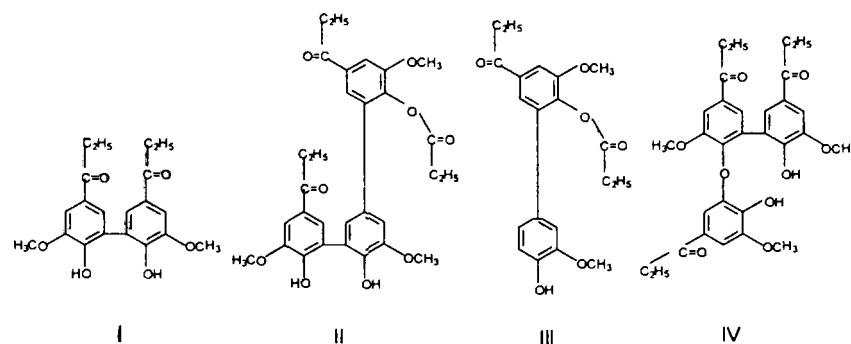


Рис. 2.7. Продукты ферментативного дегидрирования фенолов — предшественников лигнина [305, 306] (I—IV см. в тексте)

нов до сих пор остается открытым, хотя некоторые исследователи неоднократно указывали на их присутствие в лигнинах [303, 304]. Возможно, анализ процессов биосинтеза лигнинов в растениях позволит внести некоторую ясность в представление о путях образования сложноэфирных связей. Путь биосинтеза лигнина через шикимовую кислоту с образованием мономерных предшественников лигнина — *п*-кумаровой, феруловой, синаповой кислот и с последующими стадиями энзиматического восстановления этих кислот до соответствующих замещенных спиртов и дегидрогенизационной полимеризации не объясняет наличия сложноэфирных связей между мономерными фрагментами лигнина, хотя и не исключает их образования. Работы по ферментативному дегидрированию ряда фенолов, биогенетически родственных лигнину, но не имеющих C=C-сопряженных с ароматическим кольцом связей в боковой цепи, например пропионгваякона, показали, что в результате воздействия пероксидазы и пероксида водорода образуются дегидродипропионгваякон (I), трифенильное производное, обладающее *орто*-, *пара*-типом связи и пропионатной сложноэфирной группой (II), димерный сложный эфир (III) и тример, содержащий как *орто*-, *орто*-бифенильную связь, так и *орто*-дифенилэфирную связь (IV) [305, 306] (рис. 2.7).

Образование сложных эфиров путем переноса боковой цепи показано авторами также на продуктах дегидрирования ванилина, ацетогваякола и этилванилата, на основании чего был сделан вывод о том, что указанная реакция, по-видимому, имеет общий характер. Полученные авторами результаты позволили высказать предположение о наличии в лигнинах *орто*-, *пара*-ориентированных бифенильных простых эфирных связей между мономерными

звеньями, а также о том, что сложные эфиры алифатических кислот являются структурами, присущими макромолекуле лигнина.

Арилалкильные, ариларильные простые эфирные связи. Количество атомов углерода, участвующих в связях β -O-4, α -O-4, $C_{ар}$ -O- $C_{ар}$ и $C_{ар}$ -O-C(O)-R, можно рассчитать, вычитая из $\sum N_{C_{ар}-O}$ количество метоксильных (N_{OMe}) и фенольных ($N_{C_{ар}-OH}$) групп. При этом получаем $N_{C_{ар}-O-C_{ар, ал}}$ [по уравнению (1.76)]:

$$N_{C_{ар}-O-C_{ар, ал}} = N_{\sum C_{ар}-O} - N_{OMe} - N_{C_{ар}-OH}$$

Количество связей $C_{ар}$ -O- $C_{ар}$ вычисляем, исходя из $\sum N_{C_{ар}-O}$ и известного количества фрагментов S, G, H, A и A':

$$N_{C_{ар}-O-C_{ар}} = [\sum N_{C_{ар}-O} - 3S - 2G - 3(A + A')]/2 \quad (2.3)$$

Количество связей β -O-4, α -O-4 в случае ДЗС хлопчатника можно определить по числу атомов углерода в диапазоне спектра 90–78 м.д., которое составляет $0,572/C_6$ (см. табл. 2.9). Следовательно, количество связей $C_{ар}$ -O-C(O)-R в макромолекуле лигнина хлопчатника составляет

$$N_{C_{ар}-O-C(O)-R} = N_{C_{ар}-O-C_{ар, ал}} - N_{C_{ар}-O-C_{ар}} - N_{\beta-O-4, \alpha-O-4} \quad (2.4)$$

Зная количество всех функциональных групп и связей в макромолекуле ДЗС хлопчатника, имеющуюся информацию можно представить в виде средней структурной формулы (ССФ) и сопоставить ее с таковой, рассчитанной для этого лигнина исходя из данных химического анализа и элементного состава (ХМА):

$$\text{ССФ: } C_6H_{7,38}(OCH_3)_{1,39}(OH_{ар})_{0,37}(OH_{ал})_{1,41}(CON)_{0,08}(CO)_{0,11}(COO)_{0,37}(COOH)_{0,05}(O_{ар, ал})_{0,57}$$

$$\text{ХМА[302]: } C_9H_{8,02}O_{0,96}(OCH_3)_{1,33}(OH_{ар})_{0,42}(OH_{ал})_{0,85}(OCO)_{0,22}(O_{ар, ал})_{0,58}$$

Большое количество неидентифицированных химическими методами атомов кислорода в диоксанлигнинах хлопчатника принадлежит сложноэфирным фрагментам, а в сумме с недооцененным количеством групп $OH_{ал}$ оно близко количеству неидентифицированных атомов кислорода диоксанлигнина хлопчатника, равному 0,96.

Данные, приведенные в табл. 2.11, показывают, что результаты химического и ЯМР-анализа ДЗС хлопчатника неплохо согласуются.

Таблица 2.10. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в препаратах диоксанлигнина хлопчатника

Звенья, фрагменты	N_x	Звенья, фрагменты	N_x	Звенья, фрагменты	N_x
S + S'	44,6	C _{ар} -O	281,0	C _{ар} -O-C _{ал}	57,2
G + G'	41,3	C _{ар} -C	232,3	C _{ар} -O-C(O)-R	28,3
H + H'	1-2	CH _{ар}	109,2	C _{бок.цепей}	289,2
A	5,6	C _{ал} -O-C _{ал}	12,5	OH _{ал}	140,8
A'	8,6	C _{ар} -O-C _{ар}	9,6	OH _{ар}	37,0

Таблица 2.11. Содержание функциональных групп в препарате диоксанлигнина хлопчатника, %(мас.)

Группы	C, %(мас.)		Группы	C, %(мас.)	
	ЯМР-анализ	химический анализ[302]		ЯМР-анализ	химический анализ[302]
C=O	1,4	2,92	OH _{ар}	3,4	3,38
COH	1,1	2,92	OH _{ал}	4,4	7,64
COOH	1,1	1,27	OCH ₃	20,1	19,25
COOR	7,5	—			

Строение макромолекулы диоксанлигнина пшеницы

Считается, что по содержанию групп OCH₃ лигнины семейства злаковых ближе к лигнинам хвойных, а лигнины семейств мальвовых, лилейных и молочайных – к лигнинам лиственных пород древесины [299].

Ранее [307] для лигнина соломы пшеницы методами щелочного гидролиза и ацидолиза с последующим метилированием низкомолекулярных продуктов показано, что *п*-кумаровая кислота на 90% связана в макромолекуле лигнина посредством сложноэфирной связи, а феруловая кислота – посредством простой α -эфирной связи. На наличие сложноэфирных связей между фенолокислотами в макромолекулах лигнинов травянистых растений указывалось неоднократно [299, 308]. Количественные данные по содержанию пинорезинольных, фенилкумарановых структур, связей C=C, арилалкильных, ариларильных связей C-C в этих лигнинах отсутствуют. Соотношение структурных единиц в лигнинах травянистых растений [299] даже для одного вида семейства существенно различается: например, для лигнина пшеничной соломы, если количество гваяцильных фрагментов принять за 1, то количество *п*-окси фенильных изменяется в пределах 0,1–0,2, а сирингильных – 0,7–1,3.

В табл. 2.12 и 2.13 приведены данные о распределении атомов водорода по структурным фрагментам макромолекулы диоксан-

Таблица 2.12. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах ДЛСП^{а)}

Группа	q_x	Диапазон ХС ¹ H, м.д.; отнесение сигналов
H _{COOH}	0,0024	14,0–12,0; OH карбоксильных групп
H _{COH}	0,0016	9,7–9,0; H альдегидных групп
H _{OH_{ар}} (1)	0,0147	12,4–9,3; OH при C-4 G', H', C-6 A, A'
H _{OH_{ар}} (2)	0,0051	9,3–8,4; OH при C-4 S', G' при C-5, β -5 связях; OH при C-2 A
H _{ар}	0,0840	8,4–6,3; H АК
H _{O-ал}	0,3852	6,3–2,9; группы CH=CH, CHO, CH ₂ O, CH ₃ O в α -, β -, γ -положениях к АК; CHO углеводов
H α,β,γ	0,5066	2,9–0,3; группы CH, CH ₂ , CH ₃ в α -, β -, γ -положениях к АК

^{а)} ДЛСП выделяли из зрелых стеблей по методу Пеппера. Элементный состав ДЛСП, %: C – 55,32; H – 6,77; зола – 4,06.

Таблица 2.13. Количество основных групп, приходящихся на одно АК (n_x) в препарате ДЛСП

Группа	n_x	Диапазон ХС ¹³ C, м.д.; отнесение сигналов
C=O	0,065	220–190; C=O кетонов
COH	0,036	210–185; C=O альдегидов
COOH	0,049	185–164; COO карбоновых кислот
COOR	0,557	185–164; COO в сложноэфирных связях
CH=CH	0,769	156–120; Ar-CH=CH-R
C _{ар} -O(1)	0,459	164–156; C-4 H, H'; C-2, C-4, C-6 A, A'
C _{ар} -O(2)	0,763	156–150; C-3, C-5 S; C-4 G, G', G'(α -CO); C-3, C-5 G ^{а)}
C _{ар} -O(3)	0,820	150–140; C-3, C-4 G, G', C-3, C-5 S'
C _{ар} -O(4)	0,473	134–138; C-4 S, S'
C _{ар} -C(1)	1,005	140–123; C-1 S, S'; C-1 G, G'
C _{ар} -C(2)	0,343	123–119; C-1 H, H'
C _{ар} -C(3)	0,056	119–114; C-1, C-3 A
C _{ар} -C(4)	0,112	114–95; C-1, C-3 A'
CH _{ар} (1)	0,267	132–125; C-2, C-6 H, H'
CH _{ар} (2)	0,364	125–117; C-6 G, G'
CH _{ар} (3)	0,293	117–114; C-5 G, G'; C-3 G-5 H, H'
CH _{ар} (4)	0,341	114–108; C-2 G, G'
CH _{ар} (5)	0,181	108–105; C-2, C-6 S, S' (при α -C=O)
CH _{ар} (6)	0,494	105–102; C-2, C-6 S, S'
CH _{ар} (7)	0,029	105–95; C-5 A, A'
CHO _{ал} (1)	0,606	90–78; C α,β при β -O-4, α -O-4
CHO _{ал} (2)	0,606	80–65; C α,β -OH
CH ₂ O _{ал}	1,227	74–64; C γ в CH ₂ -O-R, CH ₂ OH
CH ₃ O(2)	0,055	64–58; Ar-OCH ₃ структуры A
CH ₃ O(1)	1,379	56–54; Ar-OCH ₃
CH β,β	0,168	54–52; C β при β - β
CH β,γ	0,130	54–50; C β при β -5
C _{ал}	2,045	45–5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
f_a	0,438	164–102; $f_a = I_{ар}/I_{общ}$

^{а)} Кольцо G замещено у C-5.

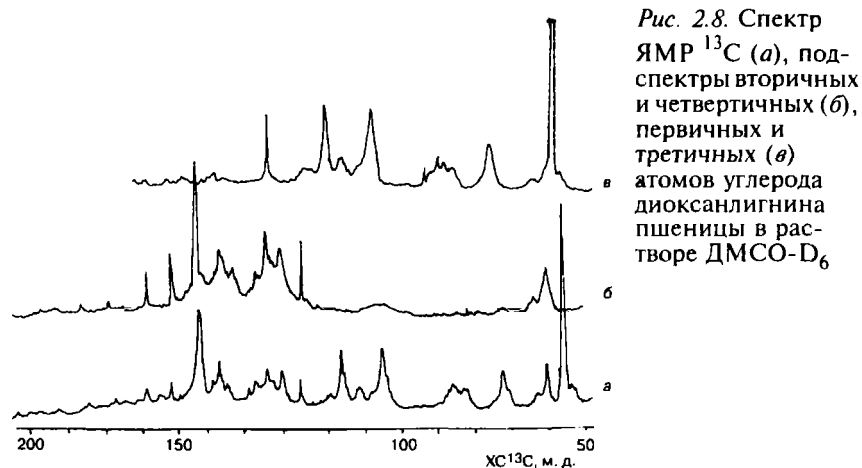


Рис. 2.8. Спектр ЯМР ^{13}C (а), подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода диоксанлигнина пшеницы в растворе DMSO-D_6

лигнина зрелых стеблей пшеницы (ДЛСП) и количестве структурных фрагментов в расчете на одно ароматическое кольцо, полученные из спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C соответственно [309].

В работе [299] указывается, что в лигнинах семейства злаковых и мальвовых (например, пшеницы и хлопчатника) преобладают гваяцильные единицы. Однако, как было показано выше, определение соотношения звеньев $\text{H} : \text{G} : \text{S}$ в лигнине хлопчатника химическими методами, т. е. только на основании количества OCH_3 -групп, является ошибочным из-за недооценки вклада других структурных звеньев, которые по типу замещения ароматического кольца близки к структурам флавоноидов, обозначенных в табл. 2.9, 2.10, 2.13 как A , A' . Эти структурные элементы не являются химически сорбированными, а встроены в макромолекулу лигнина ДЗС и в сумме составляют 15 структур на 100 ароматических колец. Нельзя отрицать, что эти соединения могли образовывать химические связи в процессе выделения лигнина, однако они присутствуют в макромолекуле, и этот факт нужно учитывать при количественном анализе. На основе спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что в диоксанлигнине из стеблей хлопчатника содержится примерно одинаковое количество звеньев S и G .

Качественный анализ спектров и подспектров ЯМР ^{13}C диоксанлигнина из соломы пшеницы подтвердил данные работы [307] о наличии n -оксифенильных звеньев, присутствующих в виде n -кумаровых фрагментов, соединенных сложноэфирной связью с макромолекулой лигнина. На это указывают следующие резонансные сигналы одинаковой интенсивности: 160,2 м.д. – C-4 ; 131,75 м.д. – C-1 ; 166,8 м.д. – C_β и 144,6 м.д. – C_α (см. табл. 2.13 и рис. 2.8).

Количество n -кумаровых фрагментов составляет 13/100 C_6 . Наличие большого количества таких звеньев в лигнине пшеницы и их отсутствие в лигнине хлопчатника можно объяснить присутствием в злаковых фермента – тирозин-амилазы, дезаминирующей тирозин до n -кумаровой кислоты. Он был обнаружен в семи видах трав, но лишь злаковые содержат наибольшие концентрации этого фермента [268, 269]. Резонансные сигналы в диапазоне 114–95 м.д. подспектра вторичных и четвертичных атомов углерода и резонансные сигналы слабой интенсивности в диапазоне 64–58 м.д. подспектра первичных и третичных атомов углерода (см. табл. 2.13) свидетельствуют о присутствии в макромолекуле ДЛСП структур, близких по типу замещения ароматического кольца к структурам A и A' .

Количественный анализ спектров и подспектров ЯМР ^{13}C (см. табл. 2.13, 2.14) показал, что n -оксифенильных звеньев в ДЛСП приблизительно в 10 раз больше, чем в ДЗС хлопчатника, а структур типа A и A' – почти в 2,3 раза меньше.

Количество гваяцильных звеньев в ДЛСП составляет 34/100 C_6 (см. табл. 2.14). Это ниже, чем в ДЗС хлопчатника, на 7 звеньев. Звеньев, представляющих собой фрагмент феруловой кислоты, не обнаружено: в спектре ЯМР ^{13}C отсутствует характерный сигнал атома C-6 феруловой кислоты с $\text{ХС } ^{13}\text{C}$ 122,7–122,6 м.д. [129]. Количество синрингильных звеньев в ДЛСП сравнимо с их количеством в ДЗС хлопчатника. Соотношение звеньев в ДЛСП (содержание G -звеньев принимаем, как обычно, за единицу) $\text{H} : \text{G} : \text{S} : (\text{A} + \text{A}') = 0,38 : 1,00 : 1,28 : 0,21$. В работе [299] для него указаны соотношения $\text{H} : \text{G} : \text{S} = 0,17 : 1,00 : 1,30$; $0,21 : 1,00 : 0,72$; $0,10 : 1,00 : 0,93$.

В других растениях семейства злаковых соотношения $\text{H} : \text{G} : \text{S}$ составляют: 0,33 : 1,00 : 0,89 (рисовая солома); 0,23 : 1,00 : 0,27 (стебли тростника), т. е. практически везде указывается на то, что $\text{S} < \text{G}$ [299].

Функциональные группы. Табл. 2.13 и 2.15 содержат сведения о количестве фрагментов, приходящемся на одно ароматическое кольцо

Таблица 2.14. Количество звеньев, фрагментов и связей (N_x) в препарате ДЛСП, приходящееся на 100 ароматических колец

Фрагменты и связи	N_x	Фрагменты и связи	N_x	Фрагменты и связи	N_x
$\text{S} + \text{S}'$	47	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	52	$\gamma\text{-C}_{\text{ал}}-\text{OH}$	74
$\text{G} + \text{G}'$	34	$\text{CH}_{\text{ар}}$	197	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	68
$\text{H} + \text{H}'$	13	$\text{C}_{\text{бок. цепей}}$	626	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$	4
$\text{A} + \text{A}'$	6–8	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{OH}$	40	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ал}}$	60
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	252	$\text{C}_{\text{ал}}-\text{OH}$	114	$\text{C}_{\text{бок. цепей (без C}_{\text{ал}})}$	394

цо, и функциональных групп в % (мас.) соответственно. В макромолекуле ДЛСП имеется незначительное количество кетонных, альдегидных и карбоксильных групп по сравнению с лигнинами других растений семейства злаковых, которые содержат от 0,20 до 0,33 групп $C=O$ на одну ФПЕ [299], что в 2–3 раза выше, чем в ДЛСП. Количество групп $\alpha-C=O$ при S-кольцах $\approx 9/100C_6$, если принять допущение, что все S-кольца с группами $\alpha-C=O$ не замещены по положению C-2, C-6. Количество $\alpha-C=O$ при H- и G-кольцах корректно оценить не удалось.

Количество сложноэфирных групп очень велико (см. табл. 2.13), превышает в 1,5 раза их содержание в ДЗС хлопчатника. Анализ данных работы [299], в которой приведены полуэмпирические развернутые формулы для ряда травянистых растений, в том числе и для семейства злаковых, показывает, что во всех формулах остается “лишний” неидентифицированный кислород в количестве от 0,6 до 2,0 атомов на ФПЕ (в семействе злаковых – от 1,12 до 1,53). Наш расчет показывает, что в макромолекуле ДЛСП содержится 1,084 атома кислорода (на одно ароматическое кольцо), входящего в состав трудно идентифицируемой химическими методами сложноэфирной группы.

Количество фенольных групп OH в 2 раза превышает их количество, найденное аминолизом [307]. Соотношение ONH_3/C_6 в препарате ДЛСП составляет 1,25 ($ONH_3/ФПЕ = 1,11$ [299]). Однако исходя из рассчитанного количества звеньев G, S, A' выясняется, что девять групп ONH_3 в препарате не связаны с ароматическими кольцами. Наличие резонансного сигнала с ХС 166,8 м.д. позволило сделать вывод о том, что в препарате ДЛСП имеется фрагмент $R-COONH_3$, где $R = Alk$ [293]. Не исключено, что этот фрагмент химически связан с макромолекулой лигнина, на что указывает ширина спектральных линий.

Связи. В ДЛСП на 100 ароматических колец приходится 52 связи $C_{ар}-C$ (см. табл. 2.14). Если сравнить с макромолекулой ДЗС хлопчатника, то это низкоконденсированный лигнин, поскольку в макромолекуле лигнина из зрелых стеблей хлопчатника количество связей $C_{ар}-C$ составляет 111/100 C_6 . Если принять допущение,

что в каждом замещенном ароматическом кольце только один заместитель, то незамещенных звеньев H, G, S, A, A' должно быть 48,4/100 C_6 . В работе [307] показано, что неконденсированных единиц в лигнине пшеничной соломы 43%, что хорошо согласуется с нашими результатами. Если принять это же допущение и рассчитать количество незамещенных S-колец исходя из количества оставшихся фрагментов $CH_{ар}$, имеющих сигналы в диапазоне спектра ЯМР ^{13}C 106–104 м.д., то число неконденсированных S-колец будет составлять 32,8/100 C_6 , а G + H (в сумме – оценка по диапазону 117–116 и 116–114 м.д.) – 15,5/100 C_6 . Это в общей сложности составляет 48,3/100 C_6 .

Далее, если принять все 48,3 кольца за 100%, то содержание неконденсированных S-колец составит 67,9%, а G + H – 32,1 % что противоречит данным работы [307], полученным для лигнина соломы пшеницы методами щелочного нитробензольного окисления и тиацидолиза, где показано, что неконденсированных звеньев G и H больше, чем звеньев S [$S_{неконд} = 43,2\%$, $(G + H)_{неконд} = 57,3\%$, причем $H_{неконд} = 7\%$]. Если даже допустить, что все кольца H конденсированы, то $G_{неконд} = 28,5\%$, и это все равно ниже, чем в работе [308]. Степень замещения положений C-2 и C-6 в звеньях S составляет 30,2%, положений C-2 в звеньях G – 2,5%, а положений C-5 в звеньях G и C-3, C-5 в звеньях H – 52,5%.

Количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании простых алкиларильных и ариларильных эфирных связей $\alpha-O-4$, $\beta-O-4$, $4-O-5$ и иных $C_{ар}-O-C$, в ДЛСП составляет 0,684/ C_6 (см. табл. 2.14). В работе [299] для семян злаковых количество этих связей химическими методами оценено как 0,5–0,6 на ФПЕ, для семян мальвовых – 0,37–0,72 на ФПЕ.

Боковые цепи. Длина боковых цепей в ДЛСП вместе с насыщенными алкильными цепями (ХС 40–10 м.д.) составляет 6,26/ C_6 , т. е. без учета насыщенных алкильных фрагментов – 3,94/ C_6 . Отличительной особенностью строения боковых цепей ДЛСП является наличие большого количества олефиновых фрагментов и сложноэфирных связей (0,384/ C_6 и 0,557/ C_6 соответственно) в отличие от стеблей хлопчатника, в котором олефиновые фрагменты отсутствуют. Количество фрагментов CHO ($C_{\alpha,\beta}$ -атомы) и C_7H_2O невелико и в сумме составляет 2,37/ C_6 , что сравнимо с их количеством в ДЛА из зрелых стеблей хлопчатника.

Количество пинорезинольных структур в ДЛСП – около 8/100 C_6 , фенилкумарановых – около 12/100 C_6 . В ДЗС хлопчатника фенилкумарановых структур в 3 раза меньше.

Таблица 2.15. Содержание основных функциональных групп в препарате ДЛСП

Функциональные группы	Содержание, % (мас.)	Функциональные группы	Содержание, % (мас.)	Функциональные группы	Содержание, % (мас.)
$C=O$	0,63	COO	7,95	$OH_{ар}$	2,27
$CONH$	0,34	$CH_3O(1)$	14,39	$OH_{ал}$	7,72
$COOH$	0,71	$CH_3O(2)$	0,55		

Количество спиртовых групп OH составляет 0,740 (CH₂OH) и 0,606 (CHON) на одно ароматическое кольцо (в сумме 1,35/C₆). Это немного ниже, чем в ДЗС хлопчатника (1,41/C₆), и не противоречит данным химического анализа для некоторых видов растений семейства злаковых: 0,89 в лигнине лузги риса; 1,21 в лигнине стеблей тростника; 1,12 в лигнине соломы риса [299].

Качественное и количественное сравнение спектров ЯМР ¹H и ¹³C диоксанлигнинов соломы пшеницы и зрелых стеблей хлопчатника показало, что макромолекулы состоят из звеньев H, G, S и A, A', причем звенья S преобладают в макромолекулах лигнинов и семейства мальвовых, и семейства злаковых. Соотношения звеньев G, S в этих лигнинах близки. Следовательно, вывод о том, что лигнины семейства злаковых ближе к лигнинам хвойных, а лигнины семейства мальвовых – к лиственным [299], ошибочен. H-звенья присутствуют в ДЛСП в виде *n*-кумаровых фрагментов, связанных с макромолекулой лигнина сложноэфирной связью (0,13/C₆). В макромолекуле ДЗС хлопчатника *n*-кумаровые фрагменты отсутствуют. Звенья связаны между собой алкиларильными и ариларильными простыми эфирными связями (0,60/C₆), а также связями C_{ар}-C (0,52/C₆). В ДЛСП количество связей C_{ар}-C в 2,3 раза ниже, чем в диоксанлигнине семейства мальвовых. В макромолекуле ДЛСП содержится 68% неконденсированных S-звеньев и 32% неконденсированных звеньев G и H (в сумме). Для ДЛСП характерно небольшое количество групп C=O, CON, COON. Оба лигнина содержат в своей структуре значительное количество сложноэфирных связей, для ДЗС хлопчатника установлено наличие связей C_{ар}-O-CO-R.

Основной отличительной особенностью лигнина соломы пшеницы является наличие в боковых цепях большого количества олефиновых фрагментов (0,75/C₆), т. е. каждая третья ФПЕ содержит C=C-связь.

2.2.3. Лигнины хвойных и лиственных пород древесины

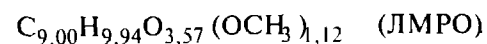
Известно, что лигнины хвойных (голосемянных), лиственных пород (двудольных покрытосемянных) и травянистых растений (однодольных покрытосемянных) различаются относительным содержанием G-, S- и H-единиц. Поскольку подразделение лигнинов на лигнины хвойных, лиственных пород древесины и лигнины травянистых растений не удовлетворяло результатам, накопленным при различных исследованиях лигнинов, была предложена иная система классификации, в которой все лигнины подразделяются на три группы: гваяцильные лигнины (G-лигнины), гваяцил-сирин-

гильные (GS-лигнины) и лигнины однодольных растений (GSH-лигнины) [110].

Лигнины голосемянных представляют собой типичные G-лигнины, содержащие лишь незначительные количества сирингильных и *n*-оксифенильных единиц. В литературе имеется крайне ограниченная информация о соотношении G : S : H для лигнинов хвойных пород. Например, для лигнина ели (*Picea abies*) соотношение G : S : H = 94 : 1 : 5, для лигнина сосны (*Pinus taeda*) G : S : H = 86 : 2 : 13. У лиственного лигнина изменчивость состава больше, чем у хвойного. Доля звеньев S варьирует от 20 до 60%. Однако достаточно надежно отношение звеньев определено лишь для лигнина бука (*Fagus sylvatica*) — G : S : H = 56 : 40 : 4 [110].

За последнее десятилетие благодаря усовершенствованию техники анализа существенно увеличился объем информации о содержании различных типов связей между структурными единицами макромолекулы лигнина и функциональных групп. Однако, несмотря на очевидные успехи, наиболее полно изучены в плане содержания основных структурообразующих звеньев, связей и функциональных групп лигнины ели и бука [109, 125]. Поскольку количественная спектроскопия ЯМР способна дать такую информацию с высокой точностью, проведено исследование структуры лигнинов механического размола (или лигнинов молотой древесины), выделенных из древесины ели (*Picea abovata*) (ЛМРЕ), лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) (ЛМРЛ), диоксанлигнина сосны (*Pinus silvestris*) (ДЛС), ЛМР осины (*Populus tremula*) (ЛМРО) и диоксанлигнина березы (*Betula verrucosa*) (ДЛБ). Лигнин ели выбран с целью сопоставления результатов, полученных методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C с многочисленными количественными структурными характеристиками для лигнина ели, имеющимися в литературе. Подобный тщательный сравнительный анализ проведен и для остальных лигнинов.

Эмпирические формулы фенилпропановых структурных единиц лигнинов механического размола, рассчитанные по соотношениям, приведенным в работе [247], с использованием данных элементного анализа и содержания метоксильных групп (взяты из данных ЯМР ¹³C), не противостоят литературным данным [108, 311]:



Относительное распределение атомов водорода в спектрах ЯМР ¹H диоксанлигнинов как хвойной, так и лиственной породы незначительно отличается от распределения водорода в спектрах

ЛМР: сохраняется закономерная тенденция уменьшения содержания доли атомов $H_{ар}$ и увеличения доли атомов $H_{O-ал}$ в лигнинах лиственных пород по сравнению с хвойными. Единственное, что обращает на себя внимание, — это отсутствие атомов водорода групп $COOH$ в ДЛС (табл. 2.16).

Спектры ЯМР ^{13}C лигнинов ЛМРЕ, ЛМРЛ, ЛМРО приведены на рис. 2.9. Количество атомов углерода основных структурных

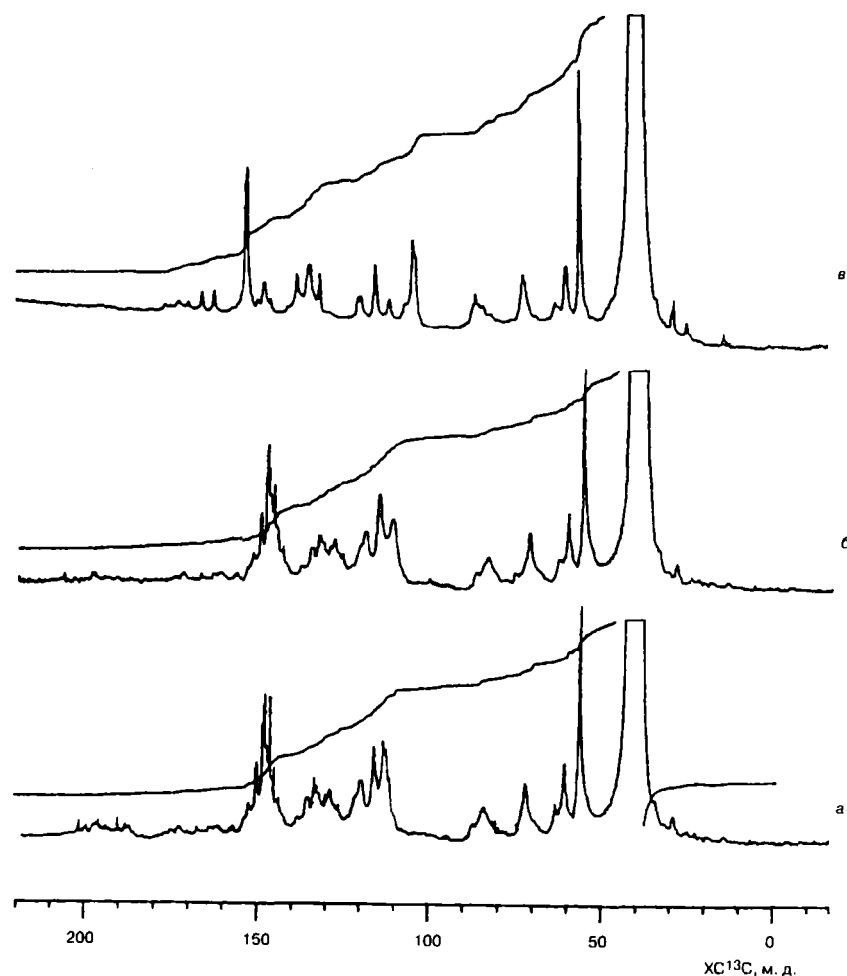
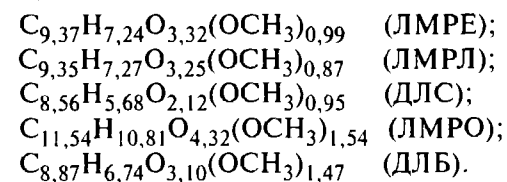


Рис. 2.9. Спектры ЯМР ^{13}C ЛМРЕ (а), ЛМРЛ (б), ЛМРО (в) в растворе $DMCO-D_6$

фрагментов ЛМРЕ, ЛМРЛ, ЛМРО, ДЛС и ДЛБ в расчете на одно АК приведено в табл. 2.17.

На основании табл. 2.16 и 2.17 рассчитаны ССФ ЛМРЕ, ЛМРЛ, ДЛС, ЛМРО и ДЛБ:



ССФ ЛМРЕ и ЛМРЛ близки к эмпирическим формулам их ФПЕ, тогда как для средней формулы ЛМРО расхождения с формулой среднестатистической ФПЕ значительны. Это указывает на наличие в структуре ЛМРО более длинных, чем пропановые, боковых цепей. В диоксанлигнинах боковые цепи содержат менее трех атомов углерода.

В табл. 2.18 содержание функциональных групп исследованных лигнинов, рассчитанное по спектрам ЯМР, сопоставлено с данными химических методов анализа для этих же препаратов и литературными данными для лигнинов, выделенных из этих же видов древесины. Как видно из таблицы, результаты оценки функциональных групп в лигнинах различными методами хорошо согласуются, особенно это заметно для групп OCH_3 . Некоторые рас-

Таблица 2.16. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах лигнинов и их элементный состав, %(мас.)

Группы	q_x					Диапазон ХС ^1H , м.д.; отношение сигналов
	ЛМРЕ	ЛМРЛ	ДЛС	ЛМРО	ДЛБ	
H_{COOH}	0,005	0,007	0,000	0,001	0,003	14,0—12,0; ОН карбоксильных групп
H_{CON}	0,008	0,018	0,004	0,002	0,003	9,7—9,0; Н альдегидных групп
$H_{OH_{ар}}(1)$	0,025	0,034	0,021	0,012	0,014	12,4—9,3; ОН при С-4 G', H'
$H_{OH_{ар}}(2)$	0,005	0,000	0,000	0,003	0,009	9,3—8,4; ОН при С-4 S' и G' ^{а)}
$H_{ар}$	0,225	0,246	0,219	0,136	0,148	8,4—6,3; Н АК
$H_{O-ал}$	0,680	0,581	0,687	0,716	0,742	6,3—2,9; группы $CH=CH$, CHO , CH_2O , CH_3O в α -, β -, γ -положениях к АК CHO углеводов
$H_{\alpha,\beta,\gamma}$	0,051	0,113	0,069	0,131	0,081	2,9—0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК
[C]	60,72	60,05	62,74	57,87	58,87	
[H]	5,84	5,44	5,45	6,36	6,52	

^{а)} Если С-5 замещено.

Таблица 2.17. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в лигнинах из различной древесины

Группа	n_x					Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; отношение сигналов
	ЛМРЕ	ЛМРЛ	ДЛС	ЛМРО	ДЛБ	
C=O	0,366	0,072	0,053	0,061	0,167	220—190; C=O кетонов
COH	0,090	0,201	0,053	0,031	0,031	210—185; C=O альдегидов
COOH	0,054	0,246	0,054	0,034	0,040	185—164; COOH
COOR	0,226	0,076	—	0,686	0,107	185—164; COO сложноэфирные
CH=CH	—	—	0,216	0,203	0,162	156—120; Ag-CH=CH-R
C _{ар} -O (1)	0,000	0,000	0,185	0,173	0,183	164—156; C-4 H,H'; C-2, C-4 A,A''
C _{ар} -O (2)	0,181	0,000	0,286	1,066	1,068	156—150; C-3, C-5 S; C-4 G,G', G ^{a)}
C _{ар} -O (3)	1,823	2,044	1,675	0,865	0,915	150—140; C-3, C-4 G,G'
C _{ар} -O (4)	0,072	0,000	0,000	0,580	0,570	134—138; C-4 S,S'
C _{ар} -C (1)	1,399	1,520	1,300	0,826	1,121	140—123; C-1 S,S'; C-1 G,G'
C _{ар} -C (2)	0,000	0,000	0,000	0,217	0,079	123—119; C-1 H,H'
C _{ар} -C (3)	0,000	0,000	0,000	0,073	0,124	119—114; C-1, C-3 A
C _{ар} -C (4)	0,000	0,000	0,155	0,105	0,000	114—95; C-1, C-3 A'
CH _{ар} (1)	0,000	0,000	0,000	0,162	0,080	132—125; C-2, C-6 H,H'
CH _{ар} (2)	0,875	0,785	0,736	0,309	0,241	125—117; C-6 G,G'
CH _{ар} (3)	0,783	0,785	0,664	0,378	0,336	117—114; C-5 G,G'; C-3, C-5 H,H'
CH _{ар} (4)	0,780	0,866	0,774	0,274	0,259	114—108; C-2 G,G'
CH _{ар} (5)	0,000	0,000	0,000	0,296	0,244	108—105; C-2, C-6 S,S' (при $\alpha\text{-C=O}$)
CH _{ар} (6)	0,143	0,000	0,000	0,673	0,747	105—102; C-2, C-6 S,S'
CH _{ар} (7)	0,000	0,000	0,007	—	0,062	105—95; C-5 A,A'
C _{угл}	0,000	0,004	0,022	—	—	103—92; C-1 (аномерный)
CHO _{ал} (1)	0,729	0,493	0,525	0,883	0,641	90—78; C _{α,β} в β-O-4, α-O-4
CHO _{ал} (2)	0,825	0,695	0,293	0,985	0,691	78—64; C _α в β-O-4, C _β -OH
CH ₂ O _{ал} (1)	0,249	0,221	0,182	0,743	0,255	76—61; C _γ в CH ₂ -O-H при β-β, β-5, β-1
CH ₂ O _{ал} (2)	0,528	0,483	0,233	1,289	0,454	61—58; C _γ в CH ₂ -O-H при β-O-4
CH ₃ O (2)	0,000	0,483	0,040	0,100	0,067	62—58; Ag-OCH ₃ структуры A
CH ₃ O (1)	0,995	0,866	0,913	1,443	1,401	58—54; Ag-OCH ₃
CH _{β-β}	0,120	0,164	0,016	0,307	0,087	54—52; C _β в β-β [по подспектру (C+CH ₂), диапазон 74—70 м.д.]
CH _{β-5}	0,087	0,168	0,092	0,103	0,066	54—50; C _β в β-5
C _{ал}	0,021	0,332	0,625	0,642	0,161	45—5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
f _a	0,579	0,596	0,643	0,461	0,575	164—102

a) Кольцо G замещено у C-5.

Таблица 2.18. Содержание основных функциональных групп в лигнинах ели, лиственницы, осины, сосны и березы [% (мас.)]

Группа	ЯМР [310]	ХМА [310]	Литературные данные [108,311,312]
Лигнин ели			
COOH	1,32	3,52	1,13
COOR	4,81	—	—
COH	1,36	—	—
C=O	5,01	—	2,71—3,60
OH _{ар}	2,99	2,72	2,51—2,91
OH _{ал}	7,75	8,82	7,60—9,16
OH _{общ}	10,75	11,54	10,11—12,07
OCH ₃	15,27	15,86	14,39—15,75
Лигнин лиственницы			
COOH	1,69	1,04	—
COOR	5,36	—	—
COH	2,90	—	—
C=O	3,76	—	3,34
OH _{ар}	3,11	1,80	2,57—2,62
OH _{ал}	7,12	3,50	10,08—10,13
OH _{общ}	10,23	5,30	12,70
OCH ₃	13,34	12,11	12,94—15,30
Лигнин осины			
COOH	0,6	1,20	—
COOR	11,1	—	—
COH	0,3	—	—
C=O	0,6	3,53	—
OH _{ар}	1,6	4,26	1,90—2,10
OH _{ал}	10,3	4,76	12,90—13,40
OH _{общ}	11,9	9,02	14,80—15,50
OCH ₃	16,59	16,88	15,60—21,54
Диоксанлигнин сосны			
COOH	0,00	—	2,00
COOR	0,86	—	—
COH	0,57	—	—
C=O	0,55	—	3,90
OH _{ар}	1,95	—	4,36
OH _{ал}	6,59	—	3,44
OH _{общ}	8,54	—	7,80
OCH ₃	15,86	—	14,80
Диоксанлигнин березы			
COOH	0,83	—	2,43
COOR	2,21	—	—
COH	0,35	—	—
C=O	1,89	—	6,16
OH _{ар}	2,61	—	4,35—4,45
OH _{ал}	10,54	—	4,02—4,81
OH _{общ}	13,15	—	—
OCH ₃	21,40	—	18,90—22,08

хождения в результатах анализа методом ЯМР и химическим методом наблюдаются для групп $C=O$ и $OH_{ал}$. Это можно объяснить как ошибками химического анализа, так и неидентичностью препаратов лигнина. Основное отличие спектров ЯМР ^{13}C ЛМРО и ДЛБ от ЛМРЛ и ДЛС (рис. 2.9) заключается в наличии интенсивных резонансных сигналов в спектре ЛМРО в диапазонах 160–151 м.д. и 107–103 м.д., характерных для атомов синрингильных колец. В спектре ЛМРЕ также наблюдаются характеристичные сигналы синрингильных структур, однако их интенсивность низка.

В спектрах ЯМР ^{13}C ЛМРЕ, ЛМРЛ, ДЛС, ДЛБ отсутствуют резонансные сигналы в области 162 – 131 м.д., характерные для Н-структур, хотя количество АК без $OSCH_3$ -групп достаточно велико: например, в ЛМРЛ—13/100 C_6 , в ЛМРЕ—8/100 C_6 (табл. 2.19).

Таблица 2.19. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в препаратах лигнина ЛМРЕ, ЛМРЛ, ДЛС, ЛМРО, ДЛБ (по данным ЯМР и из литературных источников)

Звенья, фрагменты	N_x								
	ЛМРЕ		ЛМРЛ	ДЛС		ЛМРО		ДЛБ	
	ЯМР	Лит.	ЯМР	ЯМР	Лит.	ЯМР	Лит.	ЯМР	Лит.
S + S'	8	1–6	0	0	2	58	45	57	—
G + G'	85	80–94	87	87	86	28	55	26	—
H + H'	0	1–14	0	0	13	5	—	0	—
A + A'	0	0	0	7	—	9	—	7	—
П ^{а)}	8	1	13	6	—	0	—	10	—
$C_{ар}-O$	208	—	204	215	—	268	—	272	—
$CH_{ар}$	258	—	244	217	—	210	—	197	—
$C_{бок. цепей}$	337	300	335	256	280	532	—	287	—
$C_{ар}-C$	40	27–35	52	46	—	22	—	32	—
$\alpha-O-4, \beta-O-4$	73	57–70	49	53	—	88	—	64	74
$C_{ар}-O-C_{ар}$	6	7–8	16	26	—	3	—	12	—
$OH_{ар}$	34	16–36	37	20	20–27	20	—	33	21–38
CH_3O	99,5	92–99	86,6	91	90–97	154	—	147	148–150
$C=O$	37	21–40	7	5	—	6	—	17	33
СОН	9	—	20	5	—	3	—	3	—
СООН	5	4	7	5	—	3	—	4	—
COOR	23	—	25	0	—	67	—	11	—
Пинорезинол	6	11	8	1	—	15	—	4	—
Фенилкумаран	4	10	8	5	—	5	—	3	—

^{а)} Неидентифицированные ароматические звенья, предположительно пирокатехиновые (П) — см. текст.

Характер углеродных спектров ЛМРЕ, ЛМРЛ и ДЛС указывает на преимущественно гваяцильный тип замещения АК. Вероятно, в структуре этих лигнинов, в отличие от ЛМРО, имеются диокси-орто-замещенные фрагменты (3,4-диоксифенильные или пирокатехиновые звенья (П)). На присутствие пирокатехиновых структур указывают резонансные сигналы с ХС 145 м.д., принадлежащие атому С-4 [293]. О наличии пирокатехиновых структур в еловом лигнине Бьеркмана указывалось в работе [313]. Однако вопрос определения химическими методами пирокатехиновых единиц в лигнинах еще недостаточно методически проработан, и в этом направлении требуются дальнейшие исследования [247].

Число основных типов простых эфирных связей в макромолекулах лигнинов ($\alpha-O-4$, $\beta-O-4$, $C_{ар}-O-C_{ар}$) можно определить тремя способами. Во-первых, количество подобных связей в лигнине отражает количество атомов углерода, дающих сигналы в спектре ^{13}C в диапазоне 90–78 м.д. Второй способ оценки для лигнинов хвойных пород древесины описан в разделе 1.3.1. Наконец, если учесть, что атом С-4 участвует в основном в связях $\alpha-O-4$, $\beta-O-4$, $4-O-5$ ($C-O-C_{ар}$) и $C_{ар}-OH$, то сумму атомов С-4, участвующих в простых эфирных связях, можно вычислить по выражению

$$N_{\alpha-O-4} + N_{\beta-O-4} + N_{4-O-5} = 100 - N_{OH_{ар}} \quad (2.5)$$

Судя по результатам табл. 2.19, это условие соблюдается для всех исследованных лигнинов.

Лигнины лиственных пород древесины имеют более низкую степень конденсированности, чем лигнины хвойных. В лигнине лиственных пород половина ароматических колец имеет связи $C_{ар}-C$. Наиболее существенным отличием структуры ЛМРО от ЛМР хвойных пород древесины является высокое содержание атомов углерода в боковых цепях, суммарное количество которых составляет 5,32/ C_6 . Следовательно, не все звенья в макромолекуле ЛМРО представляют фенилпропановые единицы, что уже отмечалось [314].

К тому же резонансные сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C с ХС 33,9, 31,3, 28,9 м.д. (наиболее интенсивный), 25,1, 18,9 и 14,0 м.д. свидетельствуют о наличии алкильных неокисленных цепей длиной более семи углеродных атомов [293]. Подобные структурные фрагменты присутствуют и в ДЛС, ЛМРЛ и ЛМРЕ, однако в последнем их в 16 раз меньше (см. табл. 2.17).

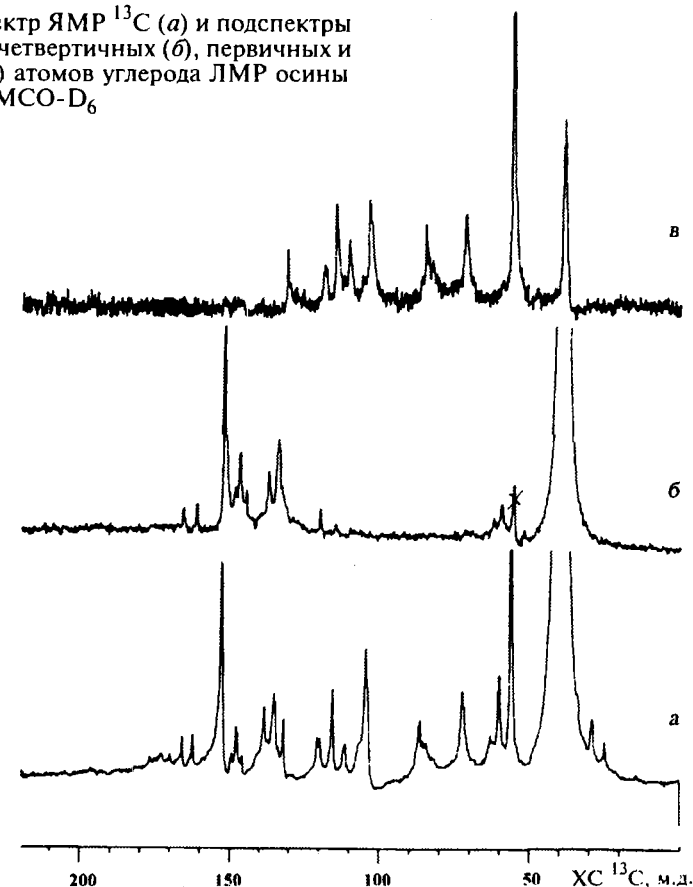
Общим для исследованных лигнинов оказалось наличие в структуре боковых цепей сложноэфирных групп (см. табл. 2.17). Недооценка этих групп при исследовании лигнинов различных пород древесины методом количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C рядом авторов [132, 133, 136, 137] возникала, вероятнее всего, из-за

очень длительного времени релаксации ядер углерода в таких группах [293]. Для количественной оценки этих групп не хватает задержки между импульсами, равной 10–11 с. Использование релаксантов позволило получить надежную количественную информацию о содержании этих групп. Известно, что сложноэфирные связи играют важную роль в образовании лигнин-полисахаридных комплексов [108, 317]. Однако содержание углеводов в исследованных нами лигнинах, согласно спектрам ЯМР ^{13}C (диапазон ХС 103–92 м.д.) и данным химического анализа, не превышает 2% (мас.). Поэтому можно утверждать, что сложноэфирные группы непосредственно связывают отдельные звенья макромолекулы лигнина. Так, в работах [303, 304, 314] авторы предполагают, что сложноэфирными группами в лигнине осины могут быть связаны между собой ароматические кольца, а также ароматические кольца с боковыми цепями. Наши результаты — первое четкое подтверждение обоснованности такого предположения.

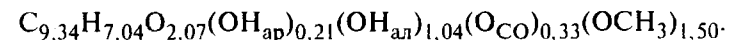
ХС сигналов атомов углерода сложноэфирных групп в ЛМРЕ, ЛМРЛ и ЛМРО находятся в диапазоне 180–165 м.д. Сигналы в области 172–169 м.д. соответствуют связям $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{\text{ал}}$, а сигналы 167–160 м.д. — $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$ [293]. Как видно из спектров ЯМР ^{13}C (см. рис. 2.10), сигналов, соответствующих этим типам связей, во всех лигнинах меньше. Наиболее вероятно, что в ЛМРО и ЛМРЕ сложноэфирные группы связывают боковые цепи соседних звеньев. В ЛМРЛ из большого числа связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, не принадлежащих связям $\alpha\text{-O-4}$, $\beta\text{-O-4}$, часть, возможно, принадлежит связям $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{\text{ал}}$.

Качественный и количественный анализ спектра ЯМР ^{13}C ЛМРО показывает, что большая часть сопряженных с ароматическим кольцом групп $\alpha\text{-C=O}$ (кетонных и, возможно, сложноэфирных) находится при S-звеньях. На это указывают интенсивные сигналы атомов углерода при 105–106 м.д. (C-2, C-6 S, S', табл. 2.17) и сигналы невысокой интенсивности — в диапазонах спектра 123–124 и 112–113 м.д. (C-5 и C-2 в G при $\alpha\text{-C=O}$ соответственно) [124–131, 318]. Судя по количеству атомов C-2 и C-6 в S-фрагментах с $\alpha\text{-C=O}$, таких колец в макромолекуле ЛМРО не более 14–15/100C₆. Если предположить, что все эти кольца имеют в α -положении группы COOR, а не C=O, то остальные 57 COOR-групп не сопряжены с АК, т. е. находятся как в β -, так и в γ -положении относительно АК. Показано, что ЛМРО содержит структурные фрагменты А, А', на что указывают сигналы атомов углерода в областях 95–114 м.д. и 60 м.д. в подспектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2.10, б, в).

Рис. 2.10. Спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода ЛМР осины в растворе DMSO-D_6



Макромолекулы ДЛБ, как и ДЛС, содержат небольшое количество сложноэфирных групп, что связано со способом выделения лигнина из древесины, при котором, вероятно, происходит их гидролиз. Косвенным подтверждением присутствия практически такого же их количества, как и в ЛМРО, может служить средняя структурная формула ЛМР березы, рассчитанная исходя из элементного состава и функционального анализа [316]:



Учитывая, что в лигнине березы количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ составляет 0,74 на ФПЕ [316], можно рассчитать, что неидентифицированных атомов кислорода остается еще 1,33, причем отмечено [316], что COOH-группы в ЛМР березы отсутствуют. Следовательно,

но, остается предположить наличие либо около 0,7 групп COOR на ФПЕ, либо 1,33 простых эфирных связей $C_{алк}-O-C_{алк}$ на ФПЕ ЛМР березы.

Итак, макромолекулы хвойных лигнинов содержат практически одинаковые количества звеньев G, имеют в своей структуре пирокатехиновые звенья, а *п*-оксифенильные звенья, по-видимому, содержатся в следовых количествах. В ЛМРЕ, в отличие от ЛМРЛ и ДЛС, присутствуют также звенья S. Диоксанлигнин сосны и лигнины лиственных пород древесины помимо звеньев G, S содержат также звенья A; структурные единицы находятся в следующем соотношении:

$$\begin{aligned} G : P : A &= 87 : 6 : 7 && (\text{ДЛС}); \\ G : S : H : A &= 28 : 58 : 5 : 9 && (\text{ЛМРО}); \\ G : S : P : A &= 26 : 57 : 10 : 7 && (\text{ДЛБ}). \end{aligned}$$

Особенно заметно лигнины хвойных пород отличаются друг от друга по содержанию связей α -O-4, β -O-4, $C_{ар}-O-C_{ар}$ и $C_{ар}-C$: в ЛМРЛ почти в 2 раза меньше простых алкил-арильных эфирных связей, но в 1,3 раза больше связей углерод-углеродных. Лигнин осины, в отличие от лигнинов хвойных пород, является низкоконденсированным.

Строение боковых цепей в ЛМРЕ и ЛМРЛ сходно: их длина практически одинакова, содержание сложноэфирных и карбоксильных групп близко; небольшие отличия имеются лишь в степени окисленности боковых цепей до групп $C=O$ и COH : в лигнине ели преобладают группы $C=O$, а в лигнине лиственницы — COH . Лигнины осины и березы по химическому строению боковых цепей существенно отличаются от лигнинов ели и лиственницы. Их цепи менее окислены: групп $C=O$ и COH в 5 раз меньше, но в ЛМРО в 3 раза выше содержание сложноэфирных групп и в 1,7–2,0 раза — фрагментов CHO , CH_2O .

Имея достаточно точную количественную информацию о содержании различных фрагментов макромолекул лигнинов травянистых растений и лигнинов, выделенных из древесины лиственных и хвойных пород, можно сделать следующие выводы: вариации содержания звеньев, функциональных групп и связей внутри каждой группы лигнинов незначительны. Лигнины травянистых растений по значениям многих структурных параметров занимают среднее положение между лигнинами лиственных и хвойных пород древесины, например по количеству групп COOR, по степени конденсированности, по соотношению звеньев S и G (рис. 2.11). По соотношению звеньев S и G лигнины травянистых растений очень близки к лиственным лигнинам.

Мы полагаем, что расширение массива экспериментальных данных как по видам растительного сырья, так и по технологиче-

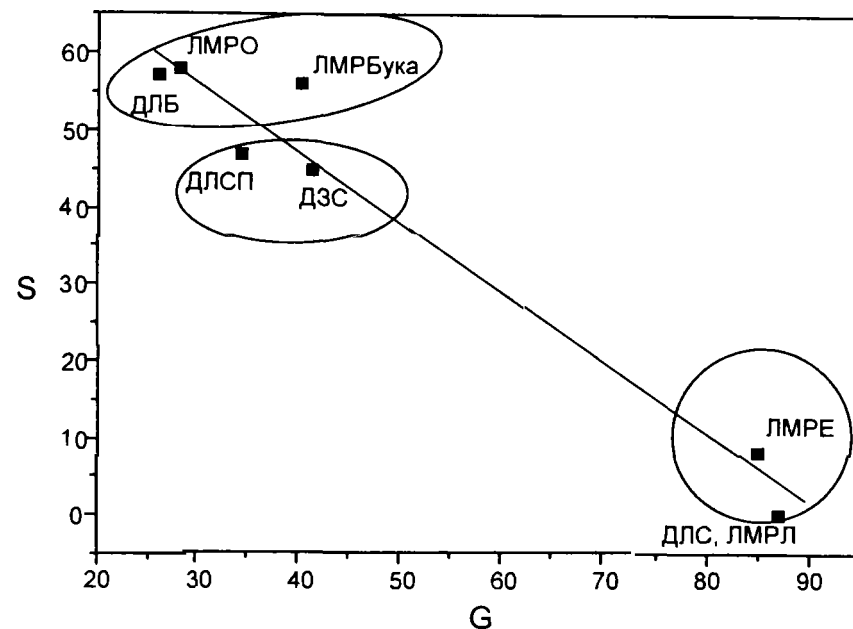


Рис. 2.11. Соотношение звеньев S и G в лигнинах травянистых однолетних растений и лигнинов, выделенных из древесины лиственных и хвойных пород

ским особенностям извлечения лигнинов и при построении многомерных проекций, подобных приведенной на рис. 2.11, позволит создать основу строгой количественной классификации лигнинов, т. е. создать стройную схему его филогенеза.

2.3. Структурно-массовая неоднородность лигнинов

Высокомолекулярная природа лигнина и особенности его расположения в клеточной стенке делают пока нереальным выделение лигнина в неизменной форме [108]. Все методы извлечения подразделяют на две группы: дающие лигнин в виде осадка или в виде раствора (без взаимодействия с растворителем либо с образованием растворимых производных). При использовании первой группы методов выделения получают так называемые кислотные лигнины (применяют серную и соляную кислоты, их смеси и другие минеральные кислоты). Структура и свойства этих препаратов существенно изменены по сравнению с нативным лигнином, поэтому они непригодны для исследования строения лигнина, хотя

кислотный гидролиз используют для определения содержания лигнина в растительном сырье [110].

В группе методов получения растворимых лигнинов наиболее важное значение имеет метод выделения сравнительно неизменного лигнина механического размола (или лигнина молотой древесины) по методу Бьеркмана [319], заключающийся в размоле древесины в вибрационной мельнице с последующим извлечением лигнина смесью диоксан : вода (в соотношении 1 : 9 по объему) в атмосфере азота.

Органорастворимые лигнины охватывают широкую группу препаратов, которые используются в различных исследованиях. Диоксанлигнин, этаноллигнин, который получают делигнификацией древесины водным этанолом (этот способ рассматривается как возможный процесс делигнификации древесины в будущем), считаются малоизмененными и близкими по химическому строению к лигнину Бьеркмана [110].

Лигносультонаты, щелочной лигнин, тиолигнин и сульфатный лигнин — препараты лигнина, выделяемые из отработанных варочных шелоков и относящиеся к техническим лигнинам.

2.3.1. Строение лигнина, выделенного из древесины осины различными методами

Для исследования изменений химической структуры лигнина при различных воздействиях на древесину обычно используют так называемые мягко выделенные лигнины. К таким в практике химии древесины относят, как отмечалось выше, лигнин механического размола — ЛМР (лигнин Бьеркмана) [319] и диоксанлигнин — ДЛА (диоксанлигнин, выделенный в токе азота) [108]. Считается, что диоксанлигнин мало изменен и в некоторой степени напоминает лигнин Бьеркмана [108]. В последние годы в технологии делигнификации предложен новый процесс — взрывной автогидролиз, при котором происходит фрагментация полимерной структуры лигнина, приводящая к мягкому и наиболее полному удалению лигнина из древесного сырья при последующем его вымывании органическим растворителем или разбавленным раствором щелочи [320, 321]. Считается также, что для выделения малоизмененных препаратов лигнина можно использовать воздействие древоразрушающих грибов [108].

Нами исследована химическая структура лигнинов, извлеченных из древесины осины (*Populus tremula*) различными способами: ЛМРО, ДЛА, лигнин взрывного автогидролиза (ЛВА) и биолигнин (БЛ), полученный как ЛМР, но после обработки древесины осины грибами белой гнили *Phanerochaete sanguinea* [потеря массы древе-

сины (ПМД) — 0%, выход лигнина увеличился в ~3 раза по сравнению с ЛМРО] [266, 322].

В этом разделе представлены результаты сравнительного исследования химической структуры ЛМРО, ДЛА, ЛВА и БЛ осины.

Диоксанлигнин осины. Химическая структура ДЛА осины существенно отличается от структуры ЛМР осины. В спектре ЯМР ^1H ДЛА осины значительно больше, чем в ЛМРО, атомов водорода фенольных групп OH , альдегидных групп CHO и атомов водорода насыщенных алифатических боковых цепей (табл. 2.20). Количественный анализ спектров ЯМР ^{13}C ДЛА свидетельствует об увеличении содержания групп C=O кетонов и альдегидов и снижении в 2 раза количества групп COOR по сравнению с ЛМРО (табл. 2.20—2.22). Степень ароматичности ДЛА выше, чем ЛМРО, из-за более низкой доли атомов углерода боковых цепей (в 1,8 раза без учета атомов углерода неокисленных алифатических цепей и атомов углерода ксиланов). Следовательно, при выделении ДЛА из древесины осины возможны гидролиз сложноэфирных связей и растворение фрагментов лигнина с более короткими боковыми цепями, чем в ЛМРО (269/100 C_6 и 532/100 C_6 соответственно — см. табл. 2.22). Увеличение количества фенольных групп OH (см. табл. 2.22) свидетельствует о разрыве связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, количество которых в макромолекуле ДЛА по сравнению с ЛМРО уменьшилось на 33/100 C_6 . Степень конденсированности препарата ДЛА осины оказалась почти в 2 раза выше, чем ЛМРО, в 3 раза уменьшилось количество пинорезинольных структур, а фенилкумарановые структуры оказались практически не затронутыми.

Таблица 2.20. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах лигнинов осины

Группа	q_x				Диапазон ХС ^1H м.д.; отношение сигналов
	ЛМРО	ДЛА	ЛВА	БЛ	
H_{COOH}	0,001	0,002	0,006	0,000	14,0—12,0; OH карбоксильных групп
H_{CHO}	0,002	0,006	0,012	—	9,7—9,0; H альдегидных групп
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}(1)}$	0,012	0,022	0,016	0,018	12,4—9,3; OH при C-4 G', H'
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}(2)}$	0,003	0,014	0,026	0,003	9,3—8,4; OH при C-4 S', G ^{а)}
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,136	0,135	0,155	0,156	8,4—6,3; H АК
$\text{H}_{\text{O-ал}}$	0,716	0,590	0,338	0,717	6,3—2,9; группы CH=CH , CHO , CH_2O , CH_2O в α -, β -, γ -положениях к АК; CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$	0,131	0,263	0,449	0,105	2,9—0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК

^{а)} G' замещено по C-5.

Таблица 2.21. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в лигнинах древесины осины

Группа	n_x				Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; отношение сигналов
	ЛМРО	ДЛА	ЛВА	ЛБ	
C=O	0,061	0,149	0,286	0,211	220—190; C=O кетонов
COH	0,031	0,103	0,142	—	210—185; C=O альдегидов
COOH	0,034	0,074	0,155	—	185—164; COOH
COOR	0,686	0,260	0,244	0,621	185—164; COO сложноэфирные
CH=CH	0,203	0,084	0,222	—	156—120; в Ar-CH=CH-R
C _{ар} -O (1)	0,173	0,241	0,092	0,257	164—156; C-4 H, H'
C _{ар} -O (2)	1,066	0,884	0,530	0,984	156—150; C-3, C-5 S; C-4 G, G' ^{a)}
C _{ар} -O (3)	0,865	0,892	1,509	0,820	150—140; C-3, C-4 G, G'
C _{ар} -O (4)	0,580	0,620	0,560	0,418	134—138; C-4 S, S'
C _{ар} -C (1)	0,826	1,018	1,223	1,254	140—123; C-1 S, S'; C-1 G, G'
C _{ар} -C (2)	0,217	0,179	0,182	—	123—119; C-1 H, H'
C _{ар} -C (3)	0,073	0,048	0,107	0,178	119—114; C-1, C-3 A
C _{ар} -C (4)	0,105	0,121	0,163	—	114—95; C-1, C-3 A'
CH _{ар} (1)	0,162	0,117	0,212	—	132—125; C-2, C-6 H, H'
CH _{ар} (2)	0,309	0,220	0,138	0,439	125—117; C-6 G, G'
CH _{ар} (3)	0,378	0,218	0,217	0,379	117—114; C-5 G, G'; C-3, C-5 H, H'
CH _{ар} (4)	0,274	0,266	0,255	0,304	114—108; C-2 G, G'
CH _{ар} (5)	0,296	0,387	0,318	0,152	108—105; C-2, C-6 S, S' (при α -C=O)
CH _{ар} (6)	0,673	0,653	0,446	0,820	105—102; C-2, C-6 S, S'
CH _{ар} (7)	—	0,073	0,048	—	105—95; C-5 A, A'
CHO _{ал}	1,869	0,998	0,644	1,964	90—64; C _{α,β} в β-O-4, α-O-4
CH ₂ O _{ал}	2,026	0,853	0,172	0,867	76—59; C _γ в CH ₂ -O-H(R)
CH ₃ O(2)	0,100	0,165	0,215	0,100	64—58; Ar-OCH ₃ A
CH ₃ O(1)	1,443	1,444	1,202	1,300	58—54; Ar-OCH ₃
CH _{β-β}	0,307	0,099	0,089	0,128	54—52; C _β при β-β
CH _{β-5}	0,103	0,074	0,072	—	54—50; C _β при β-5
C _{ал}	0,642	0,856	1,196	0,671	45—5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
f _a	0,461	0,538	0,570	0,512	164—102

^{a)}Кольцо G' замещено у C-5.

Таблица 2.22. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в препаратах лигнина древесины осины

Звенья, фрагменты	N_x				Звенья, фрагменты	N_x			
	ЛМРО	ДЛА	ЛВА	ЛБ		ЛМРО	ДЛА	ЛВА	ЛБ
S + S'	58	62	56	54	C _{бок.цепей}	532	269	202	447
G + G'	28	26	26	24	C _{ар} -O-C	94	56	74	81
H + H'	5	4	4	2	C=C	2	8	22	—
A + A'	9	15	13	10	OH _{ар}	20	47	53	37
П	0	0	0	10	C=O	6	14	29	21
S(α-C=O)	15	19	16	7	COH	3	10	14	—
G(α-C=O)	2	4	8	—	COOH	3	7	16	3
C _{ар} -O	268	264	269	248	COO	69	26	24	62
C _{ар} -C	122	137	168	125	CH ₃ O(1)	144	144	120	130
CH _{ар}	210	193	163	227	CH ₃ O(2)	10	16	22	10

Количество звеньев S, G, H и других фрагментов приведено в табл. 2.22. Возможно, отличия структуры ДЛА осины от структуры ЛМРО являются не только следствием более жесткого способа выделения, но и того, что выход ДЛА по отношению к массе древесины существенно выше, чем ЛМРО. Следовательно, лигнин, наиболее полно выделяющийся из древесины, может быть и наиболее представительным в структурном отношении. Так, например, хорошо известно, что лигнины Бьеркмана (ЛМР) лиственных пород древесины имеют более низкое отношение S : G, чем весь лигнин соответствующей древесины [110]. Это мы и наблюдаем в ЛМРО по сравнению с ДЛА осины (см. табл. 2.22). Интересно отметить, что и структур A и A' в ДЛА почти в 1,5 раза больше по сравнению с ЛМРО: в ЛМРО соотношение S : G : H : A составляет 58 : 28 : 5 : 9, а в ДЛА — 60 : 24 : 4 : 13.

Лигнин взрывного автогидролиза. Основным преимуществом высокотемпературного автогидролиза лигнифицированного растительного сырья является возможность получить в относительно чистом виде основные химические компоненты — целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы. Выход экстрагируемого диоксаном лигнина после автогидролиза (ЛВА) всегда выше, чем при выделении ДЛА. Известно, что при экстракции водным диоксаном одновременно извлекается и сопутствует лигнинным препаратам определенная часть углеводных компонентов. То же самое происходит при экстракции древесины осины, подвергнутой автогидролизу. ЛВА осины содержит 5—7% углеводов [321, 323], а в ЛВА березы определено 2,3% углеводов [316]. Исследователи не исключали также возможности присутствия метилированных гемицеллюлоз. Кроме того, установлено, что препарат ЛВА березы содержит “встроенные” в макромолекулу лигнина нелигнинные компоненты (~21%) [316].

Качественный анализ спектра ЯМР ^{13}C и подспектров показал (табл. 2.23), что в ЛВА осины не содержатся сколько-нибудь значительные количества углеводов. Однако в подспектре C + CH₂ спектра

Таблица 2.23. Содержание основных функциональных групп в препаратах лигнина древесины осины

Группа	C, %(мас.)				Группа	C, %(мас.)			
	ЛМРО	ДЛА	ЛВА	БЛ		ЛМРО	ДЛА	ЛВА	БЛ
C=O	0,6	1,7	3,5	2,3	CH ₃ O(2)	1,5	3,4	2,4	1,2
COH	0,3	1,3	1,8	—	OH _{ар}	1,6	3,4	4,0	2,3
COOH	0,6	1,4	3,1	—	OH _{ал}	10,3	5,8	2,6	—
COOR	11,1	4,9	4,7	10,8	OH _{угл}	0,2	1,7	1,0	0,0
CH ₃ O(1)	16,5	16,6	16,4	15,9	C _{ал}	3,2	5,2	9,7	3,7

ЯМР ^{13}C в области от 65 до 75 м.д. наблюдаются узкие интенсивные резонансные сигналы CH_2O -групп, а в подспектрах $\text{CH} + \text{CH}_3$ — узкие сигналы CH_3O -групп с ХС 63—64 м.д. Также наблюдаются узкие резонансные сигналы различной интенсивности как в слабopольной части спектра (165—175 м.д.), которые могут принадлежать группам COOR и COOH , так и в сильнопольной части спектра (10—45 м.д.), принадлежащие насыщенным атомам углерода групп CH , CH_2 и CH_3 . Подобные сигналы наблюдались в спектрах ЯМР ^{13}C DEPT в лигнинах взрывного автогидролиза [323, 324]. Анализ ХС ^{13}C широких рядов кислородсодержащих соединений [293, 318] позволил заключить, что подобный набор резонансных сигналов может принадлежать соединениям типа $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—COOR}$ ($\text{R}=\text{H}$, Alk). Содержание их в ЛВА составляет ~24%(мас.). Таким образом, в высокомолекулярном препарате ЛВА осины, как и в случае ЛВА березы, содержится примерно такое же количество соединений явно нелигнинной природы. Подобные структуры могут быть продуктами деструкции углеводов.

Процесс автогидролиза древесины осины сопровождается окислением боковых цепей лигнина до групп C=O , COOH и CONH_2 . Их количество больше, чем в ДЛА осины. По α -положению окисляются преимущественно G-структуры (табл. 2.21). Большая часть групп C=O и COO находится в β - и γ -положениях боковой цепи. Степень конденсированности ЛВА осины в 3,2 раза выше, чем в ЛМРО, и в 1,8 раза выше, чем в ДЛА осины, т. е. практически каждое ароматическое кольцо в ЛВА имеет кроме связи $\text{C}_1\text{—C}_\alpha$ еще одну связь: $\text{C}_\alpha\text{—C}$. Результаты ЯМР исследования степени конденсированности препарата ЛВА осины косвенно подтверждаются данными щелочного нитробензольного окисления ЛВА осины: выход основного продукта — сиреневого альдегида — резко падает по сравнению с ЛМРО и составляет 9,2% (мас.) против 39,0%(мас.). Аналогичные данные получены для ЛВА березы [215, 316].

Количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании алкил-арильных и арил-арильных простых эфирных связей ($\text{C}_\alpha\text{—O—C}$), сравнимо с их количеством в макромолекуле ДЛА, следовательно, в процессе высокотемпературного автогидролиза реакции конденсации (“сшивки”) превалируют над реакциями разрыва простых эфирных связей. Наибольшие отличия в структурах ЛМРО, ДЛА и ЛВА осины наблюдаются в содержании групп CHO и CH_2O боковых цепей (см. табл. 2.21). При автогидролизе древесины протекают реакции разрыва связей C—C боковых цепей, в результате этого в макромолекулах ЛВА на C_6 в среднем приходится всего 2 атома углерода боковых цепей. Количество

$\text{OH}_{\text{ал}}$ в ЛВА в 1,5 раза ниже, чем в ДЛА, и в 2,7 раза меньше, чем в ЛМР осины. Это согласуется с данными для ЛВА березы [316].

Соотношение основных звеньев в ЛВА ($\text{S} : \text{G} : \text{H} : \text{A}$) — 56 : 26 : 4 : 13 — близко к их соотношению в ЛМР осины. Следует отметить, что при автогидролизе древесины осины наибольшие изменения претерпевают связи $\text{C}_\alpha\text{—O—C}$ при S-кольцах: более половины S-колец в положении 4 замещены OH -группами. Степень замещенности S-, G- и H-колец также изменяется по сравнению с ДЛА и ЛМРО. В S-кольцах замещено 39 атомов C-2, C-6, тогда как в G- и H-кольцах в сумме замещено 55 атомов углерода. При этом следует учесть, что этих колец на 20 меньше, чем S. В G- и H-кольцах наиболее всего замещены положения C-5 (G) и C-3, C-5 (H). В G-кольцах стало несколько больше групп $\alpha\text{—C=O}$ по сравнению с ДЛА и ЛМР осины. Поэтому вывод авторов [316] о том, что сирингильные звенья подвергаются более глубоким изменениям при автогидролизе, чем гваяцильные, данными ЯМР ^{13}C не подтверждается.

Биолигнин, выделенный из древесины осины. Анализ табл. 2.23 свидетельствует о том, что БЛ осины наиболее близок к ЛМР осины по количеству таких функциональных групп, как COOR , $\text{OH}_{\text{ар}}$, по количеству атомов углерода в боковой цепи, а также по содержанию ароматических атомов углерода, участвующих в алкил-арильных и арил-арильных простых эфирных связях и в связях $\text{C}_\alpha\text{—C}$. Макромолекула биолигнина осины отличается от ЛМРО только несколько большей окисленностью боковых цепей до групп C=O и наличием 3,4-диоксифенильных звеньев, образовавшихся, вероятно, в результате реакции деметоксилирования звеньев S и G при воздействии на лигнин ферментативной системы гриба *Phanerochaete sanguinea*.

Исследование химической структуры лигнина механического размола, диоксанлигнина, лигнина взрывного автогидролиза и биолигнина, выделенных из древесины осины, методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C позволило не только на качественном, но и на количественном уровне определить, насколько видоизменяется структура макромолекулы лигнина при различном химическом воздействии на древесную матрицу, подтвердить предположения о том, что более жесткие в химическом отношении методы выделения лигнинов приводят к разрыву арил-алкильных простых эфирных связей с образованием фенольных OH -групп, увеличением содержания групп C=O , степени конденсированности препаратов. Изменяется не только количество функциональных групп и связей — таких, как пинорезинольные и сложноэфирные, но и количество основных структурообразующих звеньев макромолекулы лигнина — S, G, H. Более жесткий способ выделения лиг-

нина из матрицы древесины (ДЛА, ЛВА) приводит к окислению боковых цепей до групп $C=O$, $CONH$ и $COOH$, разрыву арил-алкильных простых эфирных связей с образованием фенольных групп OH , гидролизу сложноэфирных связей и к реакциям конденсации полимерной молекулы. Кроме того, происходит разрыв связей $C-C$ боковых цепей с отрывом групп OH . Химическая структура ДЛА осины уже настолько изменена, что его нельзя считать близким по структуре ЛМР. ЛВА осины только по соотношению звеньев S , G , H близок к структуре ЛМРО. Наиболее идентичен ЛМРО по количеству связей, функциональных групп и длине боковой цепи биолгнин (можно считать его наименее разрушенным), однако он более окислен и менее метоксилирован, чем ЛМРО, в результате воздействия оксидазных ферментов гриба.

Поскольку обычно для исследования лигнинов используют диоксанлигнины, то знания о степени изменения химической структуры на количественном уровне позволяют методом обратной экстраполяции получить более достоверные сведения о нативной структуре лигнина.

2.3.2. Строение макромолекул лигнинов и молекулярная масса

Исследование химической и физической неоднородности макромолекул лигнина — одно из важных направлений в химии этого природного полимера. Известно, что молекулярная масса (ММ) лигнинов, выделенных из различных видов растений, неодинакова. Даже для одного и того же вида она зависит от места локализации лигнина и метода его выделения. Это связано с разрушением макромолекул лигнинов при выделении или разделении по фракциям, погрешностями методов определения ММ, обусловленными полидисперсным характером лигнина, неопределенностью поведения его в растворах, осложняющими калибровку. Все указанные факторы затрудняют сравнение опубликованных результатов [108, 110].

Считается, что полидисперсность обусловлена случайным характером процесса разрушения макромолекулы природного лигнина в результате механического и химического воздействий при его выделении, приводящих к образованию растворимых фрагментов разного размера, но достаточно однородных по химическому составу [325].

С другой стороны, имеется ряд работ, в которых методами химического анализа и УФ-спектроскопии фракций с различными среднечисловыми (M_n) и средневесовыми (M_w) значениями ММ была выявлена их физическая и химическая неоднородность: изменялся элементный состав, содержание функциональных групп, вид УФ-спектров фракций диоксанлигнина или сибирской [326] и диоксанлигнина стеблей хлопчатника [302]. Однако в работе [326]

каких-либо закономерностей в изменении содержания функциональных групп и УФ-спектров по фракциям не было обнаружено. Более детальное исследование [302] показало, что низкомолекулярные фракции диоксанлигнина зрелых стеблей хлопчатника (ДЗС) отличаются большей степенью окисленности и количеством связанных с лигнином углеводов. Количество гваяцильных звеньев G, G' несколько снижается с уменьшением M_w фракции, но остается преобладающим над количеством сиригильных звеньев S, S' . О неодинаковом химическом строении фракций свидетельствует также разное содержание в них неидентифицированного кислорода: от 0,66 до 1,05 на ФПЕ.

При всей тщательности проведенных исследований [302] химические методы в приложении к такому сложнейшему биополимеру, как лигнин, имеют определенные недостатки, связанные с неполной степенью конверсии из-за стерической недоступности некоторых функциональных групп. К тому же полученные грубые характеристики часто не дают истинной картины изменения химической структуры лигнина из-за имеющихся в препарате примесей или структурных звеньев, отличных по строению от звеньев S, G, H . Расчет же количества структурных элементов на априорно заданную ФПЕ приводит к еще более искаженным результатам, противоречащим истинному соотношению "ароматическое кольцо : структурный элемент". Поэтому была предпринята попытка ответить на вопрос: действительно ли отличаются по химическому составу и строению фракции макромолекулы лигнина с различными M_w и M_n или их структуры усреднены; если они отличаются, то необходимо оценить эти различия методами количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Объектом исследования служил описанный выше фракционированный по ММ препарат ДЗС [327].

Диоксанлигнин выделен из зрелых стеблей хлопчатника сорта 108Ф.1 по методу дикой Пеппера, но с предварительным промыванием растения горячей водой. ДЗС фракционирован по ММ дробным осаждением из диоксанового раствора эфиром по методу треугольника (рис. 2.12), подробно методика фракционирования описана в работе [302]. Этим способом получают небольшое количество фракций, каждая из которых имеет сравнительно узкое распределение по ММ. Гель-хроматограммы ДЗС и его фракций также приведены в работе [302]. Параметры, характеризующие M_w и M_n и химический состав ДЗС и фракций 1—6, полученные химическими методами, приведены в табл. 2.24 (потери при фракционировании составили 20,8%). Методики гель-хроматографии и расчета M_w и M_n приведены в работах [302, 328].

Данные по относительному распределению атомов водорода в макромолекуле ДЗС и фракциях 1—6 содержатся в табл. 2.25. Ре-

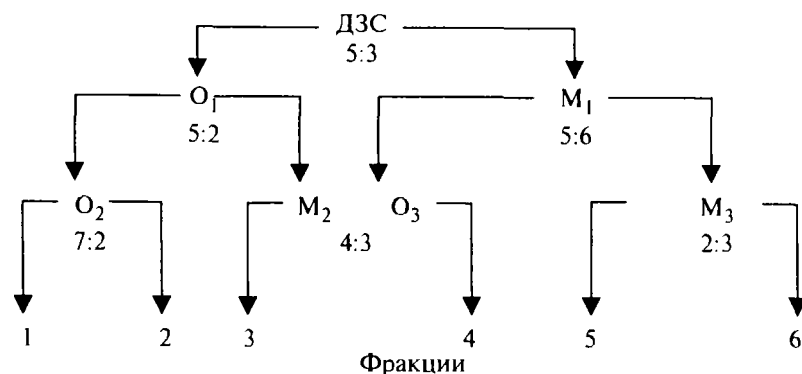


Рис. 2.12. Схема фракционирования ДЗС:

О — осадок, М — маточник, 5:3 и т.д. — соотношения растворителя и осадителя

ультаты расчетов характеристик химической структуры исследуемых лигнинов по спектрам ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементному составу сведены в табл. 2.26 и 2.27, а в табл. 2.28 представлены концентрации функциональных групп, углеводов и примесей.

Таблица 2.24. Выход фракций, элементный состав и содержание основных функциональных групп в %(мас.), количество звеньев G и S (на 100 ФПЕ), M_w и M_n (а.е.м.) препаратов ДЗС по данным химических методов анализа [302]

Характеристики	Исходный ДЗС	Фракции ДЗС					
		1	2	3	4	5	6
Выход, %	100,0	19,8	5,8	22,5	12,8	5,7	12,6
C	59,94	58,12	58,22	58,24	59,74	59,02	57,56
H	6,40	6,24	6,40	6,46	6,30	6,22	6,25
CH ₃ O	19,52	18,49	18,40	19,30	19,47	19,34	18,39
OH _{общ}	11,02	11,45	11,58	11,54	11,90	11,78	12,88
C=O	2,92	2,62	2,58	3,00	2,96	2,87	4,02
COOH	1,27	1,27	1,30	1,27	1,40	1,46	1,94
OH _{ар}	3,38	2,88	3,40	3,42	3,41	3,44	3,46
Углеводы	2,80	3,28	3,40	3,30	3,80	4,30	8,90
OH _{ал}	7,16	8,09	7,69	7,64	7,96	7,79	8,70
G + G'	67	70	71	61	66	64	62
S + S'	33	30	29	39	34	36	38
$M_w \cdot 10^{-3}$	12,0	21,8	19,0	12,0	5,7	4,1	3,0
$M_n \cdot 10^{-3}$	4,2	15,0	11,2	7,5	3,7	3,2	2,2
M_w/M_n	2,9	1,5	1,7	1,6	1,5	1,3	1,4

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C диоксанлигнина хлопчатника и фракций 1—6 показал, что в качественном отношении они имеют примерно один и тот же состав. Препарат ДЗС фракции 6 отличается от исходного ДЗС и фракций 1—5 наличием примеси диоксана (ХС ^{13}C 66,2 м.д.), который концентрируется в самой низкомолекулярной фракции 6. Все препараты содержат углеводы. На это указывают резонансные сигналы аномерных атомов углерода небольшой интенсивности в диапазоне 104—91 м.д. [129]. Количественное различие спектров ЯМР ^{13}C фракций 1—6 состоит в отношении интенсивностей резонансных сигналов атомов углерода C-3, C-5, C-2 и C-6 S-звеньев к C-3, C-4, C-2 G-звеньев, а также в соотношении интенсивностей сигналов атомов углерода групп C=O, CON, COOR и COOH.

Фракции ДЗС 1—6 неоднородны и существенно отличаются друг от друга как содержанием основных структурообразующих звеньев S, G, H, A, A', так и наличием в них различных типов связей и функциональных групп.

Значения большинства параметров, характеризующих химическое строение фракций ДЗС 1—6, подчиняются следующей закономерности: величины параметров имеют экстремальные значения

Таблица 2.25. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах ДЗС и его фракциях

Группа	q_x							Диапазон ХС ^1H , м. д.; отношение сигналов
	ДЗС	1	2	3	4	5	6	
M_w	12000	21800	19000	12000	5700	4100	3000	
H_{COOH}	0,004	0,010	0,008	0,005	0,007	0,007	0,005	14,0—12,0; OH карбоксильных групп
H_{CON}	0,006	0,011	0,011	0,006	0,009	0,009	0,008	9,7—9,0; H альдегидных групп
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ap}}(1)}$	0,014	0,015	0,004	0,007	0,005	0,010	0,010	12,4—9,3; OH при C-4 G', H'; C-6 A, A'
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ap}}(2)}$	0,013	0,019	0,016	0,014	0,014	0,018	0,019	9,3—8,4; OH при C-4 S', G ^(a)
H_{ap}	0,229	0,196	0,202	0,196	0,198	0,188	0,205	8,4—6,3; H АК
$\text{H}_{\text{O-ал}}$	0,678	0,654	0,651	0,641	0,664	0,671	0,619	6,3—2,9; группы CH, CHO, CH ₂ O, CH ₃ O в α-, β-, γ-положениях к АК; CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha, \beta, \gamma}$	0,056	0,101	0,108	0,131	0,103	0,098	0,134	2,9—0,3; группы CH, CH ₂ , CH ₃ в α-, β-, γ-положениях к АК

^{а)}G' имеет заместитель у C-5.

Таблица 2.26. Количество основных групп (n_x), приходящееся на одно АК, в препарате ДЗС и его фракциях 1–6

Группа	n_x							Диапазон ХС ^{13}C , м. д.: отношение сигналов
	ДЗС	1	2	3	4	5	6	
C=O	0,106	0,219	0,096	0,344	0,009	0,068	0,032	220–190; C=O кето- нов
CONH	0,087	0,169	0,143	0,080	0,128	0,112	0,106	210–185; C=O альде- гидов
COOH	0,052	0,064	0,103	0,075	0,094	0,086	0,069	185–164; COOH (ЯМР ^1H)
COOR	0,365	0,109	0,202	0,468	0,286	0,105	0,024	185–164; COO слож- ноэфирные
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (1)	0,295	0,108	0,075	0,179	0,083	0,162	0,115	164–156; C-4 H,H'; (C-2, C-4, C-6 A,A'; C-4 G' (α -C=O))
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (2)	0,823	1,197	0,823	0,995	1,146	0,466	0,485	156–150; C-3, C-5 S; C-3 G(5-5); C-3, C-4 G(4-O-5)
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (3)	1,237	1,288	1,027	1,186	1,142	1,434	1,431	150–140; C-3, C-4 G,G'; C-3, C-5 S'; C-4 A,A'
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (4)	0,450	0,599	0,412	0,360	0,370	0,340	0,346	138–134; C-4 S,S' (из спектров ЯМР ^1H)
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	2,107	0,855	1,297	1,174	1,016	1,308	1,224	140–123; C-1 S,S'; C-1 G,G'; C-5 при 5-5- и β -5-связях
$\text{CH}_{\text{ар}}$	0,261	0,322	0,654	0,538	0,675	0,591	0,600	123–119; C-1 H,H'; C-1 A,A'
$\text{CH}_{\text{ар}}(1)$	0,200	0,289	0,382	0,404	0,400	0,479	0,485	125–117; C-6 G,G'
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,281	0,340	0,461	0,448	0,526	0,536	0,623	117–114; C-5, C-2 G,G'; C-3, C-5 H,H'
$\text{CH}_{\text{ар}}(3)$	0,100	0,155	0,295	0,267	0,258	0,209	0,231	108–105; C-2, C-6 S,S' (α -C=O)
$\text{CH}_{\text{ар}}(4)$	0,247	0,848	0,504	0,448	0,485	0,474	0,461	105–102; C-2, C-6 S,S'
$\text{CHO}_{\text{ал}}$	1,318	1,787	1,170	1,155	1,502	1,165	0,832	90–64; $\text{C}_{\alpha,\beta}$ в β -O-4, α -O-4; C_γ (β - β)
$\text{CH}_2\text{O}_{\text{ал}}$	1,082	0,820	0,617	0,571	0,656	0,504	0,337	76–59; $\text{C}_\gamma\text{H}_2-\text{O}-\text{R}$, $\text{C}_\gamma\text{H}_2\text{OH}$
CH_3O	1,391	1,891	1,296	1,165	1,302	1,274	1,224	58–54; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$
$\text{CH}_{\beta-\beta,\beta-5,\beta-1}$	0,163	0,190	0,229	0,121	0,389	0,127	0,112	54–52; C_β в β - β - и β -5-связях
$\text{C}_{\text{ал}}$	0,312	0,778	2,220	0,304	0,454	0,314	0,875	45–5; CH, CH_2 , CH_3 алифатические
$\text{CHO}_{\text{угл}}$	0,004	0,005	0,002	0,006	0,005	0,003	0,009	103–90; C-1 $_{\text{угл}}$
f_a	0,560	0,485	0,493	0,584	0,556	0,611	0,589	164–102

Таблица 2.27. Количество звеньев и фрагментов, приходящихся на 100 АК (N_x), в ДЗС и его фракциях

Звенья, фрагменты	N_x						
	ДЗС	фракции ДЗС					
		1	2	3	4	5	6
S + S'	45	60	42	36	38	34	32
G + G'	41	34	46	45	54	60	60
H+H'+A+A'	17	6	12	19	8	6	8
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	281	319	234	272	274	240	238
$\text{CH}_{\text{ар}}$	109	195	230	211	224	226	240
$\text{C}_{\text{бок.цепей}}$	349	424	478	312	352	248	244
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	105	87	79	127	118	79	79
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	111	—	28	17	2	31	22
$\text{OH}_{\text{ар}}$	37	54	25	29	26	34	37
$\text{OH}_{\text{ал}}$	141	174	100	57	98	88	43
OCH_3	139	189	130	117	130	127	122
CO	11	22	10	34	1	7	3
CONH	9	17	14	8	12	10	10
COOR	37	11	20	47	29	11	2
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{R}^{\text{a)}$	243	98	127	191	149	120	103

^{a)} $\text{C}_{\text{ар}}$, замещенные OR (R = Ag или COR₁).

Таблица 2.28. Содержание основных функциональных групп и примесей в ДЗС и его фракциях

Группы	C, %(мас.)						
	ДЗС	фракции ДЗС					
		1	2	3	4	5	6
C=O	1,40	2,40	1,07	4,54	0,12	0,95	0,42
CONH	1,21	1,92	1,65	1,12	1,64	1,62	1,45
COOH	1,10	1,36	1,84	1,45	1,98	1,96	1,41
COOR	7,51	1,88	3,55	9,71	5,39	2,31	0,50
CH_3O	20,10	22,95	16,00	17,05	18,61	19,78	17,52
$\text{OH}_{\text{ар}}$	3,42	3,61	2,19	2,34	2,04	2,96	3,08
Углеводы	3,20	3,54	1,22	4,63	3,71	0,92	6,52
Диоксан	—	—	—	—	—	—	1,55

для третьей фракции (см. табл. 2.26, 2.27), т. е. средней по M_w и M_n , но имеющей высокую степень полидисперсности (1,6). Из 15 основных параметров, определяющих химическую структуру макромолекулы лигнина, исключение составляют количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$, характеризующих степень конденсированности препарата лигнина, количество звеньев S и G, количество фенольных и спиртовых гидроксильных групп.

Фракции можно разделить на две группы по величине ММ (выше или ниже ММ ДЗС): I группа — фракции 1—3; II группа — фракции 4—6. Во фракциях групп I и II воспроизводятся тенденции количественных изменений значений некоторых структурных параметров (см. CH_3O , S в табл. 2.27). Иные закономерности наблюдаются для концентрации углеводов во фракциях 1—6 (см. табл. 2.28). Они обусловлены скорее всего методикой разделения ДЗС на фракции. Анализ изменений содержания звеньев S и G во фракциях 2—6 показал их линейную взаимосвязь, которая описывается корреляционным уравнением

$$G = (111 \pm 6) + (1,6 \pm 0,1)S; r = 0,986. \quad (2.6)$$

Несмотря на сложность закономерностей изменения химической структуры фракций ДЗС, можно попытаться выявить их основные отличия.

Фракция 1 состоит преимущественно из звеньев S, средняя длина боковых цепей превышает четыре атома углерода. Для фракции 1 характерно очень высокое содержание фенольных и спиртовых групп ОН. Количество арил-алкильных и арил-арильных простых эфирных связей ниже, чем в исходном ДЗС, а количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ незначительно — 0,855 на одно ароматическое кольцо (см. табл. 2.26), т. е. даже меньше одной связи $\text{C}_1-\text{C}_\alpha$ на ароматическое кольцо, не говоря уже о связях, характеризующих степень конденсированности препарата. Следовательно, фракция 1 при очень высоких M_w и M_n не является высококонденсированным лигнином. По-видимому, она имеет сложную надмолекулярную структуру, которая и обуславливает высокие значения M_w и M_n при определении их методом гель-хроматографии.

Фракция 2 близка по некоторым параметрам к фракции 1, однако в этом препарате количество звеньев S и G уравнивается. Число связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ составляет 1,297 на одно ароматическое кольцо. Убывает количество групп CH_3O , фенольных и спиртовых групп ОН. Однако при более высокой степени конденсированности значения M_w и M_n ниже.

Фракция 3 отличается самым низким содержанием групп COH и COOH , но самым высоким количеством кетонных и сложноэфирных групп, арил-алкильных, арил-арильных простых эфирных связей и самым большим суммарным количеством звеньев H, H', A, A'. Обращает на себя внимание то, что при довольно небольшом содержании звеньев S в спектре ЯМР ^{13}C в диапазоне 151—153 м.д. во фракции 3 наблюдаются интенсивные сигналы (см. табл. 2.26). Это свидетельствует о довольно высоком содержании фрагментов с 4-О-5-связями, так как атомы углерода C-3 и C-5 второго кольца в димере с подобной связью имеют сигнал с

ХС 152 м.д., если второе кольцо этерифицировано [125, 130]. Средняя длина боковых цепей равна трем атомам углерода. Расчет показал, что во фракции 3 связей 4-О-5 около 14 на 100 ароматических колец. Расчет производили по формуле

$$N_{4-\text{O}-5} = \frac{N_{\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}(2)} - N_{\text{C}-3-\text{C}-5}}{2}. \quad (2.7)$$

Фракция 4 отличается еще более высоким содержанием звеньев G, чем фракции 2 и 3, довольно большим количеством связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ и еще более высокой концентрацией структурных фрагментов со связями 4-О-5 (около 20/100 C_6). В этой же фракции концентрируется большая часть пинорезинольных и фенилкумарановых структур. Об этом свидетельствует большое количество фрагментов C_βH , резонансные сигналы которых находятся в диапазоне 52—54 м.д. спектра ЯМР ^{13}C (см. табл. 2.26). Количество атомов углерода в боковых цепях составляет 350/100 C_6 .

Фракции 5 и 6 по химической структуре во многом сходны друг с другом: по соотношению основных структурообразующих звеньев S : G : A : A', по содержанию связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, по длине боковых цепей, количеству фенольных ОН-групп.

Особенность самой низкомолекулярной фракции 6 состоит в очень низкой степени окисленности боковых цепей при небольшом количестве атомов углерода во фрагментах CHO и CH_2O (α , β , γ) (см. табл. 2.26) и низком содержании алифатических групп ОН (43/100 C_6).

Если теперь сравнить результаты, полученные химическими методами и спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , можно отметить, что тенденции изменения многих структурных параметров в расчете на одну структурную единицу (ароматическое кольцо или ФПЕ) в некоторых случаях прямо противоположны (табл. 2.29). Это касается в первую очередь звеньев S и G, связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, функциональных групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{OH}_{\text{ар}}$.

Анализ фракций 1—6 ДЗС методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C однозначно свидетельствует об их химической и структурной неоднородности. Однако возникают два вопроса: почему фракции 1—6 характеризуются низкой степенью конденсированности, тогда как исходный препарат ДЗС — высококонденсированный лигнин, чем объяснить, что более высокомолекулярные фракции 1, 2 менее конденсированы, чем низкомолекулярные фракции 3—6?

Единственным объяснением первого может служить то, что в результате разделения ДЗС на фракции произошли потери препа-

рата, которые в сумме составили 20,8% [302], и при этом утратились наиболее высококонденсированные части фракций.

Приблизиться к объяснению, почему фракции 1 и 2 с меньшим суммарным количеством связей $C_{ар}-C$, $C_{ар}-O-C$, $C(O)-O-R$ между структурообразующими звеньями, чем фракции 3—6, оказались более высокомолекулярными (см. табл. 2.27), удастся, сделав следующие предположения.

Фракции 1 и 2 обладают очень сложной надмолекулярной структурой и, образуя укрупненные ассоциаты из низкомолекулярных соединений, необычно проявляют себя при гель-хроматографии на сефадексе G-75 с ДМСО в качестве растворителя. Метод дробного осаждения разделяет препарат лигнина не столько по ММ, сколько по химическому строению. Поэтому во фракции 1 концентрируется лигнин с самым высоким содержанием $ОН_3$, фенольных и спиртовых групп $ОН$, во фракции 3 — лигнин с на-

Таблица 2.29. Средние структурные формулы фракций ДЗС, рассчитанные по данным ЯМР-спектроскопии или химических методов анализа (ХМА)

Фракция ДЗС	Средние структурные формулы	
	ЯМР	ХМА
1	$C_6H_{8,26}(ОН_3)_{1,89}(ОН_{ар})_{0,43}$ $(ОН_{ал})_{0,01}(СОН)_{0,17}(CO)_{0,22}$ $(COO)_{0,11}(COOH)_{0,17}$ $(O_{ар,ал})_{0,57}$	$C_9H_{7,76}O_{0,88}(ОН_3)_{1,30}(ОН_{ар})_{0,37}$ $(ОН_{ал})_{0,9}(O_{CO})_{0,20}(OON_{COOH})_{0,059}$ $(O_{ар,ал})_{0,63}$
2	$C_6H_{8,97}(ОН_3)_{1,30}(ОН_{ар})_{0,25}$ $(ОН_{ал})_{0,58}(СОН)_{0,14}(CO)_{0,10}$ $(COO)_{0,20}(COOH)_{0,10}$ $(O_{ар,ал})_{0,57}$	$C_9H_{8,1}O_{1,05}(ОН_3)_{1,20}(ОН_{ар})_{0,44}$ $(ОН_{ал})_{0,92}(O_{CO})_{0,20}(OON_{COOH})_{0,063}$ $(O_{ар,ал})_{0,56}$
3	$C_6H_{9,08}(ОН_3)_{1,17}(ОН_{ар})_{0,29}$ $(ОН_{ал})_{1,18}(СОН)_{0,08}(CO)_{0,34}$ $(COO)_{0,47}(COOH)_{0,08}$ $(O_{ар,ал})_{1,00}$	$C_9H_{8,11}O_{0,98}(ОН_3)_{1,36}(ОН_{ар})_{0,44}$ $(ОН_{ал})_{0,92}(O_{CO})_{0,23}(OON_{COOH})_{0,061}$ $(O_{ар,ал})_{0,56}$
4	$C_6H_{8,39}(ОН_3)_{1,30}(ОН_{ар})_{0,26}$ $(ОН_{ал})_{0,95}(СОН)_{0,13}(CO)_{0,01}$ $(COO)_{0,29}(COOH)_{0,09}$ $(O_{ар,ал})_{0,88}$	$C_9H_{7,44}O_{0,98}(ОН_3)_{1,34}(ОН_{ар})_{0,43}$ $(ОН_{ал})_{0,93}(O_{CO})_{0,22}(OON_{COOH})_{0,067}$ $(O_{ар,ал})_{0,57}$
5	$C_6H_{8,25}(ОН_3)_{1,27}(ОН_{ар})_{0,34}$ $(ОН_{ал})_{0,89}(СОН)_{0,11}(CO)_{0,07}$ $(COO)_{0,11}(COOH)_{0,09}$ $(O_{ар,ал})_{0,51}$	$C_9H_{7,38}O_{0,82}(ОН_3)_{1,36}(ОН_{ар})_{0,44}$ $(ОН_{ал})_{0,91}(O_{CO})_{0,32}(OON_{COOH})_{0,093}$ $(O_{ар,ал})_{0,53}$
6	$C_6H_{7,38}(ОН_3)_{1,24}(ОН_{ар})_{0,37}$ $(ОН_{ал})_{0,89}(СОН)_{0,10}(CO)_{0,22}$ $(COO)_{0,11}(COOH)_{0,17}$ $(O_{ар,ал})_{0,57}$	$C_9H_{7,65}O_{0,91}(ОН_3)_{1,38}(ОН_{ар})_{0,47}$ $(ОН_{ал})_{0,81}(O_{CO})_{0,32}(OON_{COOH})_{0,093}$ $(O_{ар,ал})_{0,53}$

ибольшим количеством групп $C=O$, $COOR$ и связей $C_{ар}-O-C$, а фракции 5 и 6 содержат совсем незначительное количество боковых цепей с атомами углерода, окисленными до $C=O$, и самое низкое количество алкильных групп $ОН$. Это, возможно, обуславливает необычное поведение высокополярных фракций 1 и 2 при их разделении методом гель-хроматографии, что также может привести к неистинным значениям M_w и M_n . На то, что фракции 1—4 более высокомолекулярны, указывает только длина боковой цепи, которая в среднем в 1,4—2,0 раза выше, чем в структурных звеньях фракций 5 и 6, и то, что в этих фракциях доля звеньев S несколько выше, чем во фракциях 5 и 6.

Полученные нами результаты, по-видимому, не случайны, а отражают особенности, характерные не только для лигнинов травянистых растений. Недавнее исследование периодатного лигнина древесины березы, разделенного на фракции, показало, что в более высокомолекулярных фракциях (как ацетоновых, так и метанольных) концентрируются звенья S. По мере снижения средней ММ их количество во фракциях убывает. С другой стороны, самая высокомолекулярная фракция лигнина высокополярна и не растворяется в метаноле, но растворяется в ацетоне (гель-хроматографию проводили на приборе "Shimadzu GPC LC-4A" на колонках 801, 802, 803, растворитель и элюент — тетрагидрофуран [329]).

Судя по сумме основных связей между структурными звеньями макромолекул лигнинов (последняя строка в табл. 2.27), наиболее высокомолекулярной представляется фракция 3, в которой на одно ароматическое кольцо приходится 1,9 связи между структурными звеньями. Эта же фракция имеет и самый высокий выход. Фракции 2 и 4—6 по количеству связей $C_{ар}-O-C$ и $C_{ар}-C$ подобны друг другу.

Из представленных выше результатов анализа тенденций изменения величин параметров, характеризующих строение лигнинов (содержание звеньев S, G, H, A, A', функциональных групп и связей, в особенности связей, отвечающих за степень конденсированности препарата), очевидна химическая и структурная неоднородность фракций, полученных методом дробного осаждения. Методом дробного осаждения (диэтиловым эфиром из раствора диоксана) ДЗС разделился не столько по ММ, сколько по химическому составу и строению. По-видимому, фракции 1, 2 и 5, 6 содержат наиболее низкомолекулярные фрагменты лигнина, а фракции 3, 4 — наиболее высокомолекулярные ("сшитые") его фрагменты. Фракции 1, 2 высокополярны, поэтому значения M_w и M_n при гель-хроматографии получены для них несколько завышенными, хотя начиная с фракции 3 значениям M_w и M_n можно доверять.

Следовательно, с уверенностью можно сделать заключение, что макромолекулы лигнина различной ММ имеют различное химическое строение, а метод ЯМР является наиболее тонким, неdestructивным инструментом его изучения.

2.3.3. Строение диоксанлигнинов хлопчатника, выделенных из различных его частей на разных стадиях формирования растения

Лигнины проростков и оболочек семян хлопчатника

Диоксанлигнины из зрелых стеблей (ДЗС), проростков семян (ДПС) и оболочек семян (ДОС) хлопчатника (*Gossypium*) сорта 108-Ф.1 были исследованы традиционными химическими методами, методами ИК- и УФ-спектроскопии; на основании данных элементного состава и функционального анализа лигнинов рассчитаны их полуэмпирические формулы [300—302].

Лигнины ДПС и ДОС относительно мало изучены и интересны тем, что первый представляет собой лигнин на самой ранней стадии развития хлопчатника, а образование второго происходит вне прямой связи с камбиальным слоем растения. В работах [300, 301] констатировано, что лигнины ДПС и ДОС отличаются от ДЗС хлопчатника низким содержанием метоксильных и высоким — фенольных гидроксильных групп.

Спектры ЯМР ^1H ДПС и ДОС отличаются от спектра ДЗС тем, что в них в области резонанса атомов водорода ОН-групп к арбоновым кислот (13,5—10,6 м.д.) более отчетливо видна сильно уширенная резонансная линия СООН-групп. Кроме того, в них наблюдается очень широкий сигнал фенольных групп ОН. Это свидетельствует о том, что в структуре этих лигнинов по сравнению с ДЗС присутствуют более разнообразные по строению неэтерифицированные ароматические фрагменты (рис. 2.13).

Анализ данных табл. 2.30 показывает, что ДПС близок по строению к ДОС и отличается от ДЗС более высокими степенью замещенности ароматических колец группами ОН и степенью окисленности боковых цепей до групп СООН и СООН, а также высоким содержанием несвойственных лигнинам структур, имеющих неокисленные насыщенные боковые цепи.

Основные структурные звенья диоксанлигнинов хлопчатника. Резонансные сигналы в диапазонах спектра 154—150 м.д. и 150—140 м.д. свидетельствуют о наличии в структуре лигнина звеньев S и G. Это подтверждается количеством групп CH_3O , приходящихся на одно АК (табл. 2.31). В подспектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2.14—2.18) наблюдаются резонансные сигналы четвертичных ароматических атомов углерода в диапазоне ХС 115—95 м.д. и групп CH_3O

Рис. 2.13. Спектры ЯМР ^1H ДЗС (а), ДПС (б) и ДОС (в) в растворе ГМФА- D_{18}

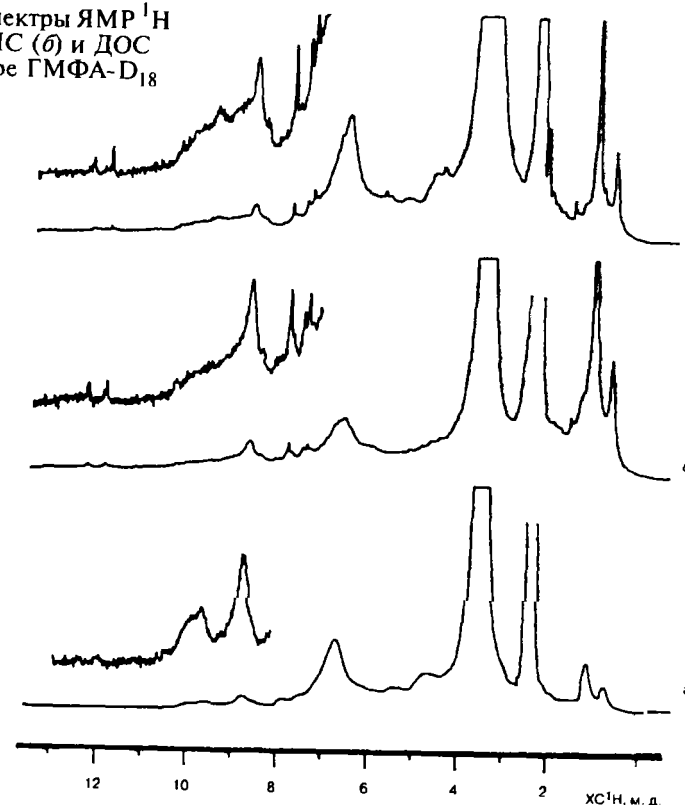


Таблица 2.30. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах лигнинов

Группа	q_x			Диапазон ХС ^1H , м.д.; отнесение сигналов
	ДЗС	ДПС	ДОС	
H_{COOH}	0,004	0,007	0,006	14,0—12,0; ОН карбоксильных групп
H_{CON}	0,006	0,008	0,003	9,7—9,0; Н альдегидных групп
$\text{H}_{\text{ОНар}} (1)$	0,014	0,036	0,020	12,4—9,3; ОН при С-4 G', Н'
$\text{H}_{\text{ОНар}} (2)$	0,013	0,025	0,022	9,3—8,4; ОН при С-4 S', G' ^{a)}
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,229	0,190	0,175	8,4—6,3; Н АК
$\text{H}_{\text{О-ал}}$	0,642	0,394	0,460	6,3—2,9; группы $\text{CH}=\text{CH}$, CHO , CH_2O , CH_3O в α -, β -, γ -положениях к АК, CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha, \beta, \gamma}$	0,056	0,332	0,138	2,9—0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК
$\text{H}_{\text{ОНал}}$	0,052	0,008	0,048	2,9—0,3; ОН алифатические

^{a)} Кольцо G' замещено у С-5.

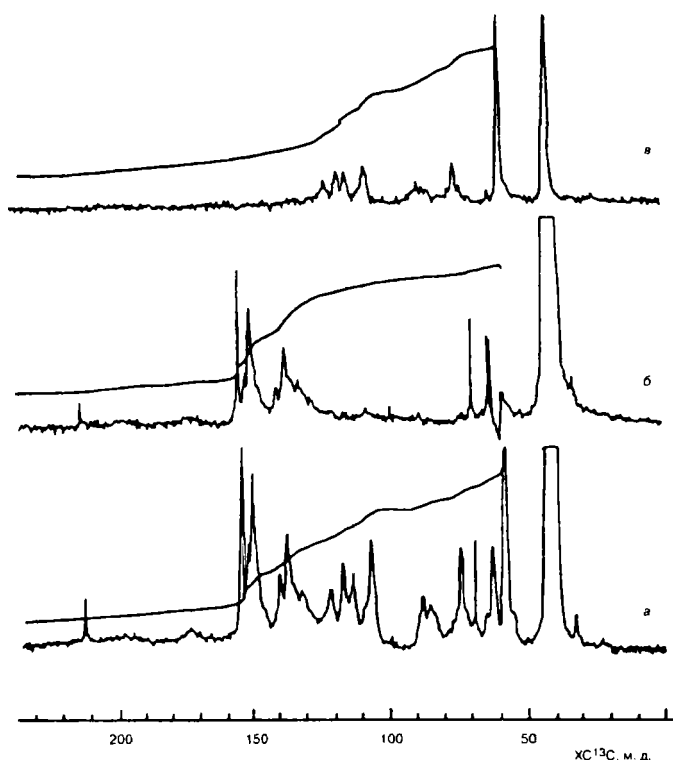


Рис. 2.14. Спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода ДЗС хлопчатника в растворе DMCO-D_6

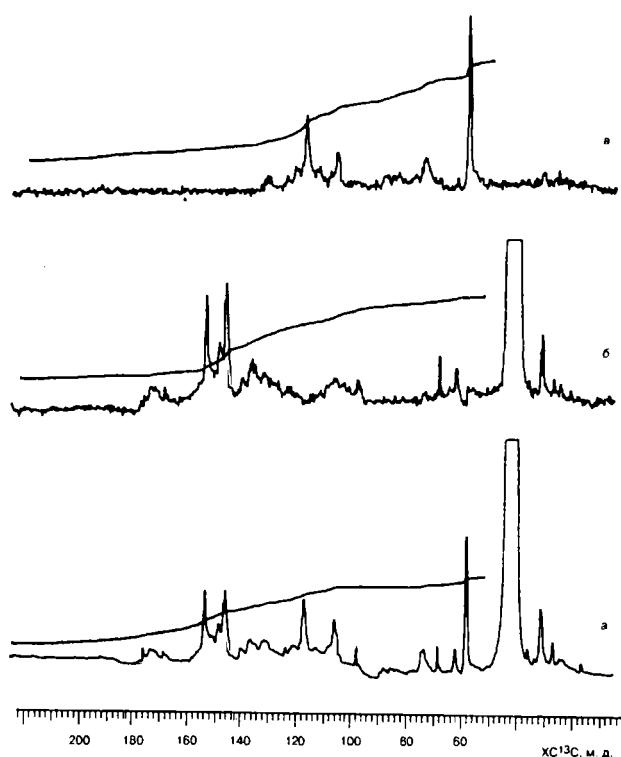


Рис. 2.15. Спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода ДПС хлопчатника в растворе DMCO-D_6

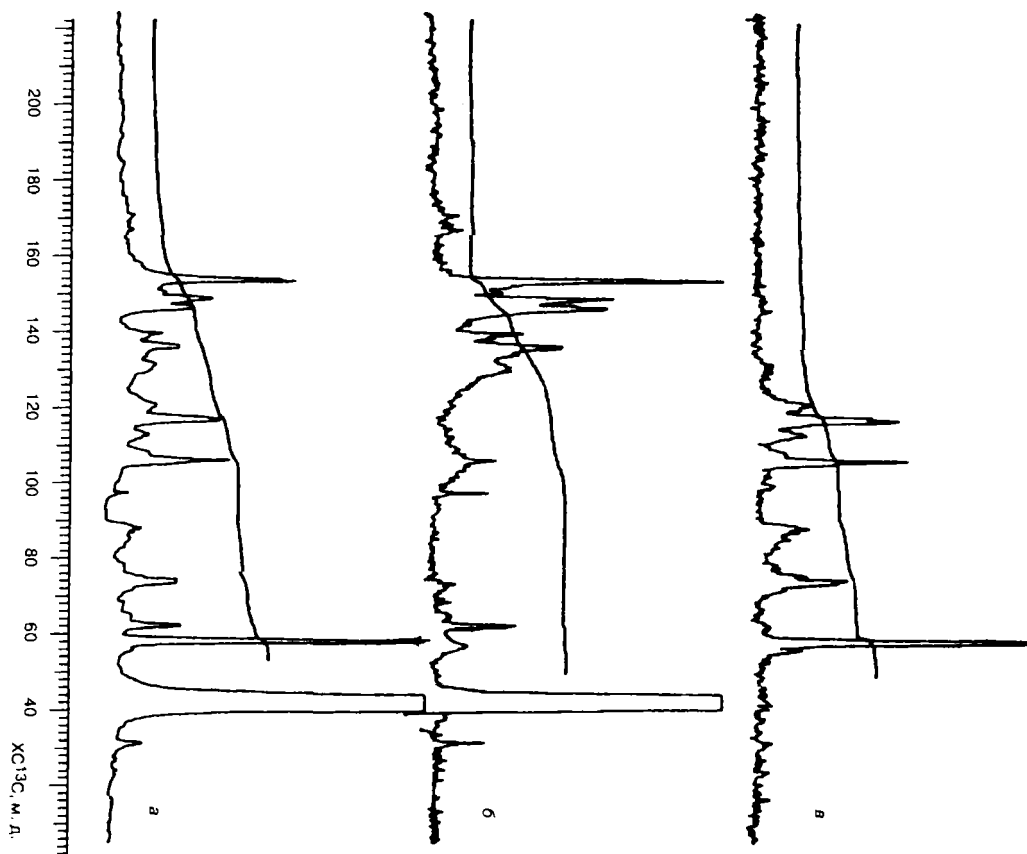


Рис. 2.16. Спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода ДПС хлопчатника в растворе DMCO-D_6

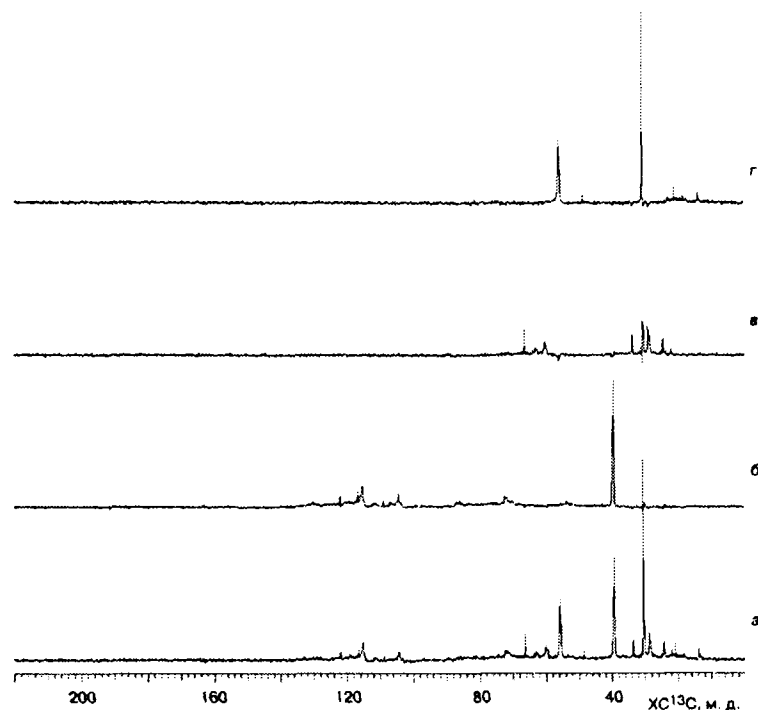


Рис. 2.17. Общий спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры CH (б), CH_2 (в), CH_3 (г) ДПС хлопчатника, полученные по методике DEPT

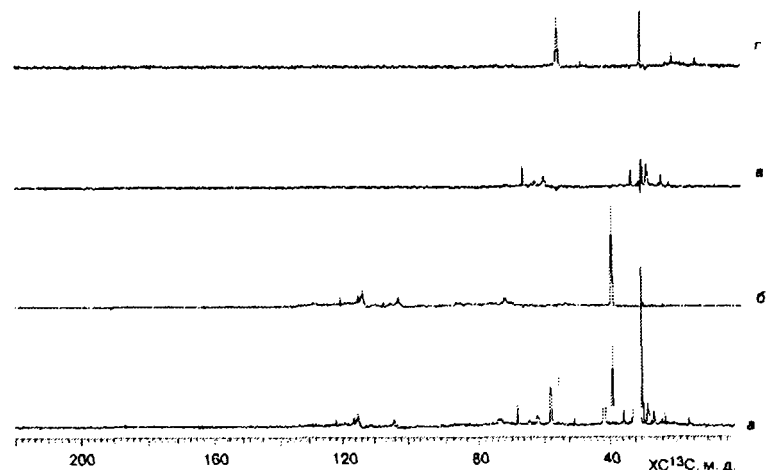


Рис. 2.18. Общий спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры CH (б), CH_2 (в), CH_3 (г) ДОС хлопчатника, полученные по методике DEPT

Таблица 2.31. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в ДЗС, ДПС, ДОС

Группа	n_x			Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; отнесение сигналов
	ДЗС	ДПС	ДОС	
$\text{C}=\text{O}$	0,106	0,334	0,220	220—185; $\text{C}=\text{O}$ кетонов
COH	0,082	0,117	0,035	210—185; $\text{C}=\text{O}$ альдегидов
COOH	0,052	0,101	0,076	185—164; COOH
COOR	0,365	0,774	0,425	185—164; COO сложноэфирные
$\text{CH}=\text{CH}$	0,000	0,000	0,090	156—120; $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (1)	0,295	0,586	0,146	164—156; $\text{C}-4 \text{ H, H}'; \text{C}-2, \text{C}-6 \text{ A, A}'$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (2)	0,823	0,462	0,686	156—151; $\text{C}-3, \text{C}-5 \text{ S; C}-3, \text{C}-5 \text{ G}^{a)}$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (3)	0,359	0,247	0,233	151—148; $\text{C}-4 \text{ G}$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (4)	0,878	1,258	1,429	148—140; $\text{C}-3, \text{C}-4 \text{ G, G}'$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (5)	0,450	0,136	0,207	134—138; $\text{C}-4 \text{ S, S}'; \text{P}_1$ (ЯМР ^1H)
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ (1)	1,823	1,361	1,188	140—123; $\text{C}-1 \text{ S, S}'; \text{C}-1 \text{ G, G}'$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ (2)	0,029	0,258	0,178	123—118; $\text{C}-1 \text{ H, H}'; \text{C}-1 \text{ P}_1$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ (3)	0,255	0,736	0,602	115—95; $\text{C}-1, \text{C}-3 \text{ A, A}'$
$\text{CH}_{\text{ар}}(1)$	0,029	0,158	0,125	132—125; $\text{C}-2, \text{C}-6 \text{ H, H}'$
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,240	0,285	0,318	125—117; $\text{C}-6 \text{ G, G}'$
$\text{CH}_{\text{ар}}(3)$	0,481	0,563	0,545	117—108; $\text{C}-5, \text{C}-2 \text{ G, G}'; \text{C}-3, \text{C}-5 \text{ H, H}'$
$\text{CH}_{\text{ар}}(4)$	0,347	0,234	0,342	108—95; $\text{C}-2, \text{C}-6 \text{ S, S}'; \text{C}-5 \text{ A, A}'$
$\text{CHO}_{\text{ал}}(1)$	0,670	0,253	0,250	90—78; $\text{C}_{\alpha, \beta}$ при $\beta\text{-O}-4, \alpha\text{-O}-4$
$\text{CHO}_{\text{ал}}(2)$	0,648	0,507	0,375	78—64; $\text{C}_{\alpha, \beta}$ в $\text{C}_{\alpha, \beta}-\text{OH}$
$\text{CH}_2\text{O}_{\text{ал}}$	1,082	0,830	1,091	76—59; C_{γ} в CH_2-OR
CH_3O (2)	0,086	0,180	0,116	64—58; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ структуры А
CH_3O (1)	1,305	0,614	0,873	58—54; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$
$\text{CH}_{\beta-\beta}$	0,125	0,098	0,060	54—52; C_{β} при $\beta-\beta$
$\text{CH}_{\beta-5}$	0,038	0,064	0,035	54—50; C_{β} при $\beta-5$
$\text{C}_{\text{ал}}$	0,312	1,911	0,600	45—5; $\text{CH, CH}_2, \text{CH}_3$ алифатические
f_a	0,560	0,522	0,592	164—102

^{a)} G' замещено у $\text{C}-5$.

в диапазоне 64—58 м.д. Как было показано ранее, эти резонансные сигналы могут принадлежать атомам $\text{C}-1$ и $\text{C}-3$ структур А, А' и группе CH_3O структуры А. Наибольшее количество структур А и А' содержится в ДПС.

Интенсивные резонансные сигналы в области 146—145 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C и значительное количество фенольных OH -групп (см. табл. 2.32) ДПС и ДОС свидетельствуют о том, что в макромолекулах этих лигнинов присутствуют структурные звенья, в ко-

торых положения C-3, C-4, C-5 замещены OR-группами (R = H, Alk; Alk ≠ CH₃) типа пирогаллола (П₁) [126] или пирокатехина (П₂) [293]:

Структура	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
П ₁	121,0	109,4	145,2	138,0 (134,0)	145,0	109,4
П ₂	131,2	115,4	145,4	145,0	115,2	120,3

Схему расчета количества структурных звеньев макромолекулы лигнина, приведенную в разд. 1.3.1, пришлось частично изменить:

$$N_{C-1(A+A')} = \left(\frac{n_{C-1, C-3(A+A')}}{2} - n_{OMe} \right) 100. \quad (2.8)$$

Резонансные атомы водорода OH-групп при C-3 и C-5 структур П₁ перекрываются с сигналами OH-групп звеньев S', а резонансные сигналы OH-групп при C-4 этих структур перекрываются с сигналами атомов водорода ароматических колец [248]. Присутствием подобных структур, по-видимому, и объясняется завышенное количество атомов углерода ароматических колец, связанных

Таблица 2.32. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в препаратах диоксанлигнина хлопчатника

Звенья, фрагменты	N _x		
	ДЗС	ДПС	ДОС
S + S'	45	23	34
G + G'	41	15	19
H + H'	2	8	6
A	5	19	18
A'	9	18	12
П ₁	0	17	11
C _{ар} -O	281	269	270
C _{ар} -C	211	207	197
CH _{ар}	109	124	133
C _{бок. цепей}	282	587	291
C _{ал} -O-C _{ал}	13	10	6
C _{ар} -O-C _{ал}	67	25	25
C _{ар} -O-R ^{a)}	18	76	78
OH _{ал}	140	73	89
OH _{ар}	37	89	68

^{a)} C_{ар}, замещенные OR (R=Ar, COR₁).

с атомами водорода, рассчитанных по спектрам ЯМР ¹H, по сравнению с данными из спектров ЯМР ¹³C.

Количество звеньев H, H' и структур типа П₁ рассчитываем, используя резонансные сигналы в областях 135—125 м.д. (C-2 и C-5 H, H' в подспектрах третичных ароматических атомов углерода) и 123—117 м.д. (C-1 структур П₁ и H, H' в подспектрах четвертичных ароматических атомов углерода):

$$N_{П_1} = \left[n_{C-1(П_1 + H + H')} - \frac{n_{C-2, C-6(H + H')}}{2} \right] 100 \quad (2.9)$$

Зная количество структур П₁, вычисляем число неэтерифицированных сиригильных звеньев (S'):

$$S' = \left[n_{C_{ар}-OH(S' + П_1)} - 2n_{C-1(П_1)} \right] 100. \quad (2.10)$$

В препаратах ДПС и ДОС получено соотношение звеньев S:G:H:A:A':П₁, равное соответственно 1:0,66:0,34:0,78:0,81:0,74 и 1:0,55:0,18:0,34:0,54:0,32.

Связи C_{ар}-C. Для диоксанлигнинов хлопчатника характерна очень высокая степень конденсированности: на каждое ароматическое кольцо кроме связи C_{ар}-C₁ приходится 0,97—1,11 связей C_{ар}-C (для сравнения: степень конденсированности лигнина молотой древесины или составляет 0,39). Количество незамещенных атомов углерода ароматических колец (n_{CH_{ар}}) незначительно превышает единицу (см. табл. 2.31, 2.32). Небольшое количество звеньев S и G в лигнинах ДПС и ДОС, значительное количество структур A, A', кетонных, сложноэфирных групп и фенольных групп OH, а также высокая степень конденсированности препаратов говорят о том, что в макромолекулах этих лигнинов присутствуют фрагменты структур, подобных конденсированным (a) и гидролизуемым (б) таннинам (рис. 2.19) [110].

Не исключено, что биофлавоноиды образуют водородные или ковалентные связи с макромолекулой лигнинов ДПС и ДОС при выделении препаратов из проростков семян и оболочек семян хлопчатника.

Боковые цепи и функциональные группы. Длина боковых цепей ДПС существенно отличается от ДЗС и ДОС, она примерно в 2 раза выше. Количество алифатических OH-групп (N_{OH_{ал}}), приходящееся на 100 ароматических колец, приведено в табл. 2.32. В препаратах ДПС и ДОС N_{OH_{ал}} почти в 2 раза меньше, чем в ДЗС. Это

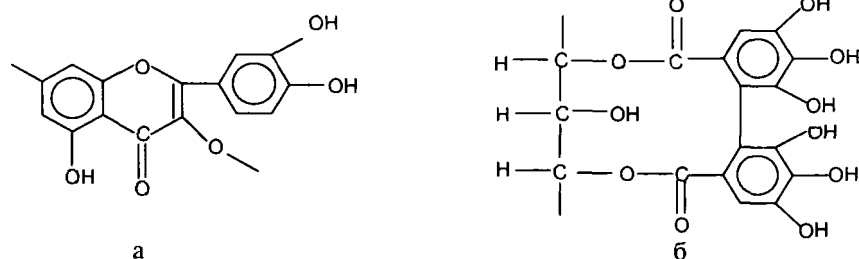


Рис. 2.19. Фрагменты структур танинов

можно объяснить низким содержанием фрагментов $\text{СНО}_{\text{ал}}$ в ДПС и ДОС и $\text{СН}_2\text{О}_{\text{ал}}$ в ДПС, соответствующих α - и γ -положениям боковых цепей, которые преимущественно замещены ОН -группами. В ДПС и ДОС атомы углерода в α - и γ -положениях, по-видимому, окислены до СО - и СОО -групп (см. табл. 2.31), что приводит к меньшему количеству алифатических ОН -групп. Особенно интересно то, что в ДПС сложноэфирных групп особенно много — $77/100\text{С}_6$, что примерно в 2 раза превышает их количество в ДЗС и ДОС.

Результаты анализа методом спектроскопии ЯМР химической структуры ДПС хлопчатника, синтезируемого на самой ранней стадии развития растения и содержащего очень большое количество сложноэфирных групп, могут косвенным образом подтвердить результаты работ Пью и Коннора [305, 306] по энзиматическому дегидрированию модельных соединений, биогенетически родственных лигнину, но не содержащих $\text{С}=\text{С}$ -конъюгированных с ароматическим кольцом связей, которое приводит к образованию сложноэфирных групп. Вероятность образования именно таких структур, а не структур гидролизуемых танинов, в которых обнаруживаются связи $\text{С}_{\text{ар}}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$, подтверждается большим количеством атомов углерода ароматических колец, участвующих в связях $\text{С}_{\text{ар}}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (см. табл. 2.32). Эти результаты свидетельствуют о новых направлениях процессов биосинтеза лигнина и должны рассматриваться как дополнение к теории Фрейденберга, к которой обращаются постоянно при рассмотрении вопросов биосинтеза лигнина.

Арил-алкильные, арил-арильные простые эфирные связи. ДПС и ДОС отличаются от ДЗС низким содержанием связей $\text{С}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{С}_{\text{ал}}$. Это может являться как свидетельством присутствия в препаратах примесей нелигнинного характера, так и признаком структуры лигнина, синтезирующегося на ранней стадии развития растения, или лигнина, образующегося вне связи с камбияльным слоем растения. Такое же низкое содержание арил-алкильных $\text{С}-\text{O}-\text{С}$ -свя-

зей мы наблюдаем в лигнине низкоорганизованных растений, например папоротника.

Для ДПС характерно значительное количество неокисленных насыщенных атомов углерода боковых цепей ($1,911/\text{С}_6$). В результате этого средняя структурная формула ФПЕ из ЯМР далека от таковой, полученной химическим анализом, в отличие от ДЗС и ДОС (табл. 2.33). Большое количество неидентифицированных химическими методами атомов кислорода в диоксанлигнинах хлопчатника, как видно из таблицы, принадлежит сложноэфирным фрагментам.

Результаты количественного анализа, проведенного методом ЯМР, выраженные в % (мас.), хорошо согласуются с результатами анализа, проведенного химическими методами [300—302] (табл. 2.34).

Таблица 2.33. Средние структурные формулы диоксанлигнинов хлопчатника, рассчитанные по данным ЯМР-спектроскопии или по данным химических методов анализа

Лигнин	Средние структурные формулы	
	ЯМР	ХМА
ДЗС	$\text{C}_6\text{H}_{7,38}(\text{OCH}_3)_{1,39}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,37}$ $(\text{OH}_{\text{ал}})_{1,41}(\text{COH})_{0,08}(\text{CO})_{0,11}$ $(\text{COO})_{0,37}(\text{COOH})_{0,05}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,57}$	$\text{C}_9\text{H}_{8,02}\text{O}_{0,96}(\text{OCH}_3)_{1,33}$ $(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,42}(\text{OH}_{\text{ал}})_{0,85}(\text{OCO})_{0,22}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,58}$
ДПС	$\text{C}_6\text{H}_{8,66}(\text{OCH}_3)_{0,79}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,89}$ $(\text{OH}_{\text{ал}})_{0,73}(\text{COH})_{0,12}(\text{CO})_{0,33}$ $(\text{COO})_{0,77}(\text{COOH})_{0,10}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,25}$	$\text{C}_9\text{H}_{9,24}\text{O}_{1,51}(\text{OCH}_3)_{0,53}$ $(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,78}(\text{OH}_{\text{ал}})_{0,48}(\text{OCO})_{0,36}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,22}$
ДОС	$\text{C}_6\text{H}_{8,36}(\text{OCH}_3)_{0,99}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,68}$ $(\text{OH}_{\text{ал}})_{0,89}(\text{COH})_{0,08}(\text{CO})_{0,04}$ $(\text{COO})_{0,43}(\text{COOH})_{0,08}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,25}$	$\text{C}_9\text{H}_{8,09}\text{O}_{0,53}(\text{OCH}_3)_{0,84}$ $(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,69}(\text{OH}_{\text{ал}})_{1,31}(\text{OCO})_{0,40}$ $(\text{O}_{\text{ар,ал}})_{0,31}$

Таблица 2.34. Содержание основных функциональных групп в препаратах диоксанлигнина хлопчатника

Группы	С, % (мас.)				
	ДЗС		ДПС		ДОС
	ЯМР	ХМА	ЯМР	ХМА	ЯМР
$\text{C}=\text{O}$	1,4	2,92	4,1	5,4	3,1
COH	1,1	—	1,2	—	0,5
COOH	1,1	1,27	2,0	—	1,7
COOR	7,5	—	14,9	—	9,3
$\text{OH}_{\text{ар}}$	3,4	3,38	6,7	4,1	5,3
$\text{OH}_{\text{ал}}$	4,4	7,64	5,8	6,8	4,1
CH_3O	20,1	19,52	10,8	8,7	15,1

Для того чтобы сделать более корректные выводы о структуре макромолекул лигнинов, выделенных на ранней стадии развития растения, или лигнина из части растения, не связанного с камбиальным слоем, на наш взгляд, необходимо существенно расширить круг исследуемых объектов растительного происхождения и провести углубленное изучение структуры их лигнинов, используя богатейший арсенал химических методов параллельно с методами количественной спектроскопии ЯМР.

Лигнины внутренней части стебля и коры хлопчатника

Неоднородность химической структуры макромолекул лигнина различных растительных тканей древесины, клеток и даже слоев клеточной стенки в пределах одного вида растений в принципе доказана [332]. Например, известно, что в ядровой древесине лиственных пород содержится гораздо большее количество сиригильных звеньев по сравнению с соответствующей заболонной частью [333]. Исследование коры хвойных и лиственных пород показало, что лигнины коры хвойных пород являются типичными G-лигнинами с повышенным по сравнению с лигнином древесины содержанием H-звеньев. Лигнины коры лиственных пород, будучи G-, S-лигнинами, содержат по сравнению с древесиной больше G-звеньев [334].

Лигнин склерид из коры осины имеет более низкое содержание ОСН₃-групп и более высокое отношение фенольных ОН-групп к ОСН₃ по сравнению с лигнином древесины. Отношение ванилина к сиреневому альдегиду в продуктах нитробензольного окисления лигнина коры составляет 1:3. Спектры ЯМР двух фракций лигнина коры указывают на более высокую степень его конденсации [335]. Исследование лигнинов коры японских хвойных (*Pinus thunbergii*, *Abies firma*, *Griptomera japonica*) и лиственных (*Fagus crenata*, *Magnolia abovata*, *Quercus crispula*) пород методами нитробензольного окисления и этанолиза показало, что в продуктах деградации присутствуют такие же соединения, какие получают из макромолекулы лигнина древесины, но их количественное соотношение иное; в частности, в лигнине коры лиственных пород сиригильных звеньев меньше, чем гваяцильных, по сравнению с лигнином соответствующей древесины [336].

В основном все исследования указывают на сходство строения макромолекул, выделенных из древесины и коры, т. е. незначительные различия в соотношении структурных звеньев. Результаты сравнительного исследования различных морфологических элементов древесины белого дуба (*Quercus alba*) не выявили неоднородности состава лигнина лиственных пород [337].

Известно, что всем методам анализа лигнина, основанным на химической деградации, свойствен общий недостаток: продукты

деструкции образуются только из неконденсированных звеньев, что приводит к неточному определению содержания звеньев H, G, S. Часть количественной информации, например о связях между звеньями, по большей части труднодоступна из-за очень сложных процедур анализа. Следовательно сделать вывод о сходстве или различии химического строения макромолекул лигнинов, выделенных из разных частей растения, только на основании имеющихся результатов химических методов анализа невозможно. Поэтому нами проведен сравнительный анализ химического строения диоксанлигнинов, выделенных из различных частей зрелого стебля хлопчатника: из всего стебля (ДЗС), из внутренней части стебля (ДЛВ) и из коры стебля (ДЛК) — методом количественной спектроскопии ЯМР.

Диоксанлигнины выделены по методике Пеппера, но с предварительным промыванием растения горячей водой. Элементный состав лигнинов (%):

ДЗС: [C] = 56,94; [H] = 6,40;

ДЛВ: [C] = 56,95; [H] = 6,07; [N] = 0,10;

ДЛК: [C] = 56,34; [H] = 5,81; [N] = 0,44.

В табл. 2.35 представлено относительное содержание атомов водорода по структурным фрагментам макромолекул лигнинов, в табл. 2.36 — количество атомов углерода структурных фрагментов и функциональных групп в расчете на одно ароматическое кольцо (n_x), в табл. 2.37 — количество звеньев и связей в макромолекулах лигнинов.

Таблица 2.35. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах диоксанлигнинов различных частей стебля хлопчатника

Группа	q_x			Диапазон ХС ¹ H, м.д.; отнесение сигналов
	ДЗС	ДЛВ	ДЛК	
H _{COOH}	0,004	0,000	0,001	14,0—12,0; ОН карбоксильных групп
H _{CON}	0,006	0,005	0,001	9,7—9,0; Н альдегидных групп
H _{ОНар} (1)	0,014	0,008	0,032	12,0—9,3; ОН при С-4 G', H'
H _{ОНар} (2)	0,013	0,003	0,038	9,3—8,4; ОН при С-4 S'; С-3, С-4 П; С-3, С-5 П ₁
H _{ар}	0,229	0,164	0,161	8,4—6,3; Н АК
H _{О-ал}	0,642	0,751	0,647	6,3—2,9; группы СН, СНО, СН ₂ О, СН ₃ О в α-, β-, γ-положениях к АК; СНО углеводов
H _{α,β,γ}	0,056	0,069	0,120	2,9—0,3; группы СН, СН ₂ , СН ₃ в α-, β-, γ-положениях к АК
H _{ОНал}	0,052	0,000	0,000	

Таблица 2.36. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в диоксанлигнинах, выделенных из различных частей стебля хлопчатника

Группа	n_x			Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; отнесение сигналов
	ДЗС	ДЛВ	ДЛК	
C=O	0,106	0,181	0,176	220—190; C=O кетонов
COH	0,082	0,065	0,001	210—185; C=O альдегидов
COOH	0,052	—	0,012	185—164; COO
COOR	0,365	0,078	0,207	185—164; COO сложноэфирные
C _{ол}	—	0,266	—	156—110; C двойной связи
C _{ар} -O (1)	0,295	0,032	0,163	164—156; C-4 H, H'; C-2, C-4, C-6 A, A'; C-5, C-7 флавоноидов, катехинов
C _{ар} -O (2)	—	0,048	0,119	156—153; C-4 G, G' (α -C=O)
C _{ар} -O (3)	0,823	0,924	1,129	153—151; C-3, C-5 S; C-3, C-5 G (4-O-5)
C _{ар} -O (4)	1,237	1,354	1,213	151—140; C-3, C-4 G, G', П
C _{ар} -O (5)	0,450	0,455	0,350	138—134; C-4 S, S'; C-4 G (4-O-5)
C _{ар} -C (1)	1,823	1,350	0,905	140—123; C-1 S, S', G, G', П
C _{ар} -C (2)	0,179	—	—	119—114; C-1, C-3 A
C _{ар} -C (3)	0,105	—	0,303	114—95; C-1, C-3 A'
CH _{ар} (1)	0,029	—	—	132—125; C-2, C-6 H, H'
CH _{ар} (2)	0,240	0,320	0,297	125—117; C-6 G, G'; C-5, C-6 G, G' (α -C=O); C-6 П
CH _{ар} (3)	0,481	0,387	0,604	117—114; C-5 G, G'; C-3, C-5 H, H'; C-2, C-5 П
CH _{ар} (4)	—	0,387	0,192	114—108; C-2 G, G'
CH _{ар} (5)	0,347	0,741	0,704	108—103; C-2, C-6 S, S'; C-2 G (4-O-5)
CH _{ар} (6)	—	0,043	0,102	105—95; C-5 A, A'
CHO _{ал} (1)	0,674	0,649	0,353	90—78; C _α при α -O-4; C _β при β -O-4
CHO _{ал} (2)	0,643	0,686	0,446	78—64; C _α при β -O-4; C _β при α -O-4; C _α -OH; C _β -OH
CH ₂ O _{ал}	1,082	0,622	0,271	76—58; C _γ в CH ₂ -O-R, CH ₂ OH
CH ₃ O (2)	0,086	—	—	64—58; Ar-OCH ₃ A
CH ₃ O (1)	1,305	1,297	0,993	56—54; Ar-OCH ₃ S, S'; G, G'
CH _{β-β,β-5,β-1}	0,163	0,173	0,066	54—52; C _β в β -β, β -5, β -1
C _{ал}	0,312	0,749	1,103	45—5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
f _a	0,560	0,583	0,639	164—103

Таблица 2.37. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в препаратах лигнинов, выделенных из различных частей стебля хлопчатника

Звенья, фрагменты	N_x		
	ДЗС	ДЛВ	ДЛК
S + S'	45 (4) ^{а)}	46	37
G + G'	41	39	25
H+H'+ A+ A'	15 (5) ^{б)}	16	10
П	0	0	28
C _{ар} -O	281	281	297
CH _{ар}	110	184	190
C _{ар} -O-C	104	125	118
C _{ар} -O-C _{ал}	67	65	35
C _{ар} -O-C _{ар}	18	30	42
C _{ар} -C	211	135	113
C _{бок. цепей}	348	347	263
C _{ар} -OH	37	26	83
C _γ -OH	96	62	27
OCH ₃ (2)	9	0	0
OCH ₃ (1)	131	130	99
C(O)OR	37	8	21
C(O)OH	5	0	1
C=O	11	18	18
COH	8	7	0

^{а)} В скобках — количество звеньев S'.

^{б)} В скобках — количество звеньев A'.

Таблица 2.38. Содержание основных функциональных групп в препаратах лигнина из различных частей стебля хлопчатника

Функциональные группы	C, % (мас.)		
	ДЗС	ДЛВ	ДЛК
C=O	1,31	2,34	2,46
COH	1,05	0,87	0,01
COOH	1,03	0,00	0,26
COOR	7,09	1,58	4,55
CH ₃ O	19,03	18,56	15,39
OH _{ар}	2,94	1,13	6,91

Как видно из табл. 2.36, 2.37 и 2.38, ДЛВ отличается от ДЗС меньшим количеством фенольных OH-групп, атомов углерода боковых цепей, связанных с атомом кислорода, в том числе — сложноэфирных групп, спиртовых CH₂OH-групп, отсутствием COOH-групп, а также меньшим количеством связей C_{ар}-C, определяющих степень конденсированности макромолекулы лигнина, но несколько боль-

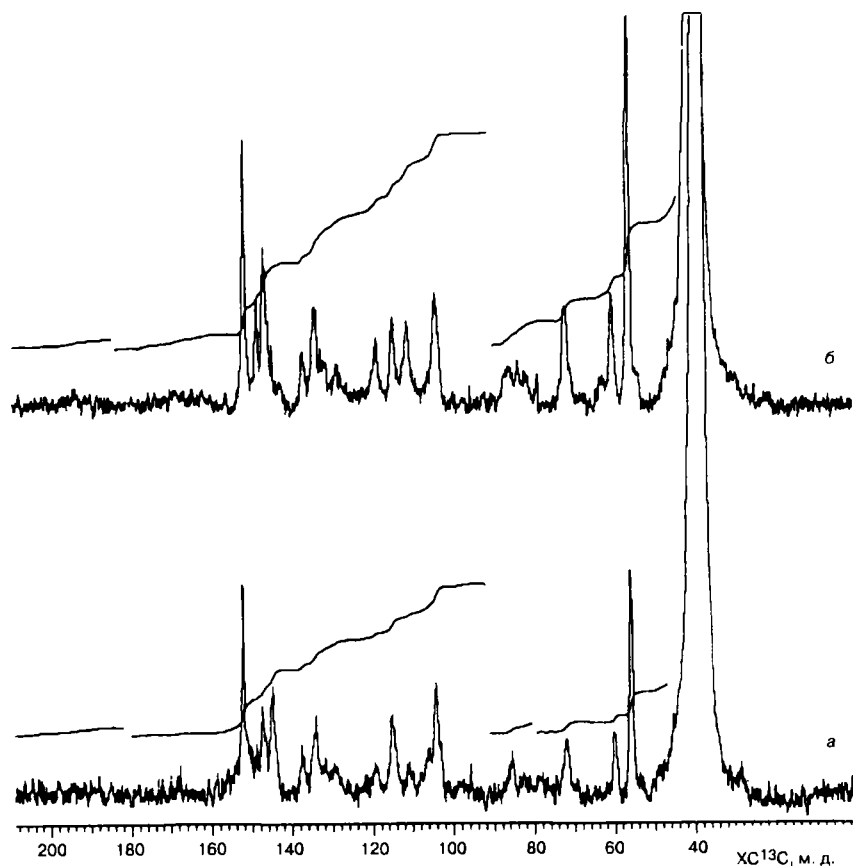


Рис. 2.20. Спектры ЯМР ^{13}C ДЛК (а) и ДЛВ (б) хлопчатника

шим количеством связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$. Количество структурообразующих звеньев S, G и др. в макромолекуле лигнина из внутренней части стебля то же самое, что и во всем стебле. Резонансных сигналов, относящихся к *п*-оксифенильным единицам, в спектрах ЯМР ^{13}C ДЛВ не обнаружено (отсутствуют сигналы с ХС ^{13}C 164–162, 131, 125 м.д. на рис. 2.20).

Макромолекула ДЛК существенно отличается от ДЗС и ДЛВ. В спектрах ЯМР ^{13}C ДЛК, в отличие от ДЗС и ДЛВ, наблюдаются очень интенсивные резонансные сигналы в диапазоне 143–145 м.д., которые могут принадлежать как атомам С-4 колец G в структурах со связями β -1 и 5-5, так и атомам С-3, С-4 структур П [132, 293].

Поскольку количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ невелико, то наиболее предпочтительным остается отнесение этих резонансных сигналов к пирокатехиновым звеньям. На это указывает также очень большое количество фенольных групп и групп $\text{CH}_{\text{ар}}$, имеющих резонанс в диапазоне 117–114 м.д. (С-2, С-5 структур П, замещенных по положению С-1 ароматического кольца).

В ДЛК содержится на 100 АК до 28 звеньев П, 35 звеньев S, 25 звеньев G и 10 — А. Звеньев Н не обнаружено. Степень конденсированности ДЛК намного ниже, чем ДЗС (13/100 C_6 связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$), почти в 2 раза меньше арил-алкильных простых эфирных связей, но почти во столько же раз больше связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$. Количество групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ в 2–3 раза превышает таковое в ДЗС и ДЛВ.

Боковые цепи окислены незначительно и отличаются от боковых цепей ДЗС небольшим количеством атомов углерода, связанных с атомом кислорода: 1,53/ C_6 . Количество фрагментов $\text{C}_7\text{H}_2-\text{OH}$ составляет всего 0,27/ C_6 . Количество пинорезинольных и фенилкупарановых структур (в сумме) в 3 раза ниже, чем в ДЗС.

Такие структурные характеристики ДЛК, как наличие структур П, высокое содержание групп $\text{OH}_{\text{ар}}$, наличие структур А', приводят к заключению, что в препарате лигнина из коры хлопчатника присутствуют полифенольные соединения типа проантоцианидинов, хотя эти группы соединений легко растворяются в горячей воде и, таким образом, должны быть экстрагированы еще на стадии подготовки коры хлопчатника перед выделением лигнина. Присутствие флавоноидов, которые не экстрагируются горячей водой, например флавонов, флаванонов, изофлавонов и т.д., повлекло бы за собой увеличение содержания групп $\text{C}=\text{O}$, а их содержание в ДЛК соизмеримо с таковым для ДЗС и ДЛВ. Низкое количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ в препарате ДЛК также не свидетельствует в пользу наличия флавоноидов, так как в этих соединениях на одно ароматическое кольцо приходится одна связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$. Следовательно, структурные характеристики препарата ДЛК отражают химическое строение макромолекулы лигнина коры хлопчатника.

Итак, можно сделать ряд заключений. Макромолекулы диоксанлигнинов, выделенных из всего стебля и из внутренней части, различаются только степенью конденсированности, количеством арил-арильных простых эфирных и сложноэфирных связей. Химическое строение диоксанлигнина, выделенного из коры хлопчатника, принципиально отличается от них по соотношению структурообразующих звеньев S и G, по наличию большого количества пирокатехиновых структур, короткой боковой цепью, большим количеством групп $\text{OH}_{\text{ар}}$; кроме того, лигнин содержит в 2 раза меньше арил-арильных простых эфирных связей и связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$.

В некоторой степени структура ДЛК похожа на структуру лигнина, полученного из части растения, не связанного с камбиальным слоем, т. е. лигнина из оболочек семян хлопчатника.

Подводя итог представленному циклу исследований неоднородности лигнина методом количественной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , можно с уверенностью говорить об очень высокой чувствительности, информативности и экспрессности этого метода для анализа закономерностей в изменении химической структуры макромолекул лигнинов в зависимости от их молекулярной массы, метода выделения лигнина из древесной матрицы, стадии развития растения, локализации лигнина в различных частях растения. Можно не только констатировать неоднородность макромолекул лигнина различного происхождения, но и количественно охарактеризовать мельчайшие детали различий в их структуре. Это естественным образом побудило нас к изучению реальных технологических процессов и объектов.

2.4. Использование количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в исследовании биохимических, биотехнологических и технологических процессов переработки древесины

Производство технической целлюлозы и других волокнистых материалов — самая важная отрасль химической переработки растительного сырья. Масштабы потребления целлюлозы и бумаги в мире продолжают увеличиваться. Дальнейшее совершенствование технологии производства волокнистых полуфабрикатов ставит следующие задачи: оптимизация качества продукции; увеличение выхода и снижение энергозатрат; уменьшение загрязнения воздуха и водоемов; разработка бессернистых варочных процессов и процессов отбелки, исключающих хлор; полная утилизация побочных продуктов.

В настоящее время в производстве волокнистых полуфабрикатов доминирующая роль сохраняется за сульфатным методом. Однако поставленные задачи создают предпосылки для создания принципиально новых процессов производства целлюлозы с учетом жестких требований защиты окружающей среды. К важнейшим модификациям основных процессов относятся: щелочные методы варки с добавками катализаторов делигнификации (например, натронная варка с антрахиноном (АХ) [338, 339]); бессернистые способы варки (например, натронно-кислородная варка и варка с органическими растворителями [340]); биохимические способы обработки древесины и целлюлозы.

Исследования в области щелочных методов делигнификации, методов с использованием катализаторов делигнификации и органических растворителей привели к немалым успехам в познании этих процессов. Механизм реакций делигнификации древесной матрицы обычно устанавливают, исследуя реакции превращения соединений, моделирующих фрагменты макромолекулы лигнина в том или ином варочном процессе, анализируя состав низкомолекулярных продуктов, образующихся в процессе варки древесины, а также изучая лигнин, выделенный в результате делигнификации растительного сырья. Полное знание химической структуры такого лигнина, несомненно, может дать более реальные представления о процессах, происходящих в результате делигнификации древесины различными способами. Большое количество работ посвящено исследованию лигнинов сульфатных варок хвойных пород древесины, в том числе методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [129]. При этом чаще всего производится функциональный анализ и анализ продуктов нитробензольного окисления или ацидолиза. Только в одной работе с использованием количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C дается более детальный анализ изменений, происходящих в структуре лигнина при сульфатной варке древесины сосны [137].

В этом разделе приводятся результаты исследований методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C химического строения макромолекул лигнинов, полученных как в традиционных процессах переработки лиственных и хвойных пород древесины, так и с использованием последних новаций в области делигнификации древесины и отбелки целлюлозных материалов.

2.4.1. Биотрансформация лигнинов хвойных и лиственных пород под действием микроорганизмов

Как процессы биосинтеза компонентов древесины, так и процессы разрушения растительных тканей происходят под действием ферментов. Ферменты разрушают нерастворимые компоненты растений до простых химических соединений, которые включаются в метаболизм разрушающих растение микроорганизмов.

Микробиологическая деструкция древесины — широко распространенный в природе процесс, который осуществляется естественными ассоциациями микроорганизмов. Знание механизмов ферментативной деструкции древесины и ее компонентов необходимо для защиты древесины от разрушения и для получения из древесины ценной химической продукции.

Древесина может подвергаться воздействию животных и растительных паразитов. К растительным паразитам относят грибы и бактерии. Грибы-паразиты подразделяются на четыре группы.

1. Бурая гниль — грибы, принадлежащие к подотделу базидиальных грибов (*Basidiomycetes*), разрушающих главным образом полисахариды древесины и в некоторой степени лигнин.

2. Белая гниль — грибы, принадлежащие к базидиальным грибам, разрушающим в основном лигнин и в некоторой степени полисахариды. Древесина становится белой и мягкой, поскольку грибы практически не затрагивают целлюлозу.

3. Мягкая гниль — группа грибов, принадлежащих к сумчатым (*Ascomycetes*) и несовершенным (*Fungi imperfecti*), способным разрушать полисахариды и лигнин.

4. Грибы синевы — грибы, которые живут за счет остаточных белков в паренхимных клетках, они способны в ограниченной степени разрушать полисахариды.

Бактерии разрушают древесину ограниченно, поскольку они, размножаясь делением клеток, не могут продвигаться в древесине.

Попытки использовать явление биоделигнификации в практических целях стимулировали изучение процессов, сопровождающих деструкцию лигнина грибами. В основе делигнификации древесины — и химической, и биологической — лежат процессы, связанные с функционализацией и деструкцией лигнина, освобождением его из лигноуглеводной матрицы. Среди многообразия микроорганизмов избирательную и глубокую биодеструкцию лигнина способны наиболее эффективно осуществлять грибы белой гнили. Для всех природных видов грибов белой гнили характерна комбинированная деструкция всех компонентов древесины. Гифы грибов проникают в древесную ткань через поровые мембраны, а также через клеточные стенки, просверливая в них отверстия. Гифы растут преимущественно на внутренней поверхности клеточных стенок и разрушают стенки выделяемыми экзоферментами, в результате чего гифы и прорастают в клеточную стенку [110]. Ферменты, деструктирующие лигнин, должны действовать вне клетки, поскольку им приходится разлагать макромолекулярное вещество. Эти ферменты, по-видимому, связаны с поверхностью гиф таким способом, который допускает контакт с лигнином клеточной стенки. При этом происходит равномерное разрушение клеточной стенки в целом, несмотря на присутствие лишь одной-двух гиф. Полисахариды не образуют никакого защитного барьера для ферментов грибов.

Изменения в лигнине при деструкции грибами белой гнили изучают химическими методами, а также с помощью УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии [341, 342]. При исследовании процессов биодеструкции лигнина применяют несколько подходов. Изучают состав и строение низкомолекулярных продуктов, образующихся в результате биодеструкции лигнина; исследуют реакции биохимического превращения соединений, моделирующих мономерные и

димерные фрагменты лигнина [343]; изучают структуру остаточного биолigniна [344]. Первые два подхода достаточно хорошо методически отработаны и широко используются. Последний, позволяющий получить сведения непосредственно о макромолекуле лигнина, в настоящее время развивается [266, 342, 345, 346].

Установлено, что под действием грибов белой гнили в лигнине увеличивается содержание карбонильных и карбоксильных групп, уменьшается содержание алифатических гидроксильных групп. Содержание групп $\text{ОН}_{\text{ар}}$ может и возрастать, и понижаться. Уменьшается содержание метоксильных групп и увеличивается массовая доля атомов кислорода. Увеличение содержания кислорода объясняют окислением α -углеродных атомов и окислительной деструкцией связей между β - и γ -углеродными атомами пропановой цепи. Дальнейшей ступенью деструкции лигнина под действием грибов является окислительное расщепление связей β -О-4. На примере синтетического дегидрополимера из кониферилового спирта было показано, что грибы белой гнили способны не только деметоксилировать, но и расщеплять ароматическое кольцо [341, 347—350]. Анализ компонентов древесины березы, пораженной белой гнилью, показал, что макромолекулы практически не подвергаются фрагментации и процесс деструкции заключается в отщеплении концевых групп. Некоторая часть лигнина превращается в высококонденсированный продукт. Реакции, обратные ферментативной деструкции, обнаружили при выращивании грибов *Heterobasidion annsum* и *Coriolus versicolor* на лигнине молотой древесины и лигносульфонатах [351, 352]. Модельные эксперименты указывают на образование бифенильных структур в присутствии фермента лакказы, добавка ингибиторов лакказы предотвращает конденсацию.

Большинство реакций, приводящих к деструкции лигнина, изучено для гриба *Ph. chrysosporium* и лигниназы, выделенной из культуральной жидкости этого гриба. Гриб *Phanerochaete chrysosporium* обладает довольно мощной целлюлазной активностью: наряду с деструкцией лигнина он потребляет значительное количество целлюлозы. Поиск новых видов грибов, способных к активной деструкции лигнина, привел исследователей к выделению чрезвычайно активных лигнолитических культур, которые интенсивно изучаются, поскольку биохимия их действия может отличаться от воздействия *Ph. chrysosporium*. К таким культурам относятся грибы *Ph. sanguinea* (Fr.) Bres. ВКМФ-2487D и *Trametes villosus* (Lloyd) Kreisel 0276, которые зарекомендовали себя высокоселективными делигнификаторами в безопасных биотехнологиях варки и отбелки целлюлозы [353—356]. Из лигнолитических ферментов у *T. villosus* обнаружены лигниназа и лакказа, у *Ph. sanguinea* — Mn-зависимая пероксидаза. Лигниназа *Ph. sanguinea* либо локализована в клетке ли-

бо связана с мембранами клеточной стенки. Оба гриба продуцируют высокоактивный комплекс гемицеллюлазных ферментов [354].

Методом количественной спектроскопии ЯМР исследованы лигнины древесины, относящейся к различным ботаническим группам — хвойных и лиственных пород, которые были подвергнуты воздействию грибов *Ph. sanguinea* и *T. villosus* с различной продолжительностью инкубирования. Из образцов разрушенной древесины с близкой потерей массы (ПМД, %) по модифицированному методу Бьеркмана были выделены биолигнины древесины осины (1—8, 9—11) и лиственницы (12—15).

Изменение химической структуры лигнина лиственной породы древесины под действием грибов белой гнили. С увеличением ПМД осины при воздействии гриба *Ph. sanguinea* в биолигнинах 2—8 повышается доля кислорода (табл. 2.39). Лигнины содержат большое количество углеводов. В растворах лигнинов 2—8 свободные углеводы не обнаружены. Очевидно, углеводы химически связаны с лигнином, поскольку попытки очистить лигнин от углеводной части оказались безуспешными и сопровождались большими потерями препарата [357]. Лишь после кислотного гидролиза идентифицированы ксилоза, глюкоза и в следовых количествах глюкуроновая кислота [357]. Характеристики препаратов биолигнинов приведены в табл. 2.39—2.41.

В спектрах ЯМР ^1H биолигнинов 2—8 в отличие от спектров ЛМРО и биолигнина 1 присутствует резонансный сигнал с ХС ^1H 1,93 м.д. Этот сигнал можно отнести к атомам водорода метильной группы в ацетильном фрагменте [115]. Его интенсивность повышается с увеличением содержания углеводов в препаратах 2—8.

Таблица 2.39. Потеря массы древесины (ПМД), элементный состав лигнинов 1—8, содержание в них метоксильных групп и углеводов, % (мас.)^{а)}

Лигнины	ПМД	Элементный состав			OCH_3	Углеводы
		[C]	[H]	[O]		
ЛМРО		55,87	6,36	33,61	16,88	0,7
1	0,0	55,50	6,42	35,31	14,63	0,7
2	1,5	52,40	5,93	38,37	11,96	10,4
3	2,8	51,10	6,20	40,60	11,08	17,5
4	6,4	48,90	5,70	43,20	8,56	22,0
5	9,6	49,50	6,04	41,36	9,39	19,1
6	1,0	51,98	5,76	42,26	—	17,2
7	17,2	50,90	6,10	42,99	9,09	19,0
8	23,0	48,39	6,49	45,12	8,85	25,0

^{а)} Результаты химических методов анализа.

Следовательно, можно предположить, что углеводы ацетилированы. В области резонанса атомов водорода фенольных групп ОН биолигнинов наибольшие изменения претерпевают резонансные сигналы сиригильных фрагментов: их интенсивность в спектрах биолигнинов с ПМД 13—23% снижается до нуля. Причиной этого явления могут быть реакции, протекающие по группам $\text{OH}_{\text{ар}}$ сиригильных колец. В спектрах ЯМР ^1H биолигнинов отсутствуют резонансные сигналы атомов водорода карбонильных групп.

Таблица 2.40. Содержание углеводов (Хул) и ацетильных групп (Ас) в препаратах ЛМРО и биолигнинов 1—8 (ЯМР ^{13}C)

Углеводы, ацетильная группа	С, % (мас.)								
	ЛМРО	1	2	3	4	5	6	7	8
Хул	0,0	0,0	7,2	17,0	17,0	12,3	15,6	12,6	21,0
Ас	0,0	0,0	2,6	2,31	3,4	13,9	1,9	2,7	5,2
Хул+Ас	0,0	0,0	9,7	19,4	20,4	16,2	17,5	15,4	26,2
Хул : Ас	—	—	1:0,9	1:0,4	1:0,5	1:0,8	1:0,4	1:0,6	1:0,6

Таблица 2.41. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в биолигнинах 1—8

Звенья, фрагменты	N_x								
	ЛМРО	1	2	3	4	5	6	7	8
ПМД, % (мас.)	—	0,0	1,5	2,8	6,4	9,6	13,0	17,2	23,0
S + S'	58	54	54	43	48	52	54	47	49
G + G'	28	24	24	18	3	32	19	35	39
H + A + A'	14	12	13	14	12	12	14	13	12
P_2	0	10	9	25	37	6	13	5	0
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	268	248	263	272	231	247	285	271	237
$\text{CH}_{\text{ар}}$	210	227	254	234	256	238	211	255	230
$\text{C}_{\text{бок.цепей}}$	532	445	584	586	578	547	612	722	630
CH_2O	203	87	113	70	114	103	92	95	100
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	22	25	0	0	13	15	7	0	26
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\alpha}$	100	100	90	94	100	100	100	78	100
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	94	81	98	117	82	73	131	130	76
$\text{OH}_{\text{ар}}$	20	37	40	51	50	39	27	28	25
CH_3O	154	130	132	104	99	134	127	113	139
$\text{C}=\text{O}, \text{COH}$	9	21	40	75	54	42	88	124	76
COOH	3	0	0	0	0	0	0	0	0
COOR	67	62	90	147	99	114	172	195	132
f_a препарата	0,46	0,51	0,41	0,39	0,39	0,39	0,39	0,37	0,33
f_a лигнина	0,46	0,51	0,44	0,46	0,47	0,46	0,44	0,42	0,42

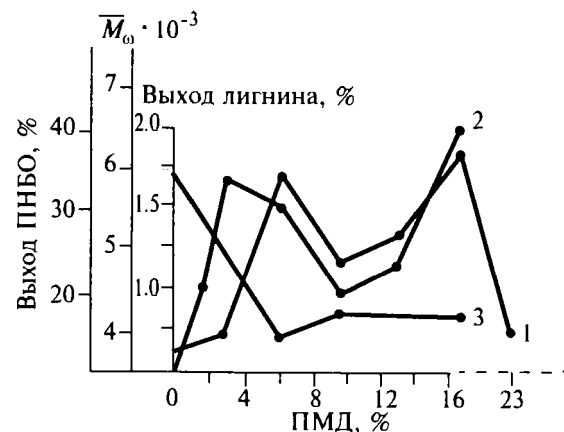


Рис. 2.21. Зависимость изменения M_w биополимеров (1), выхода биополимеров при экстракции (2), выход продуктов их нитробензольного окисления (ПНБО) (3) от ПМД после воздействия гриба *Ph. sanguinea* на древесину осины [356]

Спектры ЯМР ^{13}C биополимеров 2–8 подтвердили присутствие ацетилированных углеводов в этих препаратах (резонансные сигналы одинаковой интенсивности при 169,7 м.д. (COO) и 21,1 м.д. (CH_3), а также в диапазонах 102–92, 77–69, 64–62 м.д.). Содержание этих компонентов в препаратах лигнинов указано в табл. 2.40. Степень ацетилирования углеводной части биополимеров 3, 4, 6–8 составляет 0,4–0,6 ацетильной группы на одно ксилановое звено, что характерно для ксилана лиственных пород древесины [110].

Анализ спектров ЯМР ^{13}C показал, что содержание функциональных групп в биополимерах с ростом ПМД варьирует в широких пределах. Прямой зависимости между изменениями количественных характеристик строения макромолекул лигнинов и величиной ПМД не наблюдается (см. табл. 2.41), как не наблюдается прямой зависимости выхода и M_w биополимеров от ПМД (рис. 2.21).

Вариации величин M_w можно объяснить двумя причинами. Одна из них — способность внеклеточных ферментов грибов диффундировать в клеточные стенки, разрушать лигноуглеводную матрицу и обеспечивать со временем более легкую экстракцию высокомолекулярного лигнина. С этих позиций увеличение выхода лигнина при извлечении его из древесины осины с ПМД > 9,6% и одновременное увеличение M_w можно рассматривать как свидетельство выделения из древесины более высокомолекулярного лигнина. Другая причина — непосредственная поликонденсация лигнина в результате образования феноксирадикалов за счет деятельности фенолоксидазных ферментов гриба. Это позволяет объяснить отсутствие прямой зависимости между изменениями количественных значений структурных характеристик биополимеров с увеличением ПМД. Так, например, суммарное количество групп

$\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}(\text{O})\text{O}$ возрастает в интервале ПМД 0–2,8%, уменьшается в интервале ПМД 6,4–9,6% и вновь увеличивается в интервале ПМД 13,0–17,2%. Это наблюдается и для связей, и для структурообразующих звеньев S и G биополимеров. При ПМД > 9,6% резко возрастает количество связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}$ между звеньями макромолекулы лигнина, количество звеньев G становится на 7–10% выше, чем в ЛМРО.

Исходя из вышеизложенного, процесс биодеструкции древесины осины грибом *Ph. sanguinea* можно разделить на два этапа: при ПМД от 0 до 9,6% происходит изменение структуры лигнина под действием ферментов гриба, а при ПМД > 9,6% изменения, вероятно, носят суммарный характер, связанный как с биодеструкцией лигнина, так и с появлением качественно иного лигнина, высвобождающегося из более глубоких слоев клеточной стенки и срединной пластинки.

В спектрах ЯМР ^{13}C биополимеров существенно увеличивается интенсивность сигналов групп $\text{C}=\text{O}$ и COOR по сравнению со спектром ЛМРО. При этом увеличивается интенсивность сигналов с ХС 149, 123, 113–112, 108–105 м.д., относящихся соответственно к атомам С-3, С-2, С-6 звеньев G и С-3, С-2 звеньев S с группой $\alpha-\text{C}=\text{O}$. Это позволяет констатировать наличие окислительных процессов при биодеструкции лигнина грибом *Ph. sanguinea* по α -положению боковой цепи. С увеличением содержания групп $\text{C}=\text{O}$ и COOR уменьшается количество атомов C_γ . Следовательно, окислительные процессы затрагивают и атомы C_γ . Учитывая, что в биополимерах нет карбоксильных групп, но довольно большое количество сложноэфирных, можно предположить, что окисление сопровождается реакцией этерификации.

Уменьшение количества групп OSN_3 и увеличение содержания 3,4-диоксифенильных звеньев и групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ в биополимерах 1–4 свидетельствует о реакциях деметилирования или деметоксилирования лигнина. Конденсированность биополимеров 2–7 ниже, чем в ЛМРО и лигнине 1, а в биополимерах 2, 3, 7 количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$ составляет менее одной на ароматическое кольцо.

Следовательно, один из возможных путей биодеструкции лигнина реализуется за счет разрыва алкил-арильных связей, в том числе и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_\alpha$, тогда как для базидиальных грибов наиболее характерной является реакция расщепления связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ боковой цепи. Параллельно реакциям расщепления связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ протекают реакции, приводящие к образованию связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ал}}$ и, возможно, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$: количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании таких связей, возрастает в биополимерах 3, 6, 7.

Доля атомов углерода ароматических колец в биолигнинах 1—8 не изменяется с ростом ПМД. С одной стороны, это может свидетельствовать об отсутствии окислительного расщепления ароматических колец. С другой стороны, деструкция ароматического кольца может происходить одновременно с расщеплением алкиларильных связей. При этом отщепляется не только ароматическое кольцо, но и боковая цепочка. Тогда f_a высокомолекулярной части лигнина не изменится.

Особый интерес представляют сложноэфирные группы. Предположение о том, что они связывают углеводы с макромолекулой лигнина, т. е. являются лигноуглеводными, не подтверждается расчетом: если из общего количества атомов углерода, имеющих сигналы в области 185—163 м.д., вычесть количество ацетильных групп, то на одно углеводное кольцо будет приходиться 5—6 сложноэфирных групп. Появление сложноэфирных связей в биолигнинах можно было бы объяснить деструкцией ароматических колец, приводящей к образованию оксалатов и циклических карбонатов [358]. Однако в этом случае должен был бы уменьшиться фактор ароматичности f_a . Если учесть, что количество фрагментов CH_2O в биолигнинах уменьшается в 1,7—2,9 раза, количество атомов C_β в связях β - β , β -5, β -1 уменьшается в 1,2—5,0 раза, а доля атомов ароматических колец практически не изменяется, то можно вновь прийти к заключению, что одним из путей образования сложноэфирных связей может быть реакция окисления атомов углерода боковых цепей, в особенности C_γ , до COOH -групп с последующей реакцией этерификации. Существует также точка зрения, что сложноэфирные связи появляются после биообработки в результате взаимодействия COOH -групп с липидными структурами гриба [359].

В табл. 2.42 представлены структурные характеристики биолигнинов, выделенных из древесины осины после воздействия гриба *T. villosus*. Установлено, что деструктирующая способность гриба *T. villosus* намного выше, чем гриба *Ph. sanguinea*: за 7 сут инкубирования он разрушает более 50% лигнина осины, в то время как *Ph. sanguinea* за 15 сут — только 38% [354]. Однако изменения, которые претерпевает структура лигнина под воздействием гриба *T. villosus*, во многом подобны изменениям при воздействии гриба *Ph. sanguinea*. Отличие состоит только в том, что за счет лигниназы гриб *T. villosus* более активно деструктирует лигнин по углерод-углеродным связям боковых цепей, в результате чего они становятся в 1,5 раза короче, чем в ЛМРО, и менее окислены. Атомы C_γ (CH_2O в табл. 2.41) в меньшей степени подвергаются окислению до COOH -групп, чем в биолигнинах 1—8. Возможно, поэтому в лигнинах 9—11 образуется гораздо меньше сложноэфирных связей.

Изменение химической структуры лигнина древесины хвойной породы под действием грибов белой гнили. Спектры ЯМР ^1H биолигнинов лиственницы 12—15 отличаются от спектра ЛМРЛ наличием интенсивных резонансных сигналов в диапазоне 8,2—7,4 м.д., которые можно отнести к атомам водорода при атомах $\text{C}-2$ и $\text{C}-6$ ароматических колец в том случае, если в положении $\text{C}-1$ имеется заместитель с группой $\text{C}=\text{O}$, причем в спектрах биолигнинов 12, 14 и 15 интенсивность резонансных сигналов в этом диапазоне значительно больше, чем в спектре биолигнина 13.

В слабopольной области спектров ЯМР ^1H биолигнинов лиственницы, зарегистрированных в растворе ГМФА- D_{18} (14,0—11,0 м.д.), наблюдаются сигналы, которые могут принадлежать атомам водорода COOH -групп и OH -групп фенольных фрагментов с сильным электроноакцепторным заместителем в *para*-положении к OH -группе. Если все сигналы в этой области спектра отнести к резонансу атомов водорода COOH -групп, то в лигнине ЛМРЛ на 100 ароматических колец может приходиться 7 групп COOH , а в биолигнинах — только 3—4.

Спектры ЯМР ^{13}C биолигнинов 13, 14, 15, в отличие от спектра ЛМРЛ (см. рис. 2.22), имеют интенсивные резонансные сигналы

Таблица 2.42. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в биолигнинах 9—11, выделенных из древесины осины, инокулированной грибом *T. villosus*

Структурный фрагмент	N_x		
	9	10	11
ПМД, % (мас.)	4,9	8,8	15,9
$\text{S} + \text{S}'$	50 (14) ^{a)}	59 (18)	49 (21)
$\text{G} + \text{G}'$	30	18	32
$\text{H} + \text{A} + \text{A}'$	10	11	14
П	10	12	5
C_6 ок.цепи	363	389	382
CH_2O	121	125	121
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	43	0	20
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_\alpha$	100	97	100
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	78	108	99
$\text{OH}_{\text{ар}}$	34	39	18
CH_3O	131	137	131
$\text{C}=\text{OCON}$	38	25	24
COOR	56	79	84
f_a лигнина	0,51	0,52	0,49

^{a)} В скобках — количество звеньев, содержащих $\alpha-\text{C}=\text{O}$.

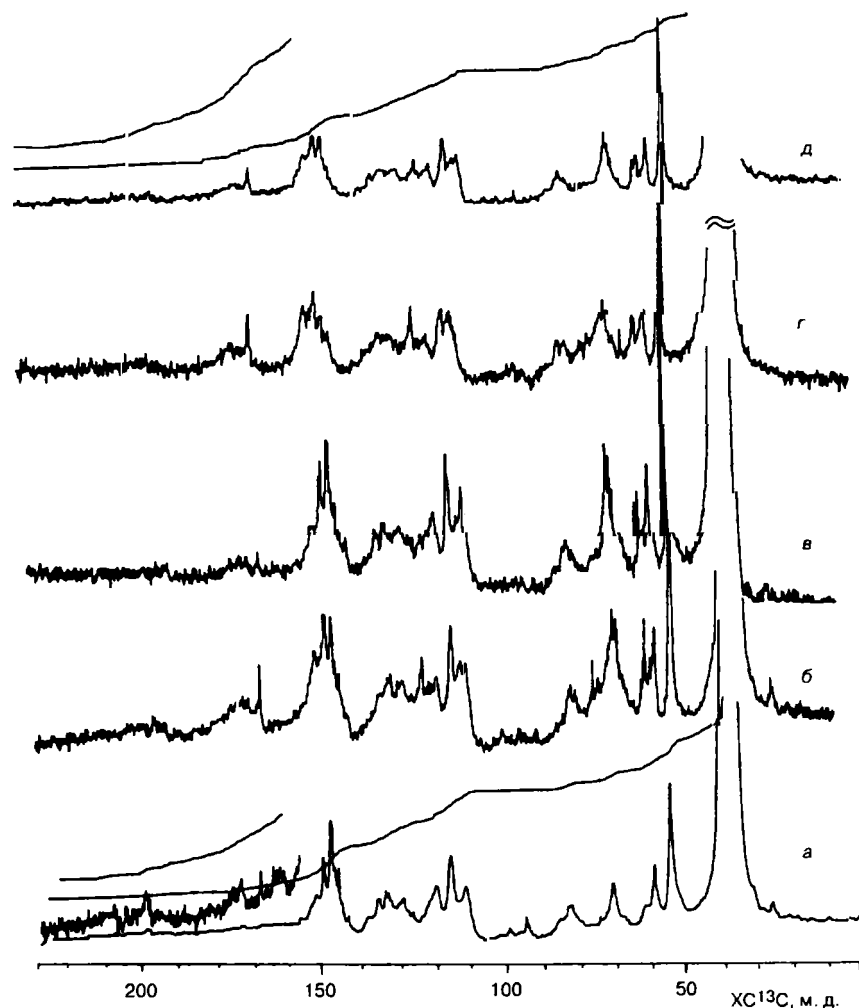


Рис. 2.22. Спектры ЯМР ^{13}C лигнинов лиственницы, выделенных из здоровой (а) и разрушенной грибом *Ph. sanguinea* (б–д) древесины

в диапазонах 210–190 и 185–163 м.д. Резонансные сигналы с ХС в области 185–163 м.д. спектра ^{13}C лигнина, выделенного из древесины ели, инокулированной грибом *Ph. chrysosporium*, авторы [342] отнесли к резонансу COOH -групп (их количество возросло с 10/100 C_6 в лигнине здоровой древесины ели до 35/100 C_6 в биолигнине [342]). Поскольку спектры ЯМР ^1H лигнинов 12–15 по-

казали, что в их структуре содержится незначительное количество COOH -групп, можно принять, что практически все сигналы в области 185–163 м.д. принадлежат сложным эфирам. С ростом интенсивности сигналов групп C=O и COOR растет и интенсивность резонансных сигналов с ХС 152–150, 149, 122–121, 115 и 112 м.д. Эти сигналы характерны соответственно для атомов С-4, С-3, С-6, С-5 и С-2 гваяцильных фрагментов с $\alpha\text{-C=O}$ - либо $\alpha\text{-COO}$ -группой в боковой цепи. Следовательно, как и в лиственных породах древесины, в лигнине древесины хвойной породы под воздействием гриба *Ph. sanguinea* происходят окислительные процессы, которые сопровождаются появлением в биолигнинах большого количества групп C=O и COOR , причем большая часть этих групп находится в α -положении к боковой цепи.

Уменьшение в спектре ЯМР ^{13}C биолигнина 15 интенсивности сигнала 59–54 м.д., принадлежащего углероду OCH_3 -группы, позволяет констатировать наличие процесса деметоксилирования. Следует отметить, что деметоксилирование лигнина лиственницы наблюдается только при значительных ПМД (14,5%), в отличие от лигнина осины (при ПМД 1,5%), и сопровождается образованием П-фрагментов.

Данные табл. 2.43 свидетельствуют об отсутствии прямой взаимосвязи между увеличением ПМД, т. е. глубиной биодеструкции древесины лиственницы, и изменением количества отдельных функциональных групп, фрагментов и связей в биолигнинах 12–15.

Как и в случае с лиственным лигнином, обращает на себя внимание тот факт, что ряд параметров, описывающих химическую структуру биолигнина 13, имеет либо самые низкие, либо максимально высокие значения, в отличие от структурных параметров других лигнинов. Кроме того, по количеству групп C=O и OH , а также связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$ лигнин 13 близок к ЛМРЛ и отличается тем, что содержит большее количество звеньев G и связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-C}$. Следовательно, можно предположить, что лигнин 13 — это труд-

Таблица 2.43. Элементный состав, содержание метоксильных групп и углеводов ЛМРЛ и биолигнинов 12–15, % (мас.)

Лигнин	ПМД	Элементный состав			OCH_3		Углеводы	
		[C]	[H]	[O]	ХМА	ЯМР	ХМА	ЯМР
ЛМРЛ	0,0	60,55	5,44	32,06	12,1	13,6	2,3	1,8
12	2,1	54,80	5,36	36,84	8,1	10,0	2,5	3,3
13	4,5	56,31	5,68	38,01	8,9	11,6	6,2	8,4
14	6,9	54,40	5,18	40,42	8,5	11,4	13,4	12,3
15	14,5	53,79	5,27	40,96	9,5	9,7	10,5	8,1

нодоступный для окисления и выделения из древесной матрицы лигнина, несколько отличный по строению от ЛМРЛ.

Во всех спектрах ЯМР ^{13}C препаратов лигнинов 12—15 наблюдаются резонансные сигналы атомов углерода углеводов. Их содержание приведено в табл. 2.44. Снижение степени ароматичности лигнинов 12, 14 и 15 может, с одной стороны, быть следствием увеличения доли сложноэфирных групп в структуре макромолекул, а также количества групп CH , CH_2 , CH_3 , не связанных с атомами кислорода. Появление этих фрагментов в биолигнинах трудно объяснить. Возможно, это связано со способностью грибов синтезировать алифатические окисленные структуры с COOH -группами, которые вступают в реакцию этерификации с молекулой лигнина. С другой стороны, снижение степени ароматичности биолигнинов можно связать с реакцией расщепления ароматических колец, при которой, как известно, происходит образование окисленных алифатических фрагментов, в том числе содержащих сложноэфирные группы [358].

Характер воздействия гриба *Ph. sanguinea* на лигнин хвойной породы древесины отличается от воздействия его на лигнин лиственной породы тем, что связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ и тем более $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\alpha}$ в мак-

Таблица 2.44. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в ЛМРЛ и биолигнинах 12—15 лиственницы

Звенья, фрагменты	N_x				
	ЛМРЛ	12	13	14	15
ПМД, % (мас.)	—	2,1	4,5	6,9	14,5
G + G'	86	85	93	90	78
G с $\alpha\text{-C=O}$	33	51	31	51	54
П	14	15	7	9	21
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	221	244	214	210	233
$\text{CH}_{\text{ар}}$	235	212	236	249	228
$\text{C}_{\text{бок. цепей}}$	285	386	342	345	387
CH_2O	66	70	65	57	59
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	51	44	55	41	39
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	98	110	85	69	102
$\text{OH}_{\text{ар}}$	37	49	36	50	47
CH_3O	86	85	93	90	78
C=O , CON	27	46	23	35	51
COOH	7	3	3	3	3
COOR	20	94	39	87	91
f_a препарата	0,61	0,49	0,52	0,49	0,53
f_a лигнина	0,62	0,50	0,55	0,54	0,57

ромолекуле практически не расщепляются. Увеличение содержания сложноэфирных групп нельзя связать с окислением атомов C_{γ} до групп COOH с последующей реакцией этерификации, как в макромолекуле лиственного лигнина, поскольку количество фрагментов CH_2O с ростом ПМД не изменяется.

Химические превращения лигнина в процессе биодеструкции и последующей органосольвентной делигнификации лиственной породы древесины. Использование алифатических спиртов для делигнификации древесины все более привлекает внимание исследователей как экологически чистый метод получения целлюлозы. В условиях водно-этанольной варки для того, чтобы достичь высокой степени делигнификации (например, 10 ед. Каппа), требующейся для лучшей белимости целлюлозы, необходимо использовать высокие концентрации катализатора или увеличивать продолжительность варки. Это приводит к гидролитической деструкции целлюлозы, т. е. к потере выхода и снижению почти в 2 раза средней степени полимеризации целлюлозы. При концентрации катализатора HCl 0,2% получается целлюлоза с выходом 52—53% и жесткостью 19—20 ед. Каппа. Сочетание органосольвентной варки (ОСВ) с биопредобработкой древесного сырья позволяет увеличить степень делигнификации. Жесткость получаемой целлюлозы уменьшается на 8—9 ед. Каппа, степень полимеризации увеличивается в 2 раза при сохранении выхода целлюлозы. Ферментативная предобработка древесины позволяет сократить продолжительность водно-этанольной варки в 1,2 раза (120 мин) для получения полуфабрикатов той же степени делигнификации [354, 360].

Исследование химической структуры лигнинов, полученных в результате органосольвентной делигнификации древесины, предельно обработанной грибами белой гнили *Ph. chrysosporium*, *Ph. sanguinea* и *T. villosus*, позволило получить сведения о реакциях, сопровождающих процесс делигнификации [354]. Наилучшие результаты наблюдали при использовании гриба *T. villosus*, поскольку целлюлоза в этом случае менее деструктирована [354, 360] (табл. 2.45).

Нормированные по площади совмещенные гель-хроматограммы щелоков ОСВ биологически обработанной древесины осины (ОСВБ) отличаются от гель-хроматограмм щелока ОСВ исходной древесины тем, что имеют бимодальный характер, т. е. содержат как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные компоненты. С увеличением времени биообработки древесины грибами доля низкомолекулярных фракций увеличивается. Пик высокомолекулярной фракции щелоков ОСВБ сдвинут в область более высоких молекулярных масс по сравнению с высокомолекулярным пиком щелока исходной древесины. Увеличение молекулярной массы лигнина в процессе ОСВ возможно за счет конденсационных процессов, происходящих в результате интенсивного химического и

термического воздействия на лигнин и в результате ферментативного окисления, которое сопровождается образованием феноксирадикалов, способных участвовать в полимеризационных процессах [354].

По данным табл. 2.46 можно судить о воздействии на химическую структуру лигнина осины непосредственно органосольвентной варки и о вкладе в реакции делигнификации грибов белой гнили.

Лигнин ОСВ исходной древесины отличается от ЛМРО прежде всего меньшим содержанием связей $C_{ар}-O-C$ и сложноэфирных связей, так как они в процессе ОСВ подвергаются каталитическому гидролизу в присутствии HCl [332]. В результате расщепления этих связей образуется большое количество фенольных OH -групп. Их становится в 4 раза больше, чем в ЛМРО. Почти в 2 раза уменьшается количество атомов углерода в боковых цепях за счет расщепления связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ и $C_{\beta}-C_{\gamma}$. В лигнине появляются этильные группы, свидетельствующие о реакции алкилирования ароматических колец (XC ^{13}C группы CH_2 около 29 м.д., группы CH_3 — 15,3—14,2 м.д.). В спектре ^{13}C лигнина ОСВ наблюдаются резонансные сигналы углеводов. Их количество составляет 2,8% (мас.) от всего препарата. Аналогичные изменения в структуре лигнина наблюдались и в том случае, когда древесину осины перед варкой пропитывали питательной средой, используемой для выращивания культур грибов. Это свидетельствует о том, что ингредиенты питательной среды не оказывают влияния на основные химические реакции, происходящие в процессе органосольвентной варки, а только ингибируют реакцию алкилирования ароматических колец этиловым

Таблица 2.45. Влияние биообработки древесины на свойства целлюлозы, получаемой при органосольвентной варке древесины осины (0,2% HCl) [354]

Микроорганизм, реагент	Время обработки, сутки	ПМД, %	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа	Степень полимеризации целлюлозы
<i>T. villosus</i>	0	0,0	52,7	19,7	780
	15	4,8	52,8	15,1	770
	30	5,2	52,1	14,8	780
	60	13,2	50,0	10,4	770
<i>Ph. sanguinea</i>	0	0,0	52,3	19,3	760
	15	1,7	52,4	14,9	670
	30	6,4	49,7	10,5	530
	60	10,9	46,8	10,5	480
<i>Ph. chrysosporium</i>	0	0	52,5	19,8	770
	15	8,5	50,7	12,9	480
	30	16,4	47,4	15,6	440
	60	27,3	44,5	15,9	400
0,4% HCl	—	0,0	46,5	10,5	390

спиртом. В результате этого количество связей $C_{ар}-C$ в лигнине увеличивается незначительно: с 22/100 C_6 в ЛМРО до 30/100 C_6 в лигнине ОСВ с предварительной пропиткой древесины питательной средой.

Биологическая предобработка древесины осины оказывает существенное влияние на химическую структуру выделенных после варки лигнинов (для делигнификации в данном случае отобраны образцы древесины с близкими значениями потери массы). Макромолекула лигнина становится более конденсированной, особенно в случае гриба *Ph. chrysosporium*. Однако количество простых эфирных связей в этом лигнине изменяется незначительно по сравнению с лигнином ОСВ исходной древесины. Увеличение срока биообработки грибом *Ph. chrysosporium* с 10 до 28 сут приводит лишь к снижению длины боковой цепи с 3,2 до 2,6 атомов углерода за счет реакций расщепления связей $C_{\beta}-C_{\gamma}$.

Как было показано выше, гриб *Ph. sanguinea* благодаря наличию Mn-зависимой пероксидазы осуществляет деструкцию лигнина за

Таблица 2.46. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в лигнинах органосольвентной варки древесины осины, обработанной грибами белой гнили

Звенья, фрагменты	N_x							
	ЛМРО	Исх. ОСВ	<i>Ph. chrysosporium</i> , ОСВБ		<i>Ph. sanguinea</i> , ОСВБ		<i>T. villosus</i> , ОСВБ	
			10 сут	28 сут	10 сут	84 сут	10 сут	56 сут
$S + S'$	58(5) ^{a)}	55(36)	55(34)	58(35)	56(35)	54(37)	51(28)	57(31)
$G + G'$	28	36	35	31	31	38	39	24
$H + A + A' + P$	14	12	10	11	13	8	10	19
$C_{ар}-O$	268	280	260	255	264	263	231	249
$CH_{ар}$	210	194	161	158	182	179	188	185
$C_{бок.цепей}$	532	340	320	260	370	240	270	200
CH_2O	203	67	53	35	55	32	34	52
CH_2-CH_3	0	19	17	17	18	16	19	13
$C_{ар}-C$	22	26	79	86	54	28	84	65
$C_{ар}-O-C$	94	54	43	49	50	30	32	65
$OH_{ар}$	20	79	59	61	70	65	51	49
CH_3O	154	147	149	146	144	147	148	136
$C=O$	6	11	17	14	37	22	13	2
$CONH$	3	9	6	5	8	5	6	7
$COOR$	69	35	27	22	39	22	27	30
f_n лигнина	0,461	0,538	0,551	0,581	0,533	0,596	0,570	0,625
Углеводы	—	5	4	5	2	3	6	5

^{a)} В скобках — количество звеньев S' .

счет расщепления связей $C_{ар}-C$, а параллельный процесс полимеризации протекает посредством образования новых связей $C_{ар}-O-C$. Эта особенность действия гриба отразилась и на структуре лигнина ОСВБ древесины осины, обработанной грибом *Ph. sanguinea* в течение 10 сут: этот лигнин содержит меньшее количество связей $C_{ар}-C$ и большее количество связей $C_{ар}-O-C$. Увеличение срока биообработки приводит к еще более существенному снижению количества связей $C_{ар}-C$ (см. табл. 2.46).

В отличие от *Ph. sanguinea* гриб *T. villosus* за счет лигниназы [345] активно деструктурирует боковые цепи макромолекулы лигнина по связям $C-C$. В результате этого содержание атомов углерода в боковых цепях ОСВБ самое низкое, а степень ароматичности — самая высокая. Кроме этого, как отмечено выше, *T. villosus* обладает меньшей окислительной способностью. Это приводит к образованию незначительных количеств групп $C=O$ в лигнине ОСВБ осины, инокулированной *T. villosus*.

Другой особенностью *T. villosus* является способность в результате обработки этим грибом древесины к более активной полимеризации лигнина при небольших сроках биообработки (при низких ПМД): лигнин ОСВБ, полученный после биообработки в течение 10 сут, содержит большее количество связей $C_{ар}-C$, чем остальные лигнины ОСВБ. Эту особенность подтверждает и гель-хроматографический анализ: лигнин ОСВБ *T. villosus* имеет самую высокую молекулярную массу. Это можно объяснить спецификой ферментативной системы гриба *T. villosus*, который, в отличие от грибов *Ph. sanguinea* и *Ph. chrysosporium*, способен продуцировать лакказу, катализирующую полимеризационные процессы [354].

Увеличение сроков биообработки во всех случаях сопровождается снижением содержания групп $C=O$. Вероятно, окисленные фрагменты лигнина отщепляются и переходят в щелок в виде низкомолекулярных продуктов.

Таким образом, в процессе водно-этанольной делигнификации в присутствии HCl в результате реакций расщепления простых и сложноэфирных связей, связей $C-C$ алифатических цепей, происходит деструкция лигнина, которая приводит к освобождению его из лигноуглеводной матрицы древесины. Разрушение лигнина сопровождается окислительными реакциями боковых цепей. Наряду с реакциями деструкции протекают реакции полимеризации (поликонденсации). Биологическая предобработка древесины вносит свой вклад в деструкцию лигнина. Биоразложение лигнина имеет окислительный характер, особенно явно выраженный в случае *Ph. sanguinea*. В зависимости от вида микроорганизма, а точнее от комплекса продуцируемых ферментов, оно осуществляется различными путями: например, за счет преобладающего разрыва свя-

зей $C_{ар}-C$ в присутствии *Ph. sanguinea* или по связям $C-C$ боковых цепей в присутствии *T. villosus*. Т. е. биологическая предобработка древесины обеспечивает частичную деструкцию макромолекулы лигнина и приводит тем самым к более легкому последующему его извлечению и разрушению до более низкомолекулярных компонентов в процессе органосольвентной варки.

2.4.2. Лигнины водно-этанольного способа делигнификации древесины осины с использованием различных катализаторов

Из разрабатываемых в настоящее время альтернативных способов делигнификации древесины наиболее близок к практической реализации метод водно-спиртовой делигнификации с использованием как щелочных, так и кислотных катализаторов. Для вновь разрабатываемых процессов делигнификации важным является принцип комплексности использования сырья: необходимость как получения качественного волокнистого материала, так и выделения (или утилизации) лигнина в виде высокорекреационноспособного препарата. Информация по исследованию свойств и структуры лигнина при этом способе делигнификации древесины ограничена.

В этом разделе представлены результаты исследования структуры лигнина, полученного в процессе водно-этанольной делигнификации древесины осины, в сравнении со структурой ЛМРО осины; исследование проведено методом количественной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C [361]. Лигнины 1, 2, 4 выделяли из водно-этанольного варочного раствора высаживанием в воду, лигнин 3 выделен подкислением после экстрагирования водно-спиртовой целлюлозы. Делигнификацию проводили с использованием катализаторов: HCl (3, 4) и H_3PO_4 (1, 2) — при температуре $155^\circ C$ (1) и $165^\circ C$ (2, 3, 4). Время варки: 1 — 30 мин, 2 — 120 мин, 3, 4 — 90 мин.

В спектре ЯМР ^1H лигнинов 1—4 наблюдаются интенсивные сигналы в диапазоне 9,5—8,4 м.д., принадлежащие атомам водорода фенольных OH -групп, находящихся при $C-4$ S-колец. Количество фенольных OH -групп в лигнинах возрастает в процессе делигнификации в 1,4—1,8 раза по сравнению с ЛМРО осины, что указывает на увеличение доли неэтерифицированных ароматических фрагментов (соотношение в структурах сирингильного типа — табл. 2.47). Также можно отметить увеличение в спектрах лигнинов в 1,2—1,5 раза относительной интенсивности сигналов атомов водорода при $C_{\alpha,\beta,\gamma}$, не связанных с атомом кислорода ($H_{\alpha,\beta,\gamma}$ в табл. 2.47). На 20—25% уменьшается количество $H_{ар}$ по сравнению с ЛМРО, что можно объяснить увеличением степени конденсиро-

ванности препаратов лигнинов 1—4. Увеличивается количество альдегидных и карбоксильных групп, а количество спиртовых ОН-групп уменьшается в 1,5—2,0 раза.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C лигнинов 1—4, полученных в результате делигнификации древесины, указывает на рост степени окисленности лигнинов: увеличивается интенсивность сигналов карбонильных и альдегидных групп (табл. 2.48), однако количество сложноэфирных групп уменьшается по сравнению с ЛМР осины. Рост интенсивности резонансных сигналов со значениями ХС в области 147—146 м.д. (С-3, С-5 S') и уменьшение интенсивности сигналов в области 152—153 м.д. (С-3, С-5 S) свидетельствует о возрастании количества неэтерифицированных S-колец, что подтверждает вывод, сделанный из анализа спектров ЯМР ^1H лигнинов 1—4. Соотношение различных звеньев (S, G, H) в лигнинах, полученных в процессе водно-этанольной делигнификации древесины осины, незначительно отличается от такового в макромолекуле ЛМРО. Структура ЛМРО отличается от структур лигнинов 1—4 различной степенью замещенности колец S, G и H. Так в ЛМРО замещено 16% орто-положений в звеньях S(S') и 14% — в звеньях G(G') и H(H'), тогда как в лигнинах 1—4 замещено 13,8—25,0% в звеньях S(S) и 17,4—27,0% в звеньях G(G') и H(H'). Следовательно, лигнины 1—4 имеют более высокую степень конденсированности, чем ЛМР осины. Это также подтверждается количеством связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ (табл. 2.48, 2.49). Из органосольвентных лигнинов

Таблица 2.47. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах лигнинов 1—4

Группа	q_x					Диапазон ХС ^1H , м.д.; относительные сигналы
	ЛМРО	1	2	3	4	
H_{COOH}	0,034	0,012	0,014	0,020	0,004	14,0—12,0; ОН карбоновых кислот
H_{CON}	0,031	0,082	0,051	0,048	0,061	9,7—9,0; Н альдегидов
$\text{H}_{\text{ОНр}}(1)$	0,168	0,168	0,219	0,233	0,201	12,4—9,3; ОН при С-4 G', H'
$\text{H}_{\text{ОНр}}(2)$	0,050	0,190	0,180	0,210	0,250	9,3—8,4; ОН при С-4 S', G' при 5-5, β -5 связях; ОН при С-2 А
$\text{H}_{\text{ар}}$	2,334	1,717	1,670	1,677	1,824	8,4—6,3; Н АК
$\text{H}_{\text{О-ал}}$	6,791	5,108	6,363	6,201	6,713	6,3—2,9; группы $\text{CH}=\text{CH}$, CHO , CH_2O , CH_3O в α -, β -, γ -положениях к АК; СН Оуглеводов
$\text{H}_{\text{ОНал}}$	1,579	1,021	0,630	0,701	0,611	4,5—1,9; ОН алифатические
$\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$	2,300	3,481	3,063	2,867	2,802	2,9—0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК

наименьшей степенью конденсированности обладает лигнин 1, повышение температуры процесса делигнификации на 10°C приводит к увеличению степени конденсированности препаратов в 3 раза (см. табл. 2.49). Катализаторы, используемые в процессе делигнификации древесины, практически не оказывают влияния на степень конденсированности лигнина.

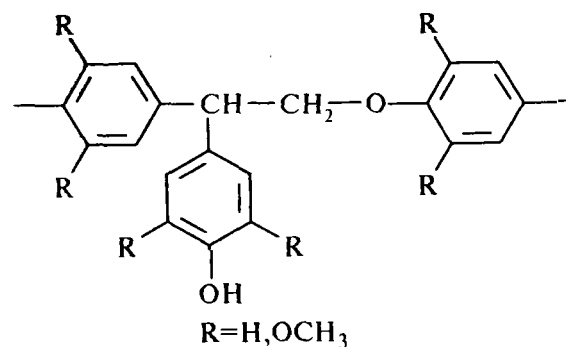
Среднее количество атомов углерода в боковых цепях уменьшается в лигнинах 1—4 в 1,7, 2,2, 2,5 и 2,2 раза по сравнению с ЛМРО соответственно. Количество связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ для лигнинов 1—4 несколько ниже, чем для ЛМРО (см. табл. 2.49).

Уменьшение числа атомов углерода в боковых цепях, расщепление простых эфирных связей, уменьшение количества пинорезинольных ($\text{CH}_{\beta-\beta}$) и фенилкумарановых ($\text{CH}_{\beta-5}$) структур (см.

Таблица 2.48. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (n_x) в лигнинах 1—4

Группа	n_x					Диапазон ХС ^{13}C , м.д.; относительные сигналы
	ЛМРО	1	2	3	4	
С Θ	0,061	0,090	0,101	0,048	0,082	220—490; С Θ кетонов
CON	0,031	0,082	0,051	0,048	0,061	210—185; С=О альдегидов
COO	0,720	0,176	0,169	0,134	0,182	185—164; COOR, COOH
C=C	0,203	0,336	0,058	0,163	0,262	156—120; C=C в $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CHR}$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}(1)$	0,173	0,225	0,131	0,071	0,101	164—156; С 4 Н, Н'
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}(2)$	1,066	0,647	0,617	0,554	0,477	156—150; С-3, С-5 S; С-4 G, G'
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}(3)$	0,865	1,208	1,277	1,184	1,449	150—140; С-3 С-4 G, G'
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}(4)$	0,580	0,191	0,180	0,208	0,250	134—138; С-4 S, S'
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	1,221	1,234	1,658	1,600	1,563	140—123; С-1 S,S'; С-1 G,G'; С-1 Н, Н'
$\text{CH}_{\beta}(1)$	0,471	0,503	0,396	0,278	0,355	132—117; С 2 С 6 Н, Н' С 6 G, G'
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,656	0,727	0,705	0,684	0,689	117—108; С-2, С-5 G,G'; С-3, С-5 Н, Н'
$\text{CH}_{\text{ар}}(3)$	0,969	0,916	0,914	0,878	0,855	108—102; С-2, С-6 S, S'
$\text{CHQ}_{\text{ал}}$	1,869	1,102	0,678	0,798	0,677	90—64; $\text{C}_{\alpha,\beta}$ в $\beta\text{O}4$
$\text{CHQ}_{2\text{ал}}$	2,026	0,743	0,810	0,505	0,880	76—59; С β CH $\rightarrow$ OR
$\text{CH}_3\text{O}(2)$	0,100	0,220	0,227	0,224	0,330	64—58; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ структур А' и X ₁
$\text{CH}_3\text{O}(1)$	1,444	1,170	1,123	1,160	1,100	59—54; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$
$\text{CH}_{\beta-\beta}$	0,307	0,127	0,130	0,093	0,085	54—52; C_{β} в $\beta-\beta$
$\text{CH}_{\beta-5}$	0,103	0,065	0,048	0,042	0,027	54—50; C_{β} в $\beta-5$
$\text{C}_{\text{ал}}$	0,325	0,749	0,402	0,419	0,531	45—5; CH , CH_2 , CH_3
f_a	0,461	0,565	0,589	0,546	0,574	164—102

табл. 2.48) ведет к образованию фрагментов лигнина, в которых на одну боковую цепь приходится несколько ароматических колец:



Наличие подобных структур подтверждается резонансными сигналами атомов углерода групп CH₂ и CH (72—71 и 45—42 м.д. соответственно) в спектрах ЯМР ¹³C (рис. 2.23) [124—131, 293]. Наиболее деструктурированы боковые цепи лигнина 4, наименее — лигнина 1. В отличие от степени конденсированности, расщепле-

Таблица 2.49. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в ЛМРО и лигнинах 1-4 древесины осины

Звенья, фрагменты	N _x				
	ЛМРО	1	2	3	4
S + S'	58(5) ^{a)}	56(19)	53(18)	54(21)	57(25)
S (OCH ₃)'		5	4	5	8
Замещение S ^{b)} , %	16,0	18	14	19	25
G + G'	28	27	29	31	29
H + H'	14	17	18	15	14
Замещение G и H, %	14	17	27	26	27
C _{ар} -O-C	94	54	48	49	40
ΔC _{ар} -O-C		-39	-46	-45	-54
C _{ар} -C	22	24	66	68	56
ΔC _{ар} -C		+2	+44	+45	+34
OH _{ар}	20	34	40	44	45
ΔOH _{ар}		+14	+20	+24	+25
OH _{ал}	141	122	65	97	65
ΔOH _{ал}		-19	-76	-44	-75

^{a)} В скобках — количество звеньев S'.

^{b)} Замещение положений C-2, C-6 в S(S'); C-2, C-5, C-6 в G(G') и C-2, C-3, C-5, C-6 в H(H') суммарно, % (отн.)

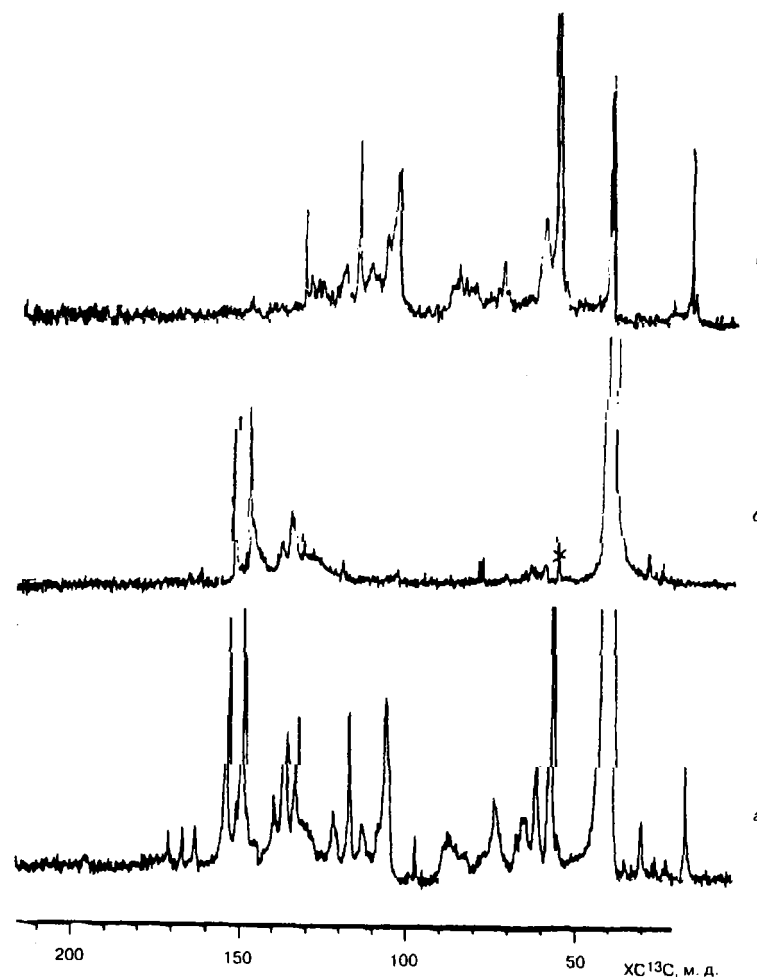
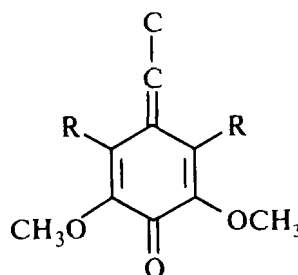


Рис. 2.23. Спектр ЯМР ¹³C (а) и подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода лигнина 1 водно-этанольного способа делигнификации древесины осины в растворе ДМСО-D₆

ние простых эфирных связей в лигнинах 1—4 в большей степени зависит от катализатора, чем от температуры процесса.

Качественное сравнение спектров ¹³C ЛМРО и лигнинов 1—4 показало, что в диапазоне спектра 140—50 м.д. они практически не различаются. Однако в подспектрах CH+CH₃ лигнинов 1—4 наблюдаются резонансные сигналы групп OCH₃ в области 59—61 м.д. и

фрагментов $\text{CH}=\text{CH}$ в области 152—143 м.д. при отсутствии сигналов четвертичных атомов углерода ароматических колец в диапазоне 115—95 м.д. Анализ литературных данных [126, 293, 316, 362] позволяет предположить наличие стерически напряженных ароматических структур хинонметидного типа (X_1):



Из табл. 2.49 следует, что количество образовавшихся фенольных групп OH в лигнинах 1—4 в 1,4—1,6 раза ниже, чем количество расщепленных простых эфирных связей ($\Delta\text{OH}_{\text{ар}}$ и $\Delta\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ соответственно).

ССФ лигнинов 1—4, рассчитанные из данных ЯМР, значительно отличаются от результатов химического анализа и наиболее корректно отражают изменения, происходящие в макромолекуле лигнина в процессе делигнификации древесины осины (табл. 2.50).

Исследованные лигнины можно подразделить на следующие группы. Лигнины 2 и 4 — это препараты одной степени делигнификации, но полученные с различными катализаторами (группа I); лигнины 1 и 2 — препараты с одним катализатором, но с различными температурами и продолжительностью делигнификации (группа II); лигнины 3 и 4 — препараты, выделенные различными способами: 4 — из варочного раствора, а 3 — из щелочного экстракта лигноцеллюлозного полуфабриката (группа III). Сравним некоторые характеристики лигнинов по указанным группам.

Таблица 2.50. Средние структурные формулы (ССФ) ЛМРО и лигнинов 1—4

Лигнин	ССФ	
	ЯМР	ХМА
ЛМРО	$\text{C}_{11,57}\text{H}_{9,08}\text{O}_{4,62}(\text{OCH}_3)_{1,44}$	$\text{C}_9\text{H}_{9,94}\text{O}_{3,29}(\text{OCH}_3)_{1,12}$
1	$\text{C}_{9,24}\text{H}_{7,56}\text{O}_{3,19}(\text{OCH}_3)_{1,39}$	$\text{C}_9\text{H}_{7,63}\text{O}_{2,78}(\text{OCH}_3)_{1,35}$
2	$\text{C}_{9,24}\text{H}_{7,56}\text{O}_{3,19}(\text{OCH}_3)_{1,39}$	$\text{C}_9\text{H}_{8,06}\text{O}_{2,27}(\text{OCH}_3)_{1,43}$
3	$\text{C}_{8,20}\text{H}_{4,52}\text{O}_{2,96}(\text{OCH}_3)_{1,36}$	$\text{C}_9\text{H}_{7,69}\text{O}_{2,60}(\text{OCH}_3)_{1,50}$
4	$\text{C}_{8,51}\text{H}_{6,37}\text{O}_{3,00}(\text{OCH}_3)_{1,43}$	$\text{C}_9\text{H}_{8,09}\text{O}_{2,22}(\text{OCH}_3)_{1,51}$

Таблица 2.51. Содержание основных функциональных групп в ЛМРО и лигнинах 1—4

Группа	Содержание, % (мас.)				
	ЛМРО	1	2	3	4
$\text{C}=\text{O}$	0,6	1,2	1,5	0,72	1,23
CONH	0,3	1,2	0,8	0,75	0,94
COO	11,7	3,7	4,0	3,17	4,27
OCH_3	18,0	20,7	22,6	23,11	23,64
$\text{OH}_{\text{ар}}$	1,6	2,9	3,7	4,06	4,09
$\text{OH}_{\text{ал}}$	10,3	10,0	6,0	8,88	5,95

Для группы I очевидно, что катализатор H_3PO_4 приводит к получению более окисленных препаратов, чем катализатор HCl . Однако интересен тот факт, что лигнин 4 при катализаторе HCl содержит в 4 раза больше фрагментов $\text{CH}=\text{CH}$ и значительно более конденсирован по ароматическому кольцу звеньев S (в 2 раза), нежели при катализаторе H_3PO_4 .

Для группы II подтвердился общеизвестный результат, что увеличение температуры процесса приводит к более глубокой деструкции лигнина, что проявляется в повышении со держания групп $\text{OH}_{\text{ар}}$ и $\text{C}=\text{O}$, уменьшении количества связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, спиртовых гидроксильных групп, уменьшении длины боковой цепи. Однако увеличение продолжительности делигнификации приводит к развитию конденсационных процессов в лигнинах, снижению количества ароматических атомов водорода, резкому уменьшению концентрации фрагментов $\text{CH}=\text{CH}$.

Группа III характеризуется влиянием щелочи на функциональный и структурный состав лигнинов. В лигнине щелочной экстракции в 5 раз больше карбоксильных групп, почти в 2 раза меньше карбонильных и спиртовых алифатических групп, меньше средняя длина боковых цепей, меньше ароматических атомов водорода и сложноэфирных связей, но больше альдегидных групп. Содержание некоторых функциональных групп указано в табл. 2.51.

Представленные характеристики лигнинов водно-этанольного способа делигнификации при кислотном катализе показывают, что в процессе делигнификации древесины осины происходит деструкция макромолекулы лигнина: уменьшается длина боковых цепей, происходит расщепление простых эфирных связей с образованием большого количества неэтерифицированных фрагментов; увеличивается степень конденсированности препаратов.

2.4.3. Лигнины сульфатной и тиосульфатной делигнификации древесины осины

Сульфатный способ делигнификации ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) в настоящее время занимает доминирующее положение. Это объясняется тем, что данный способ позволяет перерабатывать практически все виды древесины, отходы деревообработки, однолетние растения. Кроме того, целлюлоза, полученная этим способом, отличается большей длиной волокон и высокими показателями механической прочности. Появление тиосульфатного способа делигнификации обусловлено экологической опасностью сульфатного способа производства. При тиосульфатном способе сульфатный щелок, содержащий основные компоненты NaOH и Na_2S , подвергают окислению на различных катализаторах, при этом образуется множество соединений серы, среди которых основным является $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Серосодержащие продукты не дают дурнопахнущих соединений (в отличие от сульфатного способа), а получаемая целлюлоза по своим свойствам не уступает сульфатной.

Структура высвобождающейся в процессе делигнификации высокомолекулярной составляющей растительного сырья могла бы дать информацию о реакциях, протекающих при делигнификации, однако она еще недостаточно изучена вследствие ее сложности. Опытным путем на модельных соединениях (в основном гваяцилового ряда) было получено определенное представление о реакциях между лигнином и химическими реагентами при различных способах делигнификации. Установлено, что реакции лигнина при щелочных методах делигнификации являются нуклеофильными и их можно разделить на две группы: реакции фрагментации лигнина способствующие его деградации и растворению, реакции конденсации ("сшивания") лигнина или продуктов его распада [110, 313].

Существенная особенность щелочных методов делигнификации — различное поведение и стабильность связей и структурных фрагментов лигнина. В щелочной среде расщепляются все виды связей алкил-арильных простых эфиров, а также арил-алкильные или алкил-алкильные углерод-углеродные связи; связи типа диарилового простого эфира и диарильные $\text{C}-\text{C}$ -связи оказываются более стабильными [110]. Исследование лигнинов хвойных пород древесины после сульфатной делигнификации показало, что характер изменений структуры этих лигнинов по сравнению со структурами ЛМР адекватно отражает реакции, протекающие в процессе делигнификации древесины: разрыв связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ с образованием фенольных OH -групп, уменьшение количества спиртовых OH -групп, деметоксилирование ароматических колец с образованием пирокатехиновых структур, образование олефиновых фрагментов и насыщенных алифатических структур [137, 214, 363]. Сведения о химиче-

ской структуре лигнинов, полученных в результате тиосульфатной делигнификации, в литературе практически не встречаются, особенно для древесины лиственных пород. Лигнин лиственных пород древесины отличается от хвойного лигнина, и это может внести некоторые изменения в процессы делигнификации древесного сырья.

В этом разделе проведен сравнительный анализ химической структуры сульфатного и тиосульфатного лигнинов, полученных в процессах щелочной делигнификации древесины осины [364].

Основные структурные звенья лигнина сульфатной варки осины (ЛСО) и лигнина тиосульфатной варки (ЛТСО). Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показал, что в ЛСО и ЛТСО количество S- и G-звеньев несколько меньше, чем в ЛМРО (табл. 2.52—2.54).

Арил-алкильные и арил-арильные простые эфирные связи. При сульфатной делигнификации в реакциях сульфидолиза участвуют ионы гидроксила и гидросульфида. Как показано в [110], разрыв простых эфирных связей может происходить по двум направлениям (рис. 2.24). Известно, что расщепление простых эфирных связей сопровождается образованием фенольных структур. На основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C мы получили количественную информацию о степени расщепления простых эфирных связей в лигнине осины щелочных методов делигнификации (табл. 2.54).

Количество фенольных гидроксильных групп в ЛСО и ЛТСО возросло на $45/100\text{C}_6$ и $40/100\text{C}_6$ соответственно (см. табл. 2.54), а количество атомов углерода, участвующих в образовании связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$, уменьшилось на $55/100\text{C}_6$ и $39/100\text{C}_6$. Следовательно, в ЛТСО разрыв связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ сопровождается образованием новых фенольных OH -групп, а в ЛСО при разрыве 55 связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$

Таблица 2.52. Относительное содержание атомов водорода (q_x) в структурных фрагментах лигнинов

Группа	q_x			Диапазон ХС ^1H , м.д.; отнесение сигналов
	ЛМРО	ЛСО	ЛТСО	
H_{COOH}	0,001	0,0023	0,0028	14,0—12,0; OH карбоновых кислот
H_{CON}	0,002	0,0020	0,0019	9,7—9,0; H альдегидов
$\text{H}_{\text{OHар}}$	0,012	0,0212	0,0198	12,4—9,3; OH при C-4 G', H'
$\text{H}_{\text{OHар}}$	0,003	0,0325	0,0274	9,3—8,4; OH при C-4 S', G' с 5-5-, β -5-связями; OH при C-2 A
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,136	0,1252	0,1331	8,4—6,3; H АК
$\text{H}_{\text{O-ал}}$	0,716	0,4375	0,4672	6,3—2,9; группы CH , CHO , CH_2O , CH_3O в α -, β -, γ -положениях к АК; CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$	0,131	0,3793	0,3479	2,9—0,3; группы CH , CH_2 , CH_3 в α -, β -, γ -положениях к АК

образовалось всего лишь 45 новых фенольных ОН-групп. Это может свидетельствовать в пользу образования устойчивых хинонметидных фрагментов в процессе сульфатного способа делигнификации древесины в количестве примерно 10/100C₆. К сожалению, анализ спектров ЯМР ¹³C лигнинов не может достоверно ни подтвердить, ни опровергнуть это предположение. Хотя, если исхо-

Таблица 2.53. Количество основных групп, приходящееся на одно АК (л_x) в лигнинах ЛМО и ЛТСО

Группа	л _x			Диапазон ХС ¹³ C, м.д.; отношение сигналов
	ЛМО	ЛСО	ЛТСО	
C=O	0,061	0,131	0,187	220—190; C=O кетонов
COH	0,031	0,025	0,027	210—185; C=O альдегидов
COOH	0,034	0,023	0,036	185—164; COO карбоновых кислот (ЯМР ¹ H)
COOR	0,686	0,206	0,268	185—164; COO в сложэфирных связях
CH=CH	0,203	0,406	0,255	156—120; Ar-CH=CH-R
C _{ар} -O (1)	0,173	0,024	0,047	164—156; C-4 H, H'
C _{ар} -O (2)	1,066	0,335	0,404	156—150; C-3, C-5 S; C-4 G, G'
C _{ар} -O (3)	0,865	1,660	1,601	150—140; C-3, C-4 G, G'
C _{ар} -O (4)	0,580	0,560	0,552	134—138; C-4 S, S'
C _{ар} -C (1)	0,826	1,398	1,440	140—123; C-1 S, S'; C-1 G, G'
C _{ар} -C (2)	0,217	0,158	0,109	123—119; C-1 H, H'
C _{ар} -C (3)	0,073	0,126	0,068	119—114; C-1, C-3 A
C _{ар} -C (4)	0,105	0,154	0,102	114—95; C-1, C-3 A'
CH _{ар} (1)	0,162	0,049	0,095	132—125; C-2, C-6 H, H'
CH _{ар} (2)	0,309	0,197	0,197	125—117; C-6 G, G'
CH _{ар} (3)	0,378	0,163	0,153	117—114; C-5 G, G'; C-3, C-5 H, H'
CH _{ар} (4)	0,274	0,180	0,194	114—108; C-2 G, G'
CH _{ар} (5)	0,296	0,416	0,405	108—105; C-2, C-6 S, S' (с α-C=O)
CH _{ар} (6)	0,673	0,506	0,506	105—102; C-2, C-6 S, S'
CH _{ар} (7)	—	0,073	0,025	105—95; C-5 A, A'
CHO _{ал}	1,869	0,511	0,174	90—64; C _α в α-O-4, C _β в β-O-4, C _α , β-OH
CH ₂ O _{ал}	2,026	0,466	0,355	76—59; C _γ в CH ₂ -OR
CH ₃ O(2)	0,100	0,107	0,079	64—58; Ar-OCH ₃ A
CH ₃ O(1)	1,443	1,548	1,345	58—54; Ar-OCH ₃
CH _{β-β}	0,307	0,102	0,113	54—52; C _β в β-β
CH _{β-5}	0,103	0,023	0,012	54—50; C _β в β-5
C _{ал}	0,642	1,451	1,696	45—5; CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
CHO углевод	0,0004	0,0121	0,0045	103—90; C-1 углеводов
f _а	0,461	0,5421	0,5714	164—102

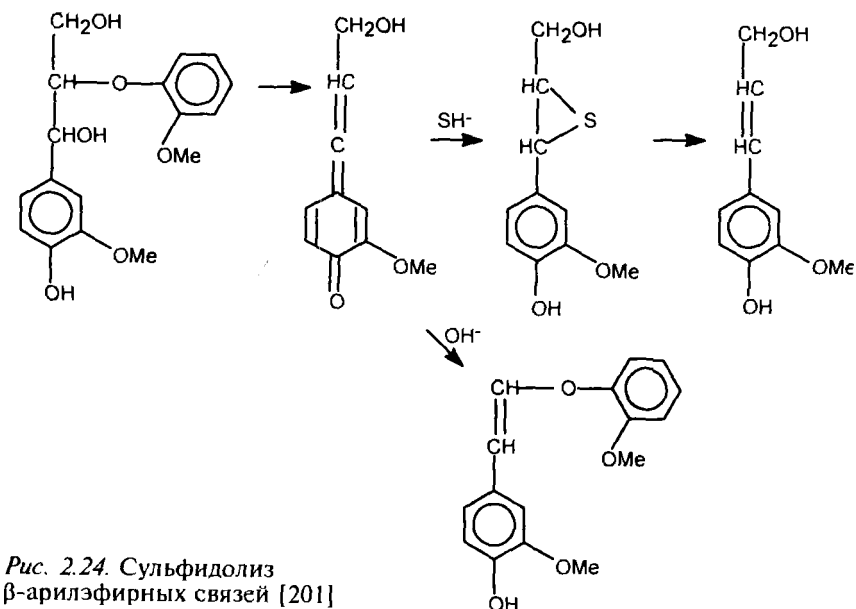


Рис. 2.24. Сульфидолиз β-арилэфирных связей [201]

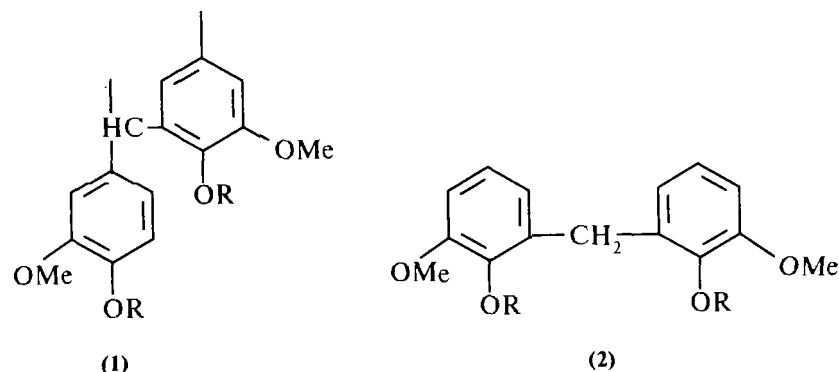
Таблица 2.54. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в лигнинах

Звенья, фрагменты	N _x		
	ЛМО	ЛСО	ЛТСО
S + S'	58 (5) ^{a)}	56 (33)	54(33)
G + G'	283	26	23—24
H + H'	5	4	5
A + A'	9	15	17—18
S с α-C=O	15	25	20
G с α-C=O	2	8	0
C _{ар} -C	22	84	72
Замещение S, %	16	18	16
Замещение G, H, %	14	61	60
C _{ар} -O	268	258	259
C _{ар} -O-C	94	39	55
α-O-4, β-O-4	76	20	8
C _{ал} бок. цепей	532	294	287
C _{ал} -O бок. цепей	389	98	53
C _{β-β} , β-1, β-5	41	13	13
CH _{ар}	210	159	157
OH _{ар}	20	65	60
OH _{ал}	141	23	16

^{a)} В скобках — количество звеньев S'.

диль из всех известных структурных элементов макромолекулы лигнина, резонансные сигналы в диапазоне спектра 180—182 м.д. могут принадлежать только хинонметидным структурам (атом углерода С-4) [362], к тому же в макромолекуле ЛСО в 2 раза возрастает количество олефиновых фрагментов (см. табл. 2.53), что также косвенно подтверждает наличие 10/100С₆ хинонметидных структур в лигнине. В процессе тиосульфатной делигнификации связи α-О-4, β-О-4 расщепляются наиболее полно (см. табл. 2.54).

Алкил-арильные и арил-арильные С-С-связи. При щелочных методах делигнификации, приводящих к растворению лигнина, реакции конденсации конкурируют с реакциями фрагментации и способствуют образованию новых связей С_{ар}-С. В результате реакций происходит укорочение боковых цепей и образуются структуры типа диарилметана [110]:



Если в ЛМРО количество связей С_{ар}-С составляло 22/100С₆, то в процессе делигнификации их число увеличивается в 3,2—3,8 раза (табл. 2.54). Степень замещенности ароматических колец возрастает только за счет образования связей С_{ар}-С по положениям С-2, С-5, С-6 звеньев G и С-2, С-3, С-5, С-6 — звеньев H (табл. 2.53, 2.54).

Боковые цепи. На рис. 2.24 показано, что разрыв связей С_{ар}-О-С_{ал} в лигнинах при щелочной делигнификации сопровождается образованием двойных связей. ХС атомов углерода связей С=С в подспектрах (СН+СН₃) находятся в области ~136 м.д., что свидетельствует об образовании хинонметидов [362], а не замещенных винил-арильных эфиров, как показано на рис. 2.24, поскольку атомы С_β последних имеют резонансные сигналы в области 140—144 м.д. [129]. При тиосульфатной делигнификации количество олефиновых фрагментов не возрастает по сравнению с ЛМРО (см. табл. 2.53).

В целом сумма атомов углерода боковых цепей — как связанных с атомами кислорода, так и не связанных, — уменьшается в

процессе делигнификации древесины осины в 2 раза. Количество фрагментов ОСН, ОСН₂ при сульфатной варке уменьшается в 4 раза, а при тиосульфатной — в 7 раз. Следовательно, в основном уменьшение длины боковых цепей происходит за счет разрыва связей С_α-С_β и С_β-С_γ. Это подтверждается и данными спектро-

скопии ЯМР ¹H: количество спиртовых ОН-групп уменьшается со 141/100С₆ до 16—23/100С₆ (см. табл. 2.54). Количество сложноэфирных связей в ЛМРО осины достигает 69/С₆. Воздействие щелочных реагентов при высокой температуре процесса делигнификации должно приводить к гидролизу этих связей в макромолекуле лигнина.

Анализ спектров ЯМР ¹H и ¹³C ЛСО и ЛТСО показал, что хотя количество сложноэфирных связей и уменьшилось в 3,2 и 2,6 раза соответственно, не все они гидролизуются. Следовательно, в процессе делигнификации многие группы COOR в макромолекуле лигнина недоступны для реагентов. Уменьшение же их количества свидетельствует о том, что фрагментация макромолекул лигнина происходит и за счет разрыва сложноэфирных связей. О том, что происходит разрыв связей С_{ал}-С_{ал} и С_{ар}-С_{ал}, свидетельствует уменьшение ~ в 3 раза количества атомов С_β, принадлежащих фенилкумарановым и пинорезинольным структурам (см. табл. 2.53). Однако количество атомов углерода, не связанных с атомами кислорода (ХС резонансных сигналов в диапазоне 40—10 м.д.), не уменьшается, а возрастает в технических лигнинах по сравнению с ЛМРО в 2—3 раза. О росте интенсивности резонансных сигналов в данной области спектра ЯМР ¹³C лигнина сульфатной делигнификации еловой древесины упоминалось и ранее [135]. Сделать вывод о том, связаны эти структуры с основными фрагментами лигнина или химически сорбированы, по спектрам ЯМР затруднительно. Поэтому в табл. 2.54 С_{ал}-О_{бок. цепей} и С_{ал. бок. цепей} представлены раздельно. Возрастает и количество кетонных С=О-групп (в 2—3 раза). Анализ спектров показал, что часть из них находится в α-положении боковой цепи звеньев S и G.

При сохранении в общем вышеописанных тенденций изменения структуры боковых цепей в лигнинах щелочной делигнификации ЛСО отличается меньшей окисленностью боковых цепей, несколько меньшей степенью разрыва связей С_α-С_β и С_β-С_γ и меньшим количеством С_{ал. бок. цепей}, чем ЛТСО.

Метоксильные группы. Основное отличие сульфатной от тиосульфатной щелочной делигнификации, как указывалось выше, состоит в уменьшении содержания ионов HS⁻ и S²⁻, способных взаимодействовать с метоксильными группами лигнина с образованием ионов СН₃S⁻, диметилсульфида и диметилдисульфида.

Данные табл. 2.53—2.55 показывают, что степень процесса деме-токсирования в обсуждаемых вариантах щелочной делигнификации остается при переходе от сульфатного к тиосульфатному способу примерно постоянной для высокомолекулярной составляющей лигнинов.

Анализ количественных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C ЛСО и ЛТСО показал, что общие закономерности процесса щелочной делигнификации, обнаруженные на модельных соединениях и при исследовании сульфатных лигнинов хвойных пород древесины, в целом соблюдаются. Делигнификация происходит в результате фрагментации макромолекулы лигнина за счет разрыва связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ал}}$ и $\text{C}-\text{C}$ -связей боковых цепей. Кроме реакций фрагментации происходит конденсация отдельных структурных элементов лигнина за счет образования новых арил-алкильных и арил-арильных связей. Кроме того, установлено, что фрагментация макромолекулы происходит в меньшей степени и за счет щелочного гидролиза сложноэфирных связей. Деметоксилирование ароматических колец не вносит заметного вклада в реакции деструкции лигнина.

Разрыв $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ связей происходит преимущественно при кольцах S. Соотношение основных структурных звеньев S, G, H меняется незначительно. Химическая структура макромолекулы сульфатного лигнина отличается от таковой для лигнина тиосульфатной варки повышенным количеством двойных связей.

При тиосульфатном способе делигнификации, в отличие от сульфатного, более активно протекают реакции расщепления связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$ и расщепления $\text{C}-\text{C}$ -связей боковых цепей.

Сравнение химической структуры лигнинов сульфатного, тиосульфатного и водно-этанольного способов варки древесины осины показало, что в целом последние содержат меньшее количество

Таблица 2.55. Содержание основных функциональных групп в ЛМРО, ЛСО и ЛТСО

Группы	Содержание, % (мас.)		
	ЛМРО	ЛСО	ЛТСО
$\text{C}=\text{O}$	0,6	1,45	2,45
CONH	0,3	0,30	0,36
COOH	0,6	0,45	0,79
COOR	11,1	3,59	6,56
$\text{OCH}_3(1)$	16,5	19,27	19,53
$\text{OCH}_3(2)$	1,5	1,34	1,19
$\text{OH}_{\text{ар}}$	1,6	5,31	5,13
$\text{OH}_{\text{ал}}$	10,3	1,76	1,39
Углеводы	0,2	8,63	3,50

фенольных OH -групп, большее количество спиртовых OH -групп и менее конденсированы (~ в 1,5 раза). Все это свидетельствует о более "мягком" характере данного процесса по сравнению со щелочными способами делигнификации.

2.4.4. Лигнины процессов делигнификации древесины сосны щелочными способами и с использованием катализаторов делигнификации

Создание экологически чистых технологий — чрезвычайно актуальная проблема в области химической переработки древесины. Одним из путей ее решения является использование высокоэффективных катализаторов делигнификации (КД). Наиболее известные из них — антрахинон (АХ) и динатриевая соль 1,4-дигидро-9,10-диоксидантрацена (ДДА) [338, 339]. Недавно синтезирована новая, весьма перспективная добавка КД, повышающая эффективность процесса делигнификации древесины [365] и представляющая собой высококонцентрированные растворы различных полисульфидов M_2S_n в системе гидразингидрат—щелочь.

Для выявления различий в процессах делигнификации хвойной породы древесины традиционными способами и с различными катализаторами проведено исследование химической структуры лигнинов, полученных разными способами щелочной делигнификации древесины сосны: натронным (20% в ед. Na_2O) — 1 (150 мин), 2 (240 мин); натронным с добавкой элементной серы (0,6 %) — 3; натронным с добавкой ДДА (0,1%) — 4; натронным с добавкой КД (0,6%) — 5. Характеристики процессов, лигнинов и целлюлозы приведены в табл. 2.56. В табл. 2.57 представлены конечные результаты расчета количества структурных звеньев, фрагментов, функциональных групп и связей в макромолекулах лигнинов по совокупности спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и элементного состава.

Таблица 2.56. Элементный состав диоксанлигнина сосны (ДЛС), лигнинов 1—5 и характеристика целлюлозы

Лигнин (т, мин)	Элементный состав, % (мас.)				Содержание лигнина в целлюлозе, %	
	C	H	S	зола	ед. Каппа	лигнин Класона
ДЛС	62,75	5,45	0	2,56	—	—
1 (150)	52,85	6,82	0	3,99	70—72	8,8
2 (240)	63,66	5,48	0	2,14	48—49	6,1
3 (180)	62,04	7,04	2,89	1,05	32—34	4,1
4 (150)	64,26	7,30	0	3,24	32—33	4,0
5 (150)	60,38	5,92	2,24	3,43	31—32	3,9

В химии древесины основной реакцией, обеспечивающей процесс делигнификации, считается реакция расщепления связей α -О-4 и β -О-4 с последующим образованием фенольных групп. Это касается не только традиционных щелочных способов делигнификации, но и методов с использованием катализаторов антрахинонного типа [338]. Авторы работы [366] показали, что существует прямая связь между скоростью образования новых фенольных ОН-групп в макромолекуле лигнина и степенью делигнификации при различных способах щелочной варки древесины. В этом случае самым надежным параметром для оценки изменения содержания простых эфирных связей в лигнине должно быть количество

Таблица 2.57. Количество звеньев и фрагментов, приходящееся на 100 АК (N_x) в лигнинах щелочных способов делигнификации древесины сосны

Звенья, фрагменты	N_x					
	ДЛС	1	2	3	4	5
G	83	87	82	83	84	72
A	7	0	0	0	0	0
П	10	13	18	17 (12) ^{a)}	16	28
Замещение положений, %:						
C-2	7	16	5	6	19	—
C-5	20	43	40	43	41	—
C-6	11	0	0	0	13	—
ОН _{ар}	20	57	66	52 (60)	61	48
C=O	6	5	5	6 (15)	12	13
CON	6	0	0	2	3	0
ОСН ₃	91	87	82	83 (82)	84	72
ОН _γ	40	29	21	25	25	10
ОН _{ал}	70	61	45	34 (48)	49	14
CHO у C _α , C _β	82	77	45	23	42	13
CH ₂ O	42	38	24	37	29	13
CH=CH	11	19	23	24 (7)	20	28
C _{ал} бок. цепей	172	159	124	142	168	123
C _{ар} -C	46	48	62	65	67	69
C _{ар} -O-C	103	91	67	88	99	74
C _{ар} -O-C(O)R	5	34	23	28	32	23
α -O-4, β -O-4	52	45	21	14	18	9
C _{ар} -O-CH=CHAr	0	0	14	1	0	0
4-O-5	26	6	5	23	25	21
f_a	0,66	0,68	0,73	0,73	0,70	0,75

^{a)} В скобках указано количество функциональных групп в сульфатном лигнине древесины сосны, рассчитанное на C₆-C₃ в работе [364].

атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании простых эфирных связей (C_{ар}-O-C), которое должно убывать при расщеплении эфирных связей.

Однако анализ спектров ЯМР ¹³C лигнинов 1—5 показал, что количество атомов C_{ар}-O-C в них уменьшается незначительно по сравнению с количеством этих атомов в макромолекуле ДЛС (табл. 2.57). При этом количество фенольных групп ОН в лигнинах 1—4 увеличилось в 2,6—3,3 раза, а в лигнине 5 — в 2,4 раза. Корреляции между изменением содержания фенольных групп ОН и связей α -О-4, β -О-4 не наблюдается: добавка КД приводит к самому эффективному расщеплению связей C_{ар}-O-C_{ал}, но количество групп ОН_{ар} в лигнине 5 — самое низкое. Подобное можно отметить и для лигнина 3. Следовательно, делать выводы относительно степени расщепления связей α -О-4, β -О-4 в лигнинах, полученных различными способами делигнификации, только по содержанию фенольных ОН-групп некорректно.

При натронной варке (2) и варке с добавкой элементарной серы (3) в процессе делигнификации могут образовываться замещенные винилариловые эфиры (Ar-C_αH=C_βH-O-C_{ар}). О наличии их в макромолекулах лигнинов свидетельствуют резонансные сигналы звеньев C_βH в области 140—144 м.д. подспектра (CH+CH₃) (рис. 2.25 и 2.26). В подспектре (CH+CH₃) лигнина 4 резонансных сигналов винилариловых эфиров не обнаружено. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований процесса делигнификации с АХ [338, 367].

В спектрах ЯМР ¹³C лигнинов 1—5, по-видимому, в результате высвобождения лигнина со структурой, отличной от структуры ДЛС, появляются интенсивные резонансные сигналы сложноэфирных групп (см. рис. 2.25). Преобладают фрагменты C_{ар}-O-C(O)-Alk, Ar, а не C_{ар}-C(O)-O-Alk, поскольку в подспектрах (C+CH₂) наблюдается лишь небольшой интенсивности сигнал групп O-CH₂ в диапазоне 75—71 м.д. Появление большого количества подобных фрагментов также приводит к увеличению количества атомов углерода C_{ар}-O-C, конденсированность лигнинов 1—5 возрастает по сравнению с ДЛС в 1,3—1,5 раза. Анализ ХС ¹³C в диапазонах 140—163 и 120—140 м.д. подспектра (C+CH₂) приводит к заключению, что увеличивается количество звеньев G, замещенных по положению C-5 (резонансные сигналы с ХС 142—147 м.д., соответствующие атомам C-3 и C-4, и сигналы при 125—127 м.д., принадлежащие C-5 [129]). Расчет степени замещенности положений C-2, C-5, C-6 звеньев G показал, что в лигнинах 1—4 замещенность положений C-5 увеличилась в 2 раза по сравнению с ДЛС, а замещенность по-

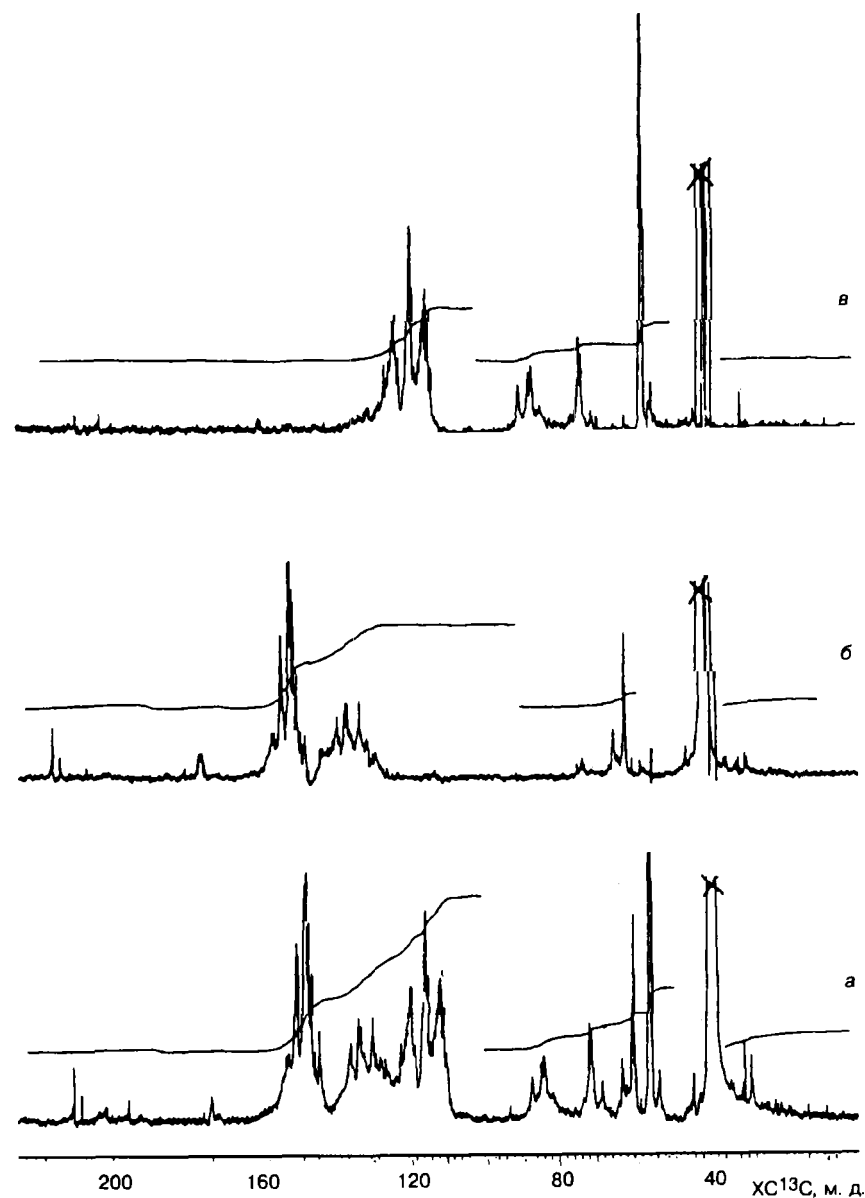


Рис. 2.25. Спектр ЯМР ^{13}C ДЛС (а) и подспектры $\text{C} + \text{CH}_2$ (б) и $\text{CH} + \text{CH}_3$ (в)

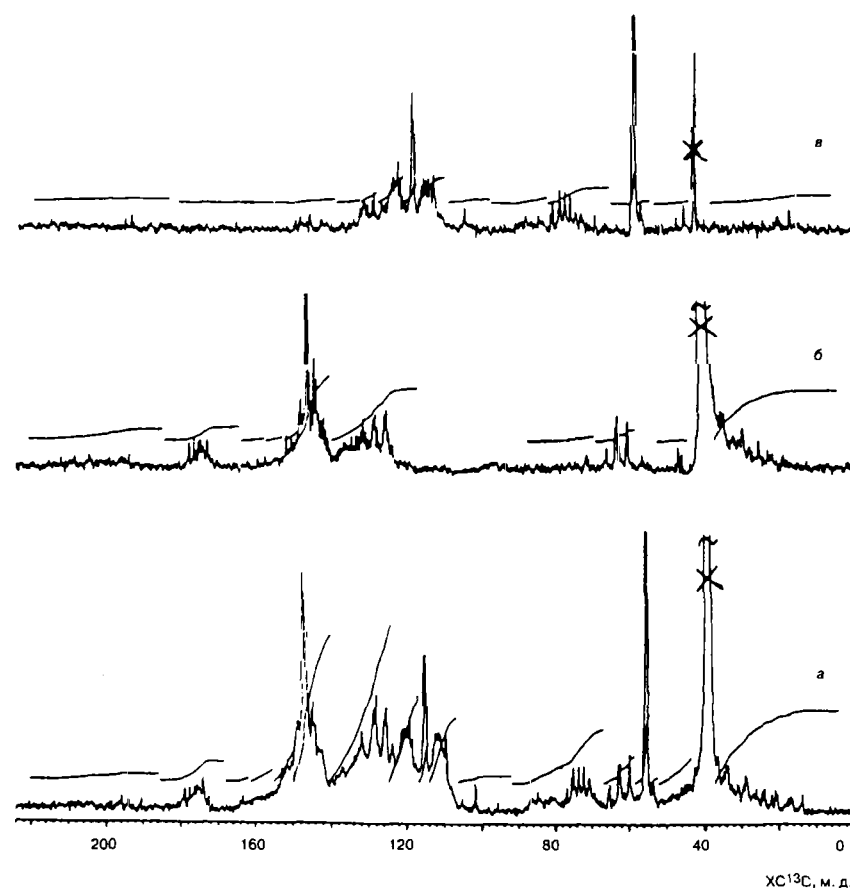


Рис. 2.26. Спектр ЯМР ^{13}C лигнина, полученного делигнификацией древесины сосны щелочным способом с добавкой элементарной серы (3) (а) и подспектры $\text{C} + \text{CH}_2$ (б) и $\text{CH} + \text{CH}_3$ (в)

ложения С-2 возросла в препарате 1 в 2 раза, в 4 — в 3 раза, а в лигнине 5 почти не изменилась.

Степень конденсированности лигнинов при варке с ДДА и КД несколько выше, чем лигнинов 1—3. Это говорит о том, что процессы конденсации лигнина не конкурируют с процессами делигнификации древесной матрицы на основной стадии варки. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследования конденсационных превращений мономерных моделей в присутствии АХ, в котором показано, что при добавке в варочный раствор катализатора АХ подавления конденсационных процессов не наблюдалось [368].

Во всех процессах делигнификации происходит образование олефиновых фрагментов. Их количество по сравнению с ДЛС возрастает в 2,0—2,5 раза (XC^{13}C фрагментов $\text{CH}=\text{CH}$ находятся в области 136—122 м.д., а фрагментов $\text{O}-\text{CH}=\text{}$ — в области 141—145 м.д. подспектра $\text{CH}+\text{CH}_3$, см. рис. 2.26, в [129]). В целом сумма атомов углерода боковых цепей уменьшается в процессах делигнификации в 1,7—4,8 раза. Наибольшее количество связей $\text{C}-\text{C}$ боковых цепей расщепляется при варке с КД.

Содержание карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в лигнинах 1—3 не увеличивается по сравнению с ДЛС, а при варке с добавлением катализаторов ДДА и КД увеличивается в 2 раза; количество альдегидных групп, напротив, уменьшается. Количество групп OH у C_γ в лигнинах 1—5 снижается в 1,6—4,0 раза по сравнению с ДЛС. Количество метоксильных групп в лигнинах 1—4 незначительно уменьшается за счет удаления из макромолекул структуры А. Следовательно, деметилирования (деметоксирования) ароматических колец G высокомолекулярной составляющей при получении лигнинов 1—4 не происходит. Добавление в варочный раствор КД приводит к существенному уменьшению количества групп OSN_3 и образованию структур со связью $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{R}$ по положению 3 ароматического кольца ($\text{R} \neq \text{H}, \text{CH}_3$).

Анализ химической структуры макромолекул лигнинов, полученных в результате щелочных способов делигнификации, методом количественной спектроскопии ЯМР позволил наглядно, на количественном уровне представить вклад каждой реакции, способствующей деструкции макромолекулы лигнина (см. табл. 2.58). Из этих данных видно, что при натронном способе варки и при варке с добавкой ДДА делигнификация облегчается в результате активной фрагментации макромолекулы лигнина за счет расщепления $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ал}}$ и сложноэфирных связей и в некоторой степени — связей $\text{C}-\text{C}$ боковых цепей, а в процессе с добавкой элементной серы — в основном за счет расщепления связей $\alpha\text{-O-4}$, $\beta\text{-O-4}$ и в меньшей степени — за счет расщепления связей $\text{C}-\text{C}$ боковых цепей и сложноэфирных связей.

Таблица 2.58. Относительное количество расщепившихся связей при делигнификации древесины сосны

Связь	Относительное количество расщепившихся связей, %			
	2	3	4	5
$\alpha\text{-O-4}$, $\beta\text{-O-4}$	60	73	65	83
4-O-5	77	6	0	19
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$	32	18	32	32
$\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$	43	12	38	70

Катализатор КД способствует более глубокому и эффективному, чем ДДА, расщеплению связей $\alpha\text{-O-4}$, $\beta\text{-O-4}$, 4-O-5 и связей $\text{C}-\text{C}$ боковых цепей. Во всех способах делигнификации образуются олефиновые фрагменты, уменьшается количество групп OSN_3 , однако с добавкой КД эти процессы выражены наиболее сильно.

2.4.5. Структурные изменения диоксанлигнина ели при действии пероксида водорода и боргидрида натрия

Важнейшей тенденцией развития целлюлозно-бумажной промышленности в последние годы является рост производства полуфабрикатов высокого выхода. Одна из основных проблем на пути использования таких полуфабрикатов для производства высококачественных видов бумаги — отсутствие эффективных и экономичных способов неделигнифицирующей отбелки. Другой актуальной задачей является создание экологически чистых способов отбелки лигноцеллюлозных материалов. Применяемые в производстве целлюлозы схемы отбелки включают использование хлорсодержащих реагентов, что приводит к образованию высокотоксичных хлорфенолов и диоксинов, попадающих как в сточные воды, так и в готовую продукцию.

Поднятие экологической планки на более высокий уровень, характеризующий современный этап развития мировой промышленности, стимулировало разработки новых технологий отбелки целлюлозных материалов с использованием экологически безопасных реагентов. Наиболее перспективными бесхлорными отбеливающими реагентами являются кислород, озон и пероксид водорода, а также боргидрид натрия.

Природа хромофорных групп компонентов древесины еще недостаточно ясна. Однако известно, что основным компонентом небеленых древесных полуфабрикатов, придающим им окраску, является лигнин, а именно те структурные единицы его полимерной молекулы, которые содержат функциональные группы с хромогенными свойствами. К таким структурным единицам относятся фрагменты с α -карбонильной группой, стильбеновые, хиноидные и хинонметидные структуры [369, 370].

Основные выводы о механизмах восстановительного и окислительного обесцвечивания получены на основании экспериментов с модельными соединениями лигнина [108, 371, 372]. Поэтому интерпретировать результаты отбелки древесной массы следует осторожно. Детальное исследование изменений структуры лигнина при окислительном и восстановительном воздействиях затруднено исключительной сложностью этого природного полимера.

Для выяснения основных изменений структуры лигнина при действии на него окисляющих и восстанавливающих реагентов ис-

пользованы методы УФ-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии [373]. В качестве отбеливающих реагентов выбраны пероксид водорода и боргидрид натрия. Диоксанлигнин ели выделяли по методу Пепера. Выход лигнина составил 5% от древесной массы. Выбор оптимальных условий отбеливания контролировали спектрофотометрически по поглощению при длине волны $\lambda = 340$ нм. Условия процесса: расход H_2O_2 — 10%, силиката натрия — 10,5%, щелочи — 0,5%; начальное значение pH 10,5, конечное — 8,0—8,5; температура 70 °C; продолжительность 1 ч. Условия отбеливания боргидридом натрия: расход NaBH_4 — 10%; pH 10,5; температура 60 °C; продолжительность 1 ч. Примем обозначения: диоксанлигнин ели — ДЛЕ; диоксанлигнин ели, обработанный H_2O_2 , — лигнин 1; диоксанлигнин ели, обработанный NaBH_4 , — лигнин 2. Элементный состав образцов ДЛЕ, лигнина 1 и лигнина 2 соответственно, % (мас.): [C] — 63,46, [H] — 6,31, [O] — 30,23; [C] — 65,40, [H] — 6,95, [O] — 27,65; [C] — 63,09, [H] — 7,26, [O] — 27,60.

Изменение хромофорного состава окисленных и восстановленных препаратов ДЛЕ оценивали по разностным УФ-спектрам. Известно [332, 371], что боргидрид натрия является селективным восстановителем карбонильных групп лигнина, а пероксид водорода взаимодействует с сопряженными с бензольным кольцом олефиновыми фрагментами, α -, β -ненасыщенными альдегидами и кетонами.

Обработка ДЛЕ NaBH_4 приводит к снижению поглощения в УФ-спектре на 27% в области 296 нм и на 41% в области 317 нм. Обработка ДЛЕ H_2O_2 сопровождается снижением в области 294 нм на 16%, а в области 330 нм — на 48%.

Однозначная качественная или количественная интерпретация полученных данных невозможна в связи с тем, что в каждом из указанных диапазонов УФ-спектра происходит поглощение структурными фрагментами лигнина с различными коэффициентами экстинкции.

Для выяснения основных изменений структуры ДЛЕ при воздействии H_2O_2 и NaBH_4 использовали количественные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . На рис. 2.27 приведены спек-

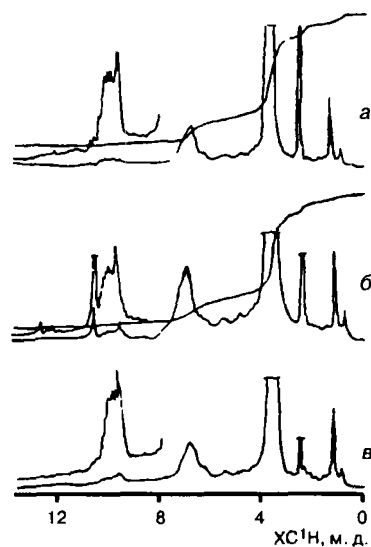


Рис. 2.27. Спектры ЯМР ^1H диоксанлигнина ели (а); ДЛЕ, обработанного H_2O_2 (б) и ДЛЕ, обработанного NaBH_4 (в)

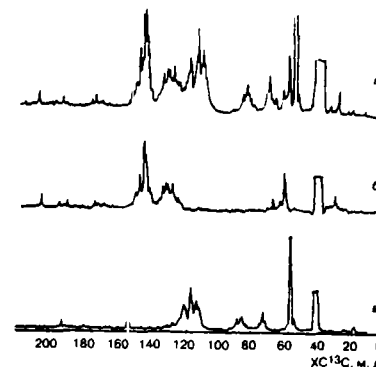


Рис. 2.28. Спектр ЯМР ^{13}C ДЛЕ (а); подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода

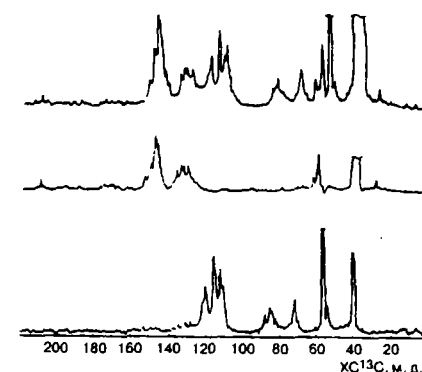


Рис. 2.29. Спектр ЯМР ^{13}C лигнина 1 (а); подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода

ры ЯМР ^1H исследованных лигнинов, зарегистрированные в растворе ГМФА- D_{18} . Основываясь на известных значениях ХС атомов водорода фенольных ОН-групп неэтерифицированных фрагментов лигнина, растворенного в ГМФА- D_{18} , можно сделать вывод, что окисление лигнина H_2O_2 приводит к образованию неэтерифицированных ароматических фрагментов. На это указывают узкие резонансные сигналы ^1H фенольных ОН-групп с ХС: 12,49; 12,24; 11,99; 10,55 м.д. (рис. 2.27, а, б). Сигналы в данном диапазоне спектра свидетельствуют об образовании неэтерифицированных гваяцильных звеньев с группой $\alpha\text{-C=O}$. Это может являться следствием как разрыва связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-C}$ во фрагментах с $\alpha\text{-C=O}$ -группой, так и окисления боковой цепи неэтерифицированного фрагмента в α -положении.

При восстановлении NaBH_4 в спектре макромолекулы лигнина полностью исчезают сильно уширенные резонансные линии в области 13—11 м.д. COOH -групп и частично — резонансные сигналы фенольных ОН-групп, например 12,63; 12,47; 10,74; 10,55; 10,37; 10,25; 10,04 м.д. (рис. 2.27, а, б).

Более детальную информацию о структуре модифицированного диоксанлигнина ели можно получить только на основании анализа количественных спектров ЯМР ^{13}C . На рис. 2.28, 2.29 приведены спектры ЯМР ^{13}C ДЛЕ и лигнина 1. Спектры ЯМР ^{13}C лигнина 2 в общем подобны спектру лигнина 1.

Прежде чем приступить к анализу спектров исследуемых лигнинов, необходимо отметить, что структура ДЛЕ весьма сущест-

венно отличается от структуры лигнина механического размола древесины ели, которая считается наиболее близкой к нативной. Основные отличия состоят в том, что в диоксанлигнине ели изменилось соотношение звеньев S и G и практически отсутствуют звенья П. Почти в 2 раза больше неэтерифицированных ароматических фрагментов, на 12% выше степень конденсированности препарата, содержание кетонных карбонильных групп ниже в 3,5 раза, альдегидных — в 1,8 раза, сложноэфирных — в 3,6 раза. Кроме того, в ДЛЕ содержится большое количество неокисленных алифатических фрагментов (табл. 2.59).

Подспектры ЯМР ^{13}C ДЛЕ (см. рис. 2.28) позволили идентифицировать фрагмент кониферилового альдегида по резонансным сигналам с ХС ^{13}C 127,7, 153,8 и 194,4 м.д., принадлежащим соответственно C_α -, C_β - и C_γ -атомам кониферилового альдегида [129]. Концентрация кониферилового альдегида, рассчитанная из долей атомов C_β и C_γ и данных элементного анализа, составляет $(3,5 \pm 0,4) \%$ (мас.), или 3 структуры на 100 ароматических колец. Остальные олефиновые фрагменты могут принадлежать структурам типа кониферилового спирта, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Ar}$, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Значения ХС ^{13}C

Таблица 2.59. Количество звеньев и фрагментов, приходящихся на 100 АК (N_x) в ЛМРЕ, ДЛЕ и лигнинах 1, 2

Звенья, фрагменты	N_x			
	ЛМРЕ	ДЛЕ	1	2
S + S'	8	5	7	4
G + G'	85	94	86	87
H + H'	0	0	0	0
A + A'	0	0	0	0
П	8	0	8	9
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	208	209	206	216
$\text{CH}_{\text{ар}}$	258	246	255	244
$\text{C}_{\text{бок. цепей}}$	337	347	355	314
$\text{CH}=\text{CH}$	0	11	8	13
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	40	45	39	40
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}$	85	54	38	71
$\text{OH}_{\text{ар}}$	34	50	58	42
CH_3O	99	104	109	103
$\text{C}=\text{O}$	37	9	10	5
COH	9	5	5	1
COOH	5	6	8	0
COOR	23	6	2	13
f_a	0,579	0,572	0,574	0,590

атомов C_α и C_β находятся соответственно в областях 147—141 м.д. и 132—122 м.д. [129] (см. рис. 2.24, в). Подобных структур в расчете на 100 ароматических колец всего 8—9. Сигналы $\text{C}=\text{O}$ -групп хиноидных и хинонметидных структур расположены в диапазоне 187—179 м.д., их сигналы не перекрываются с резонансными сигналами других структур лигнина, содержащих $\text{C}=\text{O}$ -группу [293]. ДЛЕ не имеет отчетливых сигналов в этой области спектра, хотя интегральная интенсивность в данном диапазоне не равна нулю. Однако оценка содержания хиноидных и хинонметидных структур по спектрам ЯМР ^{13}C затруднена из-за их низкой концентрации в лигнине.

Анализ подспектров ЯМР ^{13}C лигнинов 1 и 2 показал, что как при окислительном, так и при восстановительном воздействии на ДЛЕ структура кониферилового альдегида разрушается. При этом остальные структуры, содержащие олефиновые фрагменты, не затрагиваются. Это подтверждают результаты экспериментов по окислению H_2O_2 соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина [374], которые показывают, что такие соединения, как изоэвгенол, 3,4-диметоксипропенилбензол и др., не подвергаются воздействию щелочного раствора H_2O_2 . Исключение составляет лишь конифериловый альдегид.

Воздействие H_2O_2 и NaBH_4 приводит к реакции деметилирования звеньев G и образованию звеньев П, причем соотношение звеньев в обоих случаях становится близким к таковому в ЛМРЕ. Возможно, что некоторая часть этих звеньев превращается в звенья о-хинона [372].

При воздействии H_2O_2 на ДЛЕ в его макромолекуле снижается содержание альдегидных групп (на 5%) и сложноэфирных групп (в 2,6 раза), увеличивается число COOH -групп (в 1,2 раза) и количество $\text{OH}_{\text{ар}}$ -групп. Количество карбонильных групп кетонов не меняется. Степень конденсированности ДЛЕ при действии H_2O_2 снижается ~ на 5% — по-видимому, происходит разрыв связей 5-5, но не β -5, поскольку количество атомов углерода, принадлежащих фенилкумарановым и пинорезинольным структурам, не уменьшается. Поскольку число групп $\text{C}=\text{O}$ остается неизменным, можно предположить, что увеличение количества неэтерифицированных фрагментов с α - $\text{C}=\text{O}$ -группой является следствием разрыва связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ал}}$, количество которых снижается в 1,4 раза. Следовательно, щелочной H_2O_2 может вступать в реакцию с этерифицированными фрагментами лигнина, содержащими α - $\text{C}=\text{O}$ -группу. Это противоречит результатам экспериментов с модельными соединениями [374], где показано, что соединения, содержащие карбонильную группу в α -положении боковой цепи, вступают в ре-

акцию лишь в том случае, когда имеется свободная гидроксильная группа в *пара*-положении к боковой цепи.

Отбеливание ДЛЕ приводит к снижению числа карбонильных групп кетонов в 2, альдегидов — в 5 раз. Степень ароматичности лигнинов ни при окислительном, ни при восстановительном процессах существенно не меняется (см. табл. 2.59).

Таким образом, процесс окислительной обработки лигнина сопровождается увеличением содержания неэтерифицированных ароматических фрагментов с α -СО-группой. В процессе взаимодействия лигнина с NaBH_4 наибольшие изменения претерпевают структуры, имеющие в своем составе карбонильную группу. Их число уменьшается в 2,4 раза, снижается и содержание неэтерифицированных ароматических фрагментов. В обоих случаях разрушается структура кониферилового альдегида, происходит деметилирование гваяцильных звеньев с образованием пирокатехиновых структур и уменьшается степень конденсированности лигнина.

2.5. Дегидрогенизационная полимеризация, катализируемая ферментами.

Исследование химической структуры полимеров

При рассмотрении вопросов биосинтеза лигнина особого внимания заслуживают работы Фрейденберга и его сотрудников по получению и исследованию биосинтетического лигнина. Многолетние исследования этих ученых, проведенные на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, внесли значительный вклад в химию лигнина, дав информацию не только о возможных путях его биосинтеза, но и о строении этого сложного полимерного вещества [106, 107, 270—272, 375]. Согласно представлениям Фрейденберга, первая ступень образования макромолекул лигнина — это ферментативная дегидрогенизация *п*-оксикоричных спиртов с образованием мезомерной системы. Из пяти возможных феноксильных радикалов в биосинтезе лигнина принимают участие фактически только четыре. Частота участия в реакциях сочетания различных положений определяется относительной электронной плотностью [376]. Квантово-химические расчеты показывают, что все феноксильные радикалы имеют наивысшую π -электронную плотность на атоме кислорода, что благоприятствует образованию связей простого арилового эфира β -О-4 — наиболее часто встречающегося типа связи в хвойных и лиственных лигнинах.

Начальная стадия полимеризации — образование димерных структур (дилигнолов) из мономерных предшественников лигнина (монолигнолов). Дальнейшая полимеризация заключается в

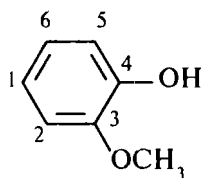
сочетании монолигнолов с фенольными концевыми группами ди- или олиголигнолов или же в сочетании двух концевых радикальных групп с образованием через три-, тетра- или олиголигнолы разветвленного полимера. Кроме реакций сочетания протекают ионные реакции присоединения воды к промежуточным хинонметидам либо взаимодействие хинонметидов с фенольными группами.

Дегидрополимеры (ДГП) неоднократно исследовали различными химическими и физико-химическими методами, в том числе и методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [377, 378]. При этом сделано заключение о близости их строения к структуре лигнинов. Однако исследования методом ЯМР ограничивались качественным анализом спектров. Количественный ЯМР-анализ ДГП несомненно предоставил бы ценную информацию о структуре этого полимера и механизме полимеризации. Наиболее перспективны в этом направлении сочетание методов теоретического квантово-химического исследования вероятных механизмов образования полимеров и исследование полимерных продуктов методом количественной спектроскопии ЯМР с привлечением ряда других физических методов анализа. Оработка такого подхода демонстрируется в данном разделе на примере дегидрогенизационной полимеризации *о*-метоксифенола (гваякола), катализируемой ферментами, как еще более простого, чем дегидрогенизационная полимеризация кониферилового спирта, процесса, моделирующего биосинтез лигнина [379, 380].

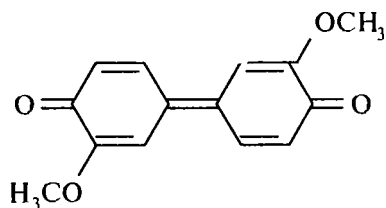
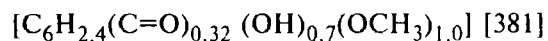
2.5.1. Теоретическое исследование дегидрогенизационной полимеризации *о*-метоксифенола

Дегидрогенизационная полимеризация *о*-метоксифенола в общих чертах изучена в работе [381]. При катализе этого процесса оксидом серебра и феррицианидом калия образуются слегка окрашенные аморфные полимерные соединения, состав которых отвечает формуле $[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{OCH}_3)]_n$. В спектрах ЯМР ^1H полимеров не обнаружены сигналы олефиновых или алифатических структурных фрагментов, что свидетельствует об отсутствии деструкции ароматических колец. Содержание фенольных гидроксильных групп в полимерах очень низкое: одна группа ОН на 5—14 ароматических колец. В продуктах реакции в небольшом количестве был обнаружен 3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксидифенил. Полученные в работе [381] данные (элементный состав, УФ-, ИК- и ПМР-спектры) указывают, что полимеризация осуществляется в основном за счет образования связей между феноксильным кислородом и *пара*-атомами углерода (сочетание 4-О-1). Сочетание 4-О-5 проявляется как исключение (принятая нумерация атомов

углерода в ароматическом кольце моделирует гваяцильное звено в макромолекуле лигнина и будет использована далее):



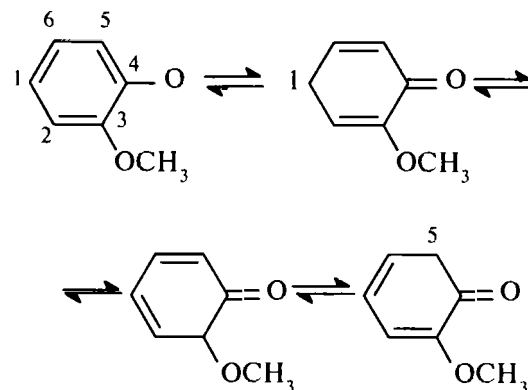
Полимеризация в присутствии лакказы и кислорода осуществляется только в результате образования связей С—С. По мнению авторов [381], сочетание мономерных фрагментов происходит по двум *орто*- или двум *пара*-положениям (5-5, 1-1) или с участием *пара*- и *орто*-атомов углерода (1-5). Полученные в таких условиях полимеры имеют красно-коричневый цвет. Окраска обусловлена наличием в полимерной цепи хиноидного фрагмента — дифенохинона, образование которого происходит, вероятно, в результате ее обрыва (в ИК-спектрах наблюдали слабые полосы поглощения С=О-групп дифенохинонов — 1625 и 1633 см⁻¹):



При катализе персульфатом натрия наблюдалось уменьшение относительного содержания метоксильных групп, хотя в остальном выделенный полимер был подобен предыдущему: $[C_6H_{2,3}(C=O)_{0,40}(OH)_{1,0}(OCH_3)_{0,75}]$. Но поскольку количество фенольных групп ОН в расчете на одно ароматическое кольцо полимера возросло с 0,6 до 1,0, а количество групп ОСН₃ уменьшилось до 0,75, мы считаем более вероятным, что в результате реакции в присутствии персульфата натрия происходит деметоксилирование катион-радикала, образующегося из *о*-метоксифенола с последующим присоединением группы ОН в положение 3 ароматического кольца [382] с образованием 3,4-диоксифенильных структурных единиц.

Чтобы достичь лучшего понимания этих сложных процессов и приблизиться к их теоретическому описанию, мы более детально, с привлечением квантово-химических расчетов и данных спектроскопии ЯМР, ИК, УФ исследовали дегидрогенизационную полимеризацию *о*-метоксифенола, катализируемую оксидазными ферментами.

В условиях ферментативного окисления образование фенок- сильных радикалов можно представить как результат отрыва водорода и одного электрона от исходного фенола [383]. Региохимия фенок-сильного радикала может быть описана с помощью четырех резонансных структур:



В общем случае сочетание таких радикалов возможно шестью способами с образованием соответствующих эфиров, пероксидов и дифенильных структур. В задачу исследования входило выяснение строения термодинамически наиболее выгодных радикальных или валентно насыщенных промежуточных продуктов, возникающих на стадиях инициирования; оптимальных путей реакций развития цепи; механизма реакции ограничения цепи и строения образующихся при этом продуктов.

Реакции радикала с молекулой. Квантово-химические расчеты теплот образования ΔH_f^0 продуктов реакций радикала с молекулой, выполненные в полуэмпирическом приближении AM1 [384], показали, что могут возникать два типа физически устойчивых интермедиатов — радикал-аддуктов (σ -комплексов). Образуются они посредством связей О—С (реакция I) и С—С (реакция II) (реакция I — шесть возможных структур, реакция II — восемнадцать возможных структур).

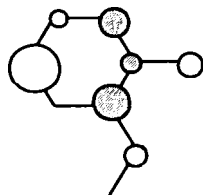
Радикал-аддукты со связью О—С, по данным расчетов, термодинамически невыгодны — реакция требует затрат энергии от 33,5 до 71,2 кДж/моль в зависимости от ее региохимии. Следовательно, процесс образования дифениловых эфиров при реакции радикала с молекулой должен иметь на своем пути потенциальный барьер, величина которого по крайней мере не меньше указанных значений. Тепловой эффект реакции I с отщеплением H-атома на второй стадии не превышает 35,6 кДж/моль.

Первый интермедиат на координате реакции II, как показали расчеты радикал-аддуктов, образующихся по положению 1 ради-

кала, энергетически также невыгоден — затраты энергии составляют 41,8 кДж/моль и более. Однако за счет таутомерного превращения этот интермедиат должен быстро стабилизироваться с выделением тепла (41,8—83,7 кДж/моль). Благодаря этому процесс II в целом становится более предпочтительным, его тепловой эффект достигает 104,7—125,6 кДж/моль (анализировались все реакции, происходящие по положениям 1 и 5 радикала). Но даже он менее вероятен, чем реакции рекомбинации *o*-метоксифеноксильных радикалов.

Реакции рекомбинации радикалов. Согласно расчетам, термодинамически крайне невыгодным процессом является сочетание радикалов посредством атомов кислорода, и это согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Действительно, в продуктах реакции дегидрополимеризации любых фенолов, изученных ранее [383], нет пероксидных мостиков.

Из результатов теоретических расчетов следует, что образование дифениловых эфиров при рекомбинации *o*-метоксифеноксильных радикалов может происходить только двумя способами: сочетание 4-О-5 (реакция III) и сочетание 4-О-1 (реакция IV). Тепловой эффект процесса IV на 14,2 кДж/моль выше, чем процесса III. Ранее отмечалось, что дегидрополимеризация *o*-метоксифенола, катализируемая оксидом серебра или феррицианидом калия, почти полностью приводит к продуктам сочетания 4-О-1 [381]. Если эти катализаторы благоприятствуют именно такой направленности процесса радикальной рекомбинации (например, за счет образования комплекса с конечным продуктом), то можно говорить об удовлетворительном согласии теории и эксперимента. Кроме того, предпочтительность реакции в положении 1 радикала хорошо согласуется с распределением орбитальной электронной плотности частично занятой π -МО:



При отсутствии внешних воздействий (специфической сольватации, комплексообразования и т.д.) реакции образования дифениловых эфиров не могут конкурировать с процессами, приводящими к образованию производных дифенила. Хотя оба этих процесса протекают безбарьерно (или с малым барьером) и характеризуются значительным, но примерно равным тепловым эффектом уже на

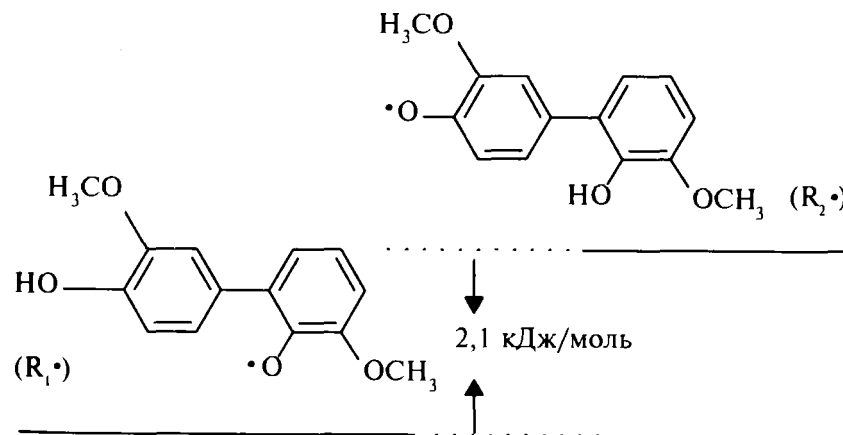
Таблица 2.60. Тепловой эффект (ΔH_f^0) реакций рекомбинации *o*-метоксифеноксильных радикалов по данным расчетов в приближении AM1^{a)}

Регионаправленность	ΔH_f^0 , кДж/моль
(1-5)	-271,9
(5-5)	-262,1
(1-1)	-261,0
(4-О-1)	-183,8
(4-О-5)	-169,5
(О-О)	134,4

^{a)} Теплота образования *o*-метоксифенола $\Delta H_f^0 = -251,0$ кДж/моль, *o*-метоксифенильного радикала $\Delta H_f^0 = -101,7$ кДж/моль.

первой стадии, таутомерные превращения на второй стадии делают более выгодными реакции С-С-сочетания фрагментов (табл. 2.60).

Среди продуктов рекомбинации радикалов *o*-метоксифенола наиболее вероятным является 4,4'-диокси-3,3'-диметоксидифенил (сочетание 1-5). Образование двух таутомеров радикала этого соединения завершает стадию инициирования:



Почему именно этот радикал является иницирующей частью? Дело в том, что в результате частичной делокализации неспаренного электрона по цепи сопряжения радикала у его таутомеров могут становиться реакционноспособными положения 2 и 6 (помимо положений 1 и 5, рис. 2.30), что и определяет дальнейшее направление реакций и разнообразие конечных продуктов.

Реакции образования терфенилов. Эти реакции являются простейшими при развитии цепи. Терфенылы могут образоваться по

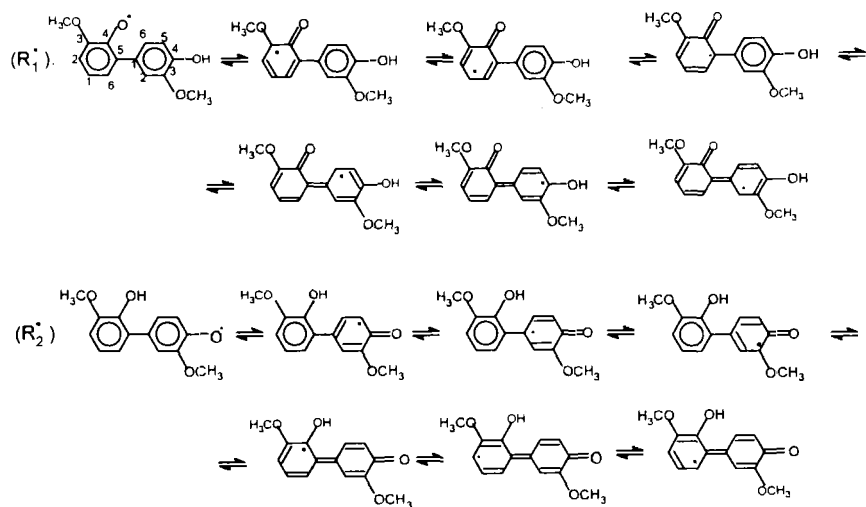
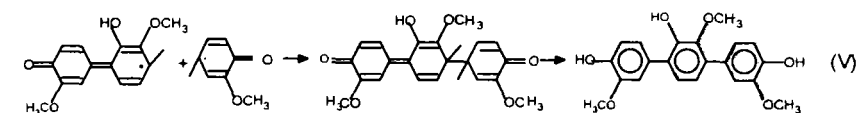


Рис. 2.30. Мезомерные формулы радикалов R_1 и R_2

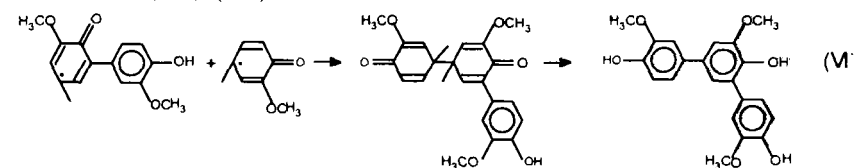
реакции таутомеров радикала 4,4'-диокси-3,3'-диметоксифенила (R_1 , R_2) с молекулой *o*-метоксифенола либо с его радикалом (R_0). Квантово-химические вычисления свидетельствуют о том, что при образовании соединений, содержащих три мономерных фрагмента, по-прежнему самым вероятным остается процесс рекомбинации радикалов посредством сочетания С—С. Примеры образования *n*-, *m*-, *o*-терфенилов приведены ниже (здесь *n*-, *m*-, *o*- — относительное расположение двух крайних ароматических колец как заместителей при среднем кольце) (рис. 2.31). Поскольку каждый таутомерный радикал обладает тремя доступными для реакции положениями, а *o*-метоксифенильный радикал — двумя, то возможно образование двенадцати продуктов. Тепловые эффекты процессов их образования приведены в табл. 2.61. Наименее выгодны, как того и следовало ожидать, реакции, приводящие к образованию *o*-терфенила. Дальнейшее развитие цепи по этому направлению, вероятно, невозможно. Среди остальных направлений следует принимать во внимание два: приводящие к образованию *m*- и *n*-терфенила. Их относительный выход, согласно расчетам, составляет приблизительно 7:3 соответственно (табл. 2.61).

Качественные заключения о реакциях образования полифенилов. К сожалению, из-за ограниченных возможностей имеющейся вычислительной техники невозможно получить информацию о термодинамике образования кватерфенилов и полифенилов с большим числом колец. Однако использование результатов, рассмотренных

Сочетание (1-5)-(2-1)



Сочетание (1-1)-(5-1)



Сочетание (1-5)-(6-1)

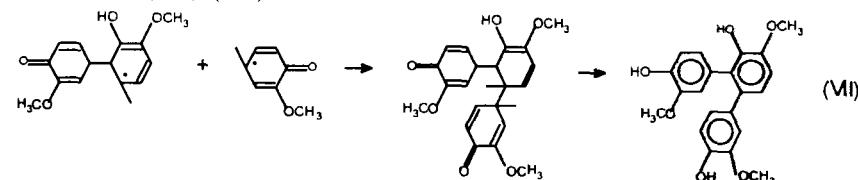


Рис. 2.31. Реакции образования терфенилов

выше, позволяет сделать некоторые выводы. Так, в ряду *n*- и *m*-терфенилов с наибольшим тепловым эффектом образуется соединение, имеющее минимальное число заместителей в *орто*-положении к межфрагментным связям (см. табл. 2.61). У производного *m*-терфенила такой заместитель один, у соответствующего *n*-терфенила — два. Сравнение максимальных тепловых эффектов образования производных ди фенила и *n*-тер фенила показывает, что они практически не зависят от длины цепи. Наиболее вероятны межфрагментные сочетания (1-5) и (2-1). Следовательно, будут образовываться соединения с *мета*- и *пара*-цепью. Их относительный выход определит среднестатистические характеристики конечного полимера.

Кватерфенилы могут образоваться в результате двух процессов сочетания С—С путем рекомбинации двух таутомеров радикала 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметоксифенила (R_1 и R_2) и при взаимодействии радикала *o*-метоксифенола (R_0) с радикалом соответствующего терфенила. Реакции радикала R_1 ведут к развитию *мета*-цепи, а при рекомбинации радикалов R_2 между собой или с R_1 образуется *пара*-цепь. Всего в таких процессах возникает шесть продуктов: (5-1)-(5-5)-(2-5), (5-1)-(5-2)-(5-1), (5-1)-(5-1)-(5-1), (1-5)-(2-2)-(5-1), (1-5)-(2-1)-(5-1) и (1-5)-(1-1)-(5-1). Минимальное число заместителей (два) в *орто*-положении к межфрагментной

связи у *мета*-структур имеет соединение (1-5)-(1-1)-(5-1). Среди соединений с *пара*-цепью по тому же признаку следует выделить производное от кватерфенила с сочетанием связей (1-5)-(2-1)-(5-1) (три заместителя в окрестностях межфрагментных связей).

Из трех таутомеров радикала производного от *n*-терфенила лишь два могут развивать *мета*-цепи. Развитие *пара*-цепей с их участием невозможно. При рекомбинации этих радикалов с R_0 образуются четыре продукта, из которых два отвечают требованию минимального числа заместителей в *орто*-положениях к межфрагментным связям. Это уже упоминавшееся производное с сочетанием (1-5)-(2-1)-(5-1) и близкое к нему по строению соединение с сочетанием (1-5)-(1-5)-(2-1). Реакции таутомерных радикалов производного *m*-терфенила с R_0 дают также два продукта, удовлетворяющих необходимым условиям, — (1-5)-(1-1)-(5-1) и (1-1)-(5-1)-(5-1).

Таким образом, при прочих равных условиях статистический вес производных кватерфенила с сочетанием связей (1-5)-(1-1)-(1-5) и (1-5)-(2-1)-(5-1) равен двум, а общее число вероятных структур — четырем.

Аналогичный подход позволяет найти наиболее вероятное сочетание структурных единиц соединений, состоящих из пяти колец. Общее их число равно пяти, но они значительно отличаются друг от друга статистическим весом. Так, статистический вес про-

Таблица 2.61. Тепловой эффект ΔH_f^0 радикальной реакции образования производных от терфенила по данным расчетов в приближении AM1

Регионаправленность	ΔH_f^0 , кДж/моль
<i>n</i> -Терфенилы:	
(1-5)-(2-1) ^{a)}	-271,0
(1-5)-(2-5)	-258,8
<i>m</i> -Терфенилы:	
(1-5)-(1-1) ^{a)}	-275,9
(5-1)-(5-1) ^{b)}	-264,1
(1-5)-(1-5) ^{b)}	-262,1
(5-1)-(5-5)	-250,8
<i>o</i> -Терфенилы:	
(1-5)-(6-1)	-252,5
(1-5)-(6-5)	-252,0
(5-1)-(6-1)	-244,3
(5-1)-(6-5)	-244,0
(5-1)-(2-1)	-226,3
(5-1)-(2-5)	-221,1

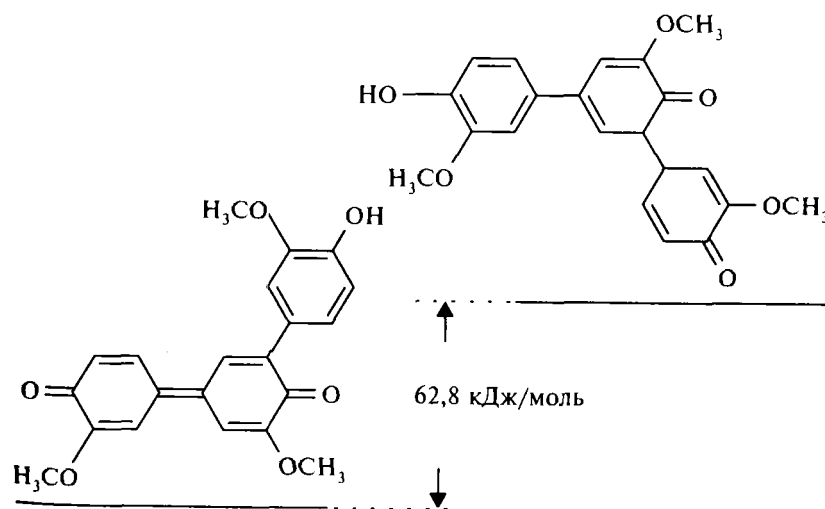
^{a)} Энергетически наиболее выгодные сочетания фрагментов.

^{b)} Один и тот же продукт реакции разных таутомерных форм радикала.

дукта с сочетанием (1-5)-(1-1)-(5-1)-(5-1) равен пяти, продукта (1-5)-(1-5)-(2-1)-(5-1) — трем, продукта (1-5)-(2-1)-(5-1)-(5-1) — двум, у остальных квинквифенилов — (1-1)-(5-1)-(5-1)-(5-1) и (1-5)-(1-5)-(1-5)-(2-1) — он равен единице. Анализ строения этих продуктов показывает, что *n*-полифенильные фрагменты в цепи не могут состоять более чем из трех колец.

Развитие цепи происходит за счет образования связей между углеродными атомами в положениях 1 и 5. Следовательно, частота замещения атома водорода в положении 2 на полифенильный фрагмент в полимерах (число замещенных положений 2, приходящееся на одно мономерное звено) будет определяться термодинамикой образования соответствующих производных *n*- и *m*-терфенила и длиной цепи.

Реакции ограничения цепи. Существует два типа реакций ограничения цепи. Одна из них обрывает цепь, другая ограничивает размер фрагментов, построенных с помощью связей С-С. Рассмотрим первую из этих реакций на примере радикалов кватерфенила (1-1)-(5-1)-(5-1) и *o*-метоксифенола (R_0). Реакция обрыва цепи осуществляется путем переноса атома водорода от растущего радикала на мономерный радикал. При таком механизме на концах полимерной цепи будут возникать дифенохиноидные фрагменты (у олигомеров с числом колец четыре и более они могут входить в состав цепи). Как показали расчеты, дифенохиноидные формы с *орто*-расположением карбонильной группы к двойной межфрагментной связи, образующиеся из *m*-терфенила, неустойчивы и склонны при благоприятных сочетаниях к прототропным перегруппировкам:



Ограничение цепи С—С происходит при образовании термодинамически менее выгодных С—О-связей. Образующиеся по этой реакции продукты не теряют способности к дальнейшему развитию цепи С—С. Сравнение теоретических данных свидетельствует о том, что реакции ограничения цепи более предпочтительны, чем реакции обрыва цепи.

Таким образом, квантово-химическими расчетами показано, что наиболее термодинамически выгодным процессом при дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола является реакция рекомбинации феноксильных радикалов. Олигомер образуется региоселективно посредством связей С—С в положениях 1,2,5 *o*-метоксифенильного фрагмента. Ограничение цепи С—С происходит в результате образования межфрагментных связей С—О и *пара*-хиноидных структур.

2.5.2. Исследование химической структуры полимеров методами ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии

Полимеры *o*-метоксифенола получали различными способами: проводя дегидрогенизационную полимеризацию в присутствии оксидного фермента лакказы (полимеры **1** и **2**) и в присутствии комплекса ферментов гриба белой гнили *Trametes villosus* (полимер **3**).

Полимер **1**: водно-спиртовой раствор *o*-метоксифенола дозированно приливали к раствору лакказы. Контроль за ходом реакции осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХ) по содержанию в растворе *o*-метоксифенола. Реакцию вели при температуре 22 °С в течение 11 сут. Выход полимера **1** — 85%, элементный состав, % (мас.): [С] — 78,72, [Н] — 6,28.

Полимер **2**: в водно-спиртовой раствор *o*-метоксифенола добавляли раствор лакказы. Реакцию проводили при 22 °С в течение 10 сут до полного исчезновения *o*-метоксифенола. Выход полимера **2** — 87%, элементный состав, % (мас.): [С] — 79,30; [Н] — 5,66.

Полимер **3**: в питательную среду Кирка вносили *o*-метоксифенол, растворенный в диметилформамиде из расчета 80 мг/л, инокулировали блоком семисуточного мицелия *Trametes villosus* и инкубировали при 33 °С в течение суток. Выход полимера **3** — 78%. Элементный состав не определяли из-за наличия в препарате трудноотделяемых продуктов жизнедеятельности гриба *Trametes villosus*.

Общая характеристика полимера *o*-метоксифенола. Полимерные продукты **1—3**, полученные тремя способами, представляют собой твердые вещества красно-коричневого цвета. Их растворы приобретают темно-красную окраску, обусловленную наличием полосы поглощения в видимой области (в работе [381] длинноволновое поглощение приписано дифенохинонам). Форма этой полосы весьма чувствительна к условиям эксперимента при полу-

чении полимера (рис. 2.32). В УФ-спектре образца полимера, полученного непосредственным смешиванием растворов фермента и *o*-метоксифенола, она узкая и почти симметричная (рис. 2.32, а).

В условиях, моделирующих постепенное и непрерывное поступление мономера в зону ферментативно катализируемой реакции, получен образец полимера, у которого в области спектра

18000—25000 см⁻¹ наблюдается очень широкая полоса поглощения. Ее контур представляет собой огибающую как минимум двух компонент (рис. 2.32, б). Таким образом, строение дифенохиноидных фрагментов полимера определяется условиями его получения. Наличие хиноидных структур подтверждается также ИК-спектрами полимеров: в области 1630 см⁻¹ наблюдается отчетливо выраженная полоса поглощения, соответствующая группам С=О хиноидных структур. О присутствии в полимере замещенных *m*-полифениленовых фрагментов свидетельствует полоса поглощения с максимумом при 38000 см⁻¹ и плечом при 34000 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹Н полимеров **1—3**, зарегистрированных в растворе ГМФА-D₁₈, наблюдаются резонансные сигналы фенольных ОН-групп (свидетельство того, что реакция ограничения цепи С—С не является исчерпывающей), атомов водорода ароматических колец и метоксильных групп. В спектре полимера **3** помимо перечисленных имеются интенсивные резонансные сигналы в диапазоне 2,3—0,86 м.д., которые можно отнести к насыщенным алициклическим структурам, являющимся продуктами жизнедеятельности гриба *Trametes villosus*.

В спектрах ЯМР ¹³С всех трех полимеров наблюдаются резонансные сигналы в диапазонах 190—180, 154—142, 139—136, 134—125, 125—119, 117—101 и 59—56 м.д. (рис. 2.33). Резонансные сигналы в диапазоне 190—180 м.д. могут принадлежать группам С=О *пара*- и *орто*-хиноидных структур (табл. 2.62). В диапазоне 154—150 м.д. лежат сигналы атомов С-3 хиноидных структур, а также атомов С-1,

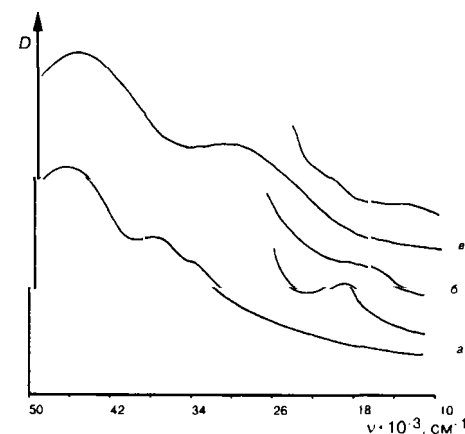


Рис. 2.32. Электронные спектры поглощения полимера **2** (а) и полимера **1** (б) в С₂Н₅ОН; электронный спектр поглощения полимера **2** в щелочном растворе (в)

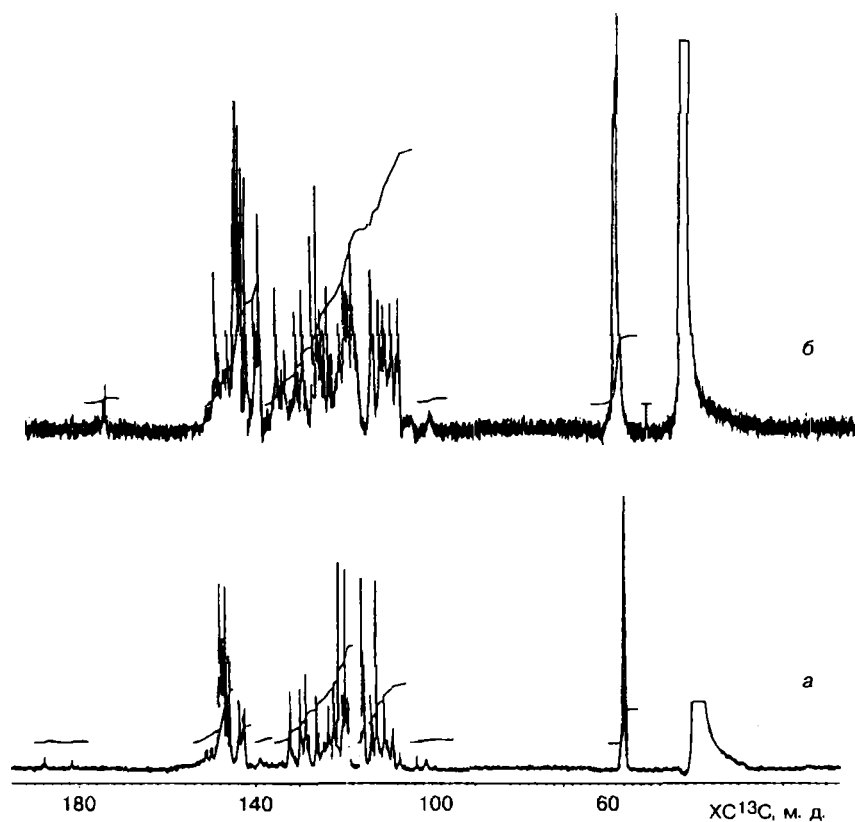


Рис. 2.33. Спектры ЯМР ^{13}C полимеров 1 (а) и 2 (б)

С-3 структур, образующихся путем С-О-С-сочетания (табл. 2.62). Диапазон 145—142 м.д. характерен для атомов С-4 структур сочетания 5-5 и для 3,4-диоксифенильных фрагментов, замещенных по двум положениям ароматического кольца: 1 и 5. Резонансные сигналы в диапазонах 139—136 и 108—101 м.д. спектров полимеров 1—3 подтверждают наличие связей С-О. В спектре ЯМР ^{13}C полимера 1 наблюдаются резонансные сигналы непрореагировавшего *о*-метоксифенола (рис. 2.33, табл. 2.62).

Скорее всего, *о*-метоксифенол химически сорбируется полимером и не отмывается растворителем. Содержание его в образце составляет 19,4% (мас.). Оценка количества структурных фрагментов данного полимера по спектру ЯМР ^{13}C осуществлена после вычитания интегральных интенсивностей сигналов *о*-метоксифенола.

Таблица 2.62. Химические сдвиги атомов углерода ароматических колец в некоторых модельных соединениях

Формула	ХС ^{13}C , м.д.						Источник
	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	
	119,5	112,7	147,9	146,8	115,8	121,4	[130]
	129,9	114,8	147,9	144,9	115,0	123,5	а)
	118,7	110,8	147,9	143,8	126,2	123,5	[130]
	129,1	113,0	147,1	141,9	125,4	125,6	А ^{а)}
	120,8	121,2	144,9	143,8	124,3	122,7	А ^{а)}
	119,6	113,4	148,2	147,2	116,1	121,1	[129]
	132,4	115,9	145,0	143,3	115,9	119,3	[129]
	130,0	115,5	148,2	145,3	115,3	123,3	а)
	133,6	113,6	147,1	142,2	125,7	126,7	а)
	121,8	109,9	150,6	143,6	143,3	115,4	А
	126,6	114,9	149,3	151,0	117,7	123,9	В

Таблица 2.62 (окончание)

Формула	ХС ^{13}C , м.д.						Источник
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
	118,7	108,4	151,1	139,3	143,8	114,3	A ^{a)}
	129,1	108,4	151,1	137,4	143,0	116,4	A ^{a)}
	152,3	103,1	150,1	144,8	112,0	108,3	A ^{a)}
	134,1	113,9	150,9	143,8	120,0	121,4	B ^{a)}
	134,0	104,0	153,3	181,1	128,4	141,3	A, Syn [362]
	139,8	111,6	152,6	181,3	129,7	132,6	A, Anti
	187,0	136,4	136,4	187,0	136,4	136,4	[293]
	139,7	130,8	180,0	180,0	130,8	139,7	[293]
	152,0	127,7	180,1	179,2	129,5	143,4	[293]

^{a)} ХС ^{13}C рассчитаны по инкрементам заместителей.

Количественные оценки по спектрам ЯМР ^1H , ^{13}C . Как было показано, спектры ЯМР ^1H ^{13}C полимеров 1–3 содержат сигналы, характеризующие наличие одних и тех же структур. Однако их соотношения в полимерах различаются (табл. 2.63). Главным образом это касается структурных параметров, отражающих тип связи меж-

ду мономерами: связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$ и $\text{C}-\text{C}$ [параметры $\text{OH}_{\text{ар}}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ (154–150 м.д.) и (140–136 м.д.); $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ соответственно]. Доминирующим типом связей в полимерах 1–3 является связь $\text{C}-\text{C}$. Число связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$, приходящееся на одну мономерную единицу (МЕ) (см. табл. 2.63), сильно зависит от способа синтеза полимера. Меняется и количество связей $\text{C}-\text{O}$ ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$). В полимере 1 оно составляет 0,11/МЕ, а в полимерах 2 и 3 может достигать 0,40–0,45/МЕ (см. табл. 2.63).

Наиболее доступной и объективной характеристикой средне-статистической структуры полимера является частота замещения

Таблица 2.63. Относительное содержание атомов водорода, количество атомов углерода в структурных фрагментах и количество связей, приходящееся на одну мономерную единицу (n_x), средневесовая (M_w) и среднечисловая (M_n) молекулярные массы и степень полидисперсности (u) полимеров 1–3

Фрагмент	Полимер			Диапазон ХС ^1H и ^{13}C , м.д.; отношение сигналов [4, 5, 7–11]
	1	2	3	
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}}$	0,137	0,078	—	11,0–9,3; H_{OH} фенолов
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,452	0,413	—	7,8–6,2; H_{AK}
H_{OCH_3}	0,410	0,509	—	4,1–3,6; H групп OCH_3
$\text{C}=\text{O}$	0,053	0,076	0,261	190–180; $\text{C}=\text{O}$ хинонов
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	0,270	0,552	0,392	154–150; $\text{C}-3$ в XI, XII; $\text{C}-1$ в XIII; $\text{C}-3$ в XV
	1,265	1,055	0,946	150–145; $\text{C}-3$ в I–X; $\text{C}-4$ в I, VI, VIII
	0,511	0,401	0,361	145–140; $\text{C}-4$ в II–V, VII, XIV
	0,053	0,401	0,392	140–136; $\text{C}-4$ в XI, XII
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	1,104	1,257	1,729	136–125; $\text{C}-1,2,5,6$ в $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$
$\text{CH}_{\text{ар}}(1,6)$	1,291	1,030	0,882	125–117; $\text{C}-1,6$
$\text{CH}_{\text{ар}}(5)$	0,646	0,552	0,522	117–113,5; $\text{C}-5$
$\text{CH}_{\text{ар}}(2)$	0,861	0,753	0,783	113,5–100; $\text{C}-2$
OCH_3	0,942	1,029	0,946	60–56; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$
$\text{OH}_{\text{ар}}(1)$	0,848	0,496	0,347	$\text{OH}_{\text{ар}}$ (из спектра ^{13}C)
$\text{OH}_{\text{ар}}(2)^{a)}$	0,918	0,474	0,340	$\text{OH}_{\text{ар}}$ (из спектра ^1H)
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$	0,108	0,426	0,392	$\text{O}-\text{C}$
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$	0,552	0,628	0,864	$\text{C}-\text{C}$
f_a	0,588	0,844	0,833	$f_a = \text{IC}_{\text{ар}}/\text{IC}_{\text{общ}}$
M_w	1710	6838	—	
M_n	1080	2327	—	
u	1,58	2,94	—	

^{a)} $\text{OH}_{\text{ар}} = \text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}} \cdot [\text{H}] \cdot 12,6 / [\text{C}] \cdot f_a$, где $\text{H}_{\text{OH}_{\text{ар}}}$ — доля атомов водорода групп OH , оцененная по спектру ЯМР ^1H полимера в растворе ГМФА- D_{18} .

атома водорода в положениях 1, 2, 5, 6 ароматического кольца (ν^H — число замещенных положений, приходящееся на одну мономерную единицу). Ее легко рассчитать из количества атомов $\text{CH}_{\text{ар}}$, экспериментально найденного по спектру ЯМР ^{13}C в диапазоне 125—101 м.д. Анализ полученных данных (табл. 2.64) показал, что наибольшее число замещающих групп приходится на атом углерода в положении 1 ароматического кольца. Согласно теории принято, что степень замещения в положении 6 минимальна. Примерно в 2 раза реже замещается атом водорода в положении 5. Минимальна частота замещения для положения 2 (ν_2^H), тем не менее она весьма высока. Например, при теоретически полученном соотношении производных от *м*- и *п*-терфенилов (7:3) для положений 1, 2, 5 имеем соответственно $\nu_1^H = 0,90$, $\nu_2^H = 0,10$, $\nu_5^H = 0,33$. При том же условии с увеличением длины цепи частота замещения в положении 2 падает. По нашим оценкам, для изученных полимеров $\nu_2^H > 0,10$ (см. табл. 2.64). Это означает, что при реакции в растворе (или в присутствии катализатора) относительный выход соединений, содержащих *пара*-терфенильный фрагмент, повышается. Ценная в качественном отношении информация получена при оценке частоты замещения по положению 5 (ν_5^H) в ряду терфенилов, кватерфенилов и квинквифенилов. Было обнаружено, что ν_5^H , в отличие от ν_1^H и ν_2^H , зависит только от числа колец (*n*), а не от количественного содержания *пара*- или *мета*-формы в олигомере. При *n* = 3 $\nu_5^H = 0,33$; при *n* = 4 $\nu_5^H = 0,50$; при *n* = 5 $\nu_5^H = 0,60$, т. е. ν_5^H возрастает с увеличением *n*. Следовательно, из экспериментальных данных (см. табл. 2.64) можно сделать вывод: длина С—С-цепи увеличивается в ряду полимеров 1 > 2 > 3. С целью при-

близительной оценки длины цепи определены ν^H для олигомеров с соотношением *пара*- и *мета*-форм 7:3 (см. табл. 2.64). Из них следует, что полимеры 1—3 неоднородны по своему составу: С—С-цепи могут содержать от трех до пяти мономерных единиц.

Таким образом, результаты теоретических исследований и выполненный выше качественный и количественный анализ спектров ЯМР показали, что в процессе дегидрополимеризации *о*-метоксифенола, катализируемом ферментом лакказы или внеклеточными оксидазными ферментами гриба *Trametes villosus*, наиболее выгодным является путь рекомбинации радикалов посредством С—С-сочетания. Следует отметить, что в полимере 3 сочетание идет не только по положениям 1, 2, 5, но и по положению 6, т. е. с образованием некоторого количества *орто*-структур. Степень замещенности этих положений возрастает в порядке $6 < 2 < 5 < 1$, который согласуется с теоретически полученным для терфенилов: наиболее термодинамически выгодны сочетания (1-5)–(1-1) и (1-5)–(2-1).

Формулы усредненной структуры полимеров, рассчитанные по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H , выглядят следующим образом:

полимер 1: $\text{C}_6\text{H}_{2,80}(\text{CO})_{0,05}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,85}(\text{OCH}_3)_{0,94}$;

полимер 2: $\text{C}_6\text{H}_{2,33}(\text{CO})_{0,08}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,49}(\text{OCH}_3)_{1,00}$;

полимер 3: $\text{C}_6\text{H}_{2,25}(\text{CO})_{0,26}(\text{OH}_{\text{ар}})_{0,35}(\text{OCH}_3)_{0,95}$.

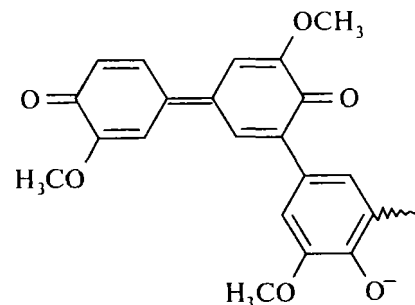
Наряду со связями С—С в полимерах присутствуют структуры, образованные посредством связей О—С. Образование подобных структур связано с реакциями ограничения цепи С—С. Под воздействием лакказы и ферментативной системы гриба *Trametes villosus* происходит незначительное деметоксилирование *о*-метоксифенольных фрагментов полимеров.

В спектрах ЯМР ^{13}C полимеров появляются, как было отмечено ранее, резонансные сигналы атомов углерода карбонильных групп, которые можно отнести к резонансу групп С=О фенохиноидных структур. УФ-спектры полимеров 1—3 свидетельствуют о принадлежности этих карбонильных групп фенохиноидным структурам, входящим в состав полимерной цепи. Идея, позволившая сделать такое заключение, сводится к следующему: если хиноидный фрагмент непосредственно связан с бензольным кольцом, содержащим свободную гидроксильную группу, то ионизация полимера в щелочной среде вызовет смещение длинноволновых полос поглощения; если это индивидуальное соединение (дифенохинон) или если ионизация происходит на периферии полимерной молекулы, то возмущения спектра не произойдет. В щелочном растворе полимеры 1—3 приобретают болотно-зеленую окраску, связанную с появлением новой полосы поглощения, расположенной на грани-

Таблица 2.64. Частота замещения атома водорода (ν^H) в положениях 1, 2, 5, 6 ароматического кольца полимеров 1—3, оцененная по спектрам ЯМР ^{13}C и из теоретических данных

Положение	ν^H					
	по ЯМР ^{13}C			теоретическая (модели)		
	1	2	3	терфенилы	кватерфенилы	квинквифенилы
1	0,70	0,97	1,00	0,77	0,83	0,86
2	0,14	0,25	0,22	0,23	0,18	0,14
5	0,35	0,45	0,48	0,33	0,50	0,60
6	0	0	0,12	0	0	0

це с ИК-областью (рис. 2.32, в). Она принадлежит ионной форме полимерной молекулы. Это непосредственно вытекает из факта bathochromного смещения его коротковолновой полосы поглощения. Полоса, которая в щелочном растворе регистрируется в области $12000\text{--}16000\text{ см}^{-1}$, обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом иона



Такой вывод следует и из результатов расчетов УФ-спектров модельных дифенохинона и его аниона, выполненных в рамках формализма конфигурационных взаимодействий в полуэмпирическом приближении AM1 (AM1(KB)) [385—387]. Характеристики длинноволновых переходов молекулы и аниона даны в табл. 2.65 (электронной конфигурации Ψ_i^{m+1} соответствует переход $\phi_i \rightarrow \phi_{m+1}$). Вторая (коротковолновая) полоса поглощения в видимой области элек-

Таблица 2.65. Вычисленные в приближении AM1(KB) характеристики длинноволновых переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ модельного дифенохинона и его аниона

$\nu, \text{см}^{-1}$	Ведущие конфигурации
Молекула	
23040	$0,64\Psi_m^{m+1}$
25100	$0,54\Psi_{m-1}^{m+1}; 0,25\Psi_{m-4}^{m+1}$
27200	$0,40\Psi_m^{m+1}; 0,45\Psi_{m-3}^{m+1}$
Анион	
13550	$0,64\Psi_m^{m+1}$
16040	Двухэлектронный переход ^{a)}
24520	То же

^{a)} Переход двух электронов с одной орбитали.

тронного спектра поглощения ($22000\text{--}24000\text{ см}^{-1}$) принадлежит дифенохиноидным фрагментам, удаленным от центра ионизации.

На основании проведенных экспериментальных исследований химической структуры полимеров *o*-метоксифенола, полученных в процессе дегидрогенизационной полимеризации, катализируемой оксидазными ферментами, можно сделать следующие заключения:

1. Подтверждено теоретическое предсказание о том, что доминирующим типом связей, образующихся при дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола, являются связи C—C.

2. Экспериментально доказано, что связи C—C образуются в положениях 1, 2, 5 мономерного звена, причем частота замещения атома водорода в этих положениях на полифениленовый фрагмент меняется в ряду $1 > 5 > 2$.

3. Установлено наличие связей C—O, число которых существенно зависит от условий эксперимента при получении полимера.

4. Показано, что хиноидные структуры входят в состав полимерной цепи, т. е. образуются при ее обрыве.

5. При катализе реакции полимеризации *o*-метоксифенола ферментативной системой гриба *Trametes villosus* обнаружена возможность реакции по положению 6 ароматического кольца, что указывает на образование *орто*-фениленовых фрагментов в полимерной цепи.

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В НЕФТЕХИМИИ

Несмотря на высокую эффективность доступных способов и комплексных схем разделения нефтей и концентрирования соединений отдельных классов, главным фактором, определяющим точность получаемых результатов, является сложность состава анализируемого вещества. Без привлечения современных средств инструментального анализа глубоких сведений о природе нефтей, продуктах их разделения и переработки получить нельзя. Задача еще более усложняется при исследовании высших компонентов нефти, содержащих большое количество гибридных соединений, объединяющих в составе своих молекул разнообразные углеводородные фрагменты и гетероатомные функции. Наука не располагает пока достаточно полными знаниями о составе и структуре тяжелых нефтяных остатков и строении входящих в них веществ вследствие, как отмечалось, сложности состава и ограниченных возможностей классических химических и физико-химических методов анализа и недостаточно широкого использования современных методов инструментального анализа для изучения этих соединений. Способы структурно-группового анализа, основанные на эмпирических корреляциях структурных параметров углеводородов с их молекулярными массами, плотностями, показателями преломления, вязкостями и другими физическими константами, непригодны для продуктов, содержащих уже несколько процентов гетероатомов.

Появление и широкое распространение спектральных и радиоспектроскопических методов анализа чрезвычайно расширили возможности селективного обнаружения различных структурных фрагментов и функциональных групп. В последние десятилетия предложены различные способы интерпретации и комплексного использования результатов общего химического и ЯМР-спектрального анализа при исследовании разнообразных природных продуктов.

Спектроскопия ЯМР в сильных магнитных полях позволила нам детально проанализировать структурно-спектральные взаимосвязи в разнообразных классах модельных ароматических и непредельных органических соединений [388]. Методологическая новизна этих исследований заключается в комплексном использовании всех видов информации, доступной из спектров ЯМР, в том числе различных параметров спектров ЯМР гетероатомов, в первую очередь ядер ^{17}O и ^{33}S [389]. Этот цикл работ создал фундамент для решения более сложных структурных задач, связанных с изучением состава и строения компонентов смесей природного происхож-

дения — продуктов переработки нефти и угля, при этом решались конкретные прикладные задачи: разработка новых методов описания состава таких объектов, контроль превращений этих веществ в эффективных технологических схемах, промышленная реализация указанных методов. Главный метод, используемый для выяснения этих вопросов, — количественная спектроскопия ЯМР [390].

В настоящей главе представлены результаты применения разработанных подходов к определению фрагментного и компонентного состава существенно разных объектов.

3.1. Состав нефтей и газоконденсатов

Знание химического состава и физико-химических свойств нефтей, как и особенностей их геолого-геохимического формирования, имеет первостепенное значение для проблем генезиса нефти [391]. Установление закономерностей изменения количественных соотношений типов углеводородов в нефти позволяет повысить качество прогнозов нефтегазоносности пород [392]. Информация о химическом составе нефтей позволяет также прогнозировать их товарно-технические характеристики и оценивать целесообразность объединения нефтей различных месторождений при переработке [393, 394]. Химический состав лежит в основе классификации нефтей (технологической, геохимической и т.д.). Несовершенство всех этих видов классификаций обусловлено разнообразием состава, недостаточностью сведений о факторах, влияющих на него, несовершенством системы классификационных параметров [395]. Существенный недостаток большинства классификаций нефтей обусловлен трудоемкостью аналитических определений и ограниченностью традиционных методов анализа. Это ставит задачу разработки новых, более информативных классификационных подходов.

Ни один физический метод не способен обеспечить получение точной количественной информации о составе органических веществ нефти (отделяются вода и механические примеси): ни спектроскопия в ИК-диапазоне, ни хроматография, ни масс-спектрометрия. В то же время спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C позволяет получить точный «отпечаток пальца» такого объекта. Его расшифровка возможна на языке как структурно-группового, так и фрагментного и частично — компонентного состава. Для описания нативной нефти с конкретной скважины наиболее удобен метод описания ее фрагментного состава. Это относится и к широким нефтяным фракциям — бензиновой, керосиновой, дизельной и т.д., гетероатомным компонентам, смолоасфальтеновым веществам.

В табл. 3.1 представлен фрагментный состав ряда нефтей и конденсатов одного из регионов юга Сибирской платформы, определенный нами методом количественного ЯМР ^1H и ^{13}C по методике, изложенной в гл. 1. Физико-химические характеристики и углеводородный состав этих объектов рассмотрены в [396]. Основная задача заключалась в следующем: выявить проявления на фрагментном составе типа флюида, глубины и размещения площадей залегания нефтей; не касаясь особенностей отдельных месторождений, определить характеристические структурные параметры (фрагменты), наиболее значимые при исследованиях превращений углеводородов нефтей различных типов. Анализ спектров ЯМР ^1H позволяет охарактеризовать диапазон изменений соответствующих структурных параметров в нефтях 1—41 (см. табл. 3.1). Так, содержание протонов в ароматических структурах изменяется в пределах $2,7 \pm 1,8\%$, протонов в α -, β - и γ -положениях к ароматическим кольцам — в пределах $7 \pm 5,5$, 60 ± 5 и $33 \pm 5\%$ соответственно. Важной и неожиданной особенностью спектров ЯМР ^1H многих нефтей и конденсатов этого региона оказалось наличие у них уширенного сигнала со значением ХС 5,38 м.д., соответствующего атомам водорода олефиновых фрагментов. Этот факт примечателен тем, что, по широко принятым представлениям, олефины в сырых нефтях отсутствуют и могут образовываться только в процессах их переработки.

Закономерности изменения ХС ^1H олефиновых протонов фракции от начала кипения до 460°C показали, что основу непредельных углеводородов составляют олефины с одной связью $\text{C}=\text{C}$ и средней степенью замещения двойной связи 2,4—3,2 при среднем числе атомов углерода в непредельной молекуле от 25 до 40 [397]. Полученные нами экспериментальные данные уже находят объяснение в рамках гипотезы о генерировании непредельных углеводородов в результате неселективного дегидрирования соответствующих насыщенных структур под воздействием естественного радиоактивного излучения [398]. Альтернативное объяснение — процессы дегидрирования и, частично, термокаталитическая деструкция по известным схемам [399]. Каждое из этих объяснений требует дальнейшего экспериментального подтверждения. Более важен сам факт присутствия в серии изученных нефтей соединений с ненасыщенными фрагментами, что существенно расширяет геохимические представления об условиях формирования нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы. В частности, наличие олефиновых углеводородов в нефтях с позиций термического крекинга насыщенных углеводородов дает уникальную информацию об особенностях палеотермодинамических условий их залегания и неоднородности геотемпературного поля, а с позиции их радиоактивного генерирования — о глубинных радиационных полях, что важно для разведки соответствующих сырьевых запасов.

Таблица 3.1. Фрагментный состав нефтей юга Сибирской платформы по данным ЯМР ^{13}C и ^1H

№ образца	Нефть, газоконденсат	№ скважины	Глубина, м	f_0	$\text{C}_{\text{ар}}$	$\text{CH}_{\text{ар}}$	C_T	C_B	$\text{C}_{\text{н.и}}$	$\text{C}_{\text{н.н}}$	$\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_{\text{он}}$	H_a	H_p	H_r
1	Верхнеконская	41	1592	0,133	0,081	0,052	0,185	0,515	0,102	0,065	0,027	—	0,053	0,618	0,303
2	Чангильская	188	1766	0,095	0,047	0,048	0,161	0,548	0,114	0,081	0,026	—	0,052	0,602	0,321
3	Куомбинская	2	2424	0,078	0,050	0,028	0,159	0,591	0,082	0,090	0,016	0,002	0,032	0,654	0,295
4	Юрубченская	5	2290	0,088	0,042	0,046	0,163	0,560	0,102	0,086	0,019	—	0,037	0,652	0,292
5	Джелиндуконская	103	2608	0,107	0,054	0,053	0,145	0,546	0,107	0,075	0,019	—	0,049	0,618	0,315
6	Марковская	8	2153	0,095	0,047	0,048	0,171	0,546	0,112	0,074	0,019	—	0,047	0,619	0,315
7	Пилюдинская	277	2460	0,082	0,039	0,043	0,162	0,557	0,119	0,080	0,019	—	0,053	0,625	0,303
8	Ковинская	157	4020	0,135	0,071	0,064	0,144	0,554	0,081	0,086	0,028	0,003	0,055	0,640	0,274
9	Среднеботубинская	73	1901	0,151	0,103	0,048	0,153	0,531	0,094	0,070	0,034	—	0,061	0,601	0,305
10	Среднеботубинская	51	1541	0,161	0,097	0,064	0,169	0,506	0,095	0,069	0,029	—	0,066	0,600	0,305
11	Даниловская	144	1626	0,120	0,068	0,052	0,173	0,527	0,111	0,070	0,025	0,001	0,064	0,620	0,290
12	Даниловская	3	1568	0,113	0,065	0,049	0,155	0,548	0,107	0,077	0,024	0,001	0,049	0,623	0,303
13	Верхнеконская	53	1464	0,125	0,072	0,053	0,162	0,547	0,095	0,070	0,027	0,001	0,054	0,632	0,287
14	Верхневилучанская	621	2168	0,160	0,100	0,060	0,164	0,506	0,100	0,068	0,032	—	0,063	0,613	0,291
15	Ирелянская	701	2022	0,113	0,059	0,054	0,173	0,541	0,105	0,068	0,025	0,002	0,054	0,615	0,304
16	Вилуйджербинская	649	1560	0,144	0,089	0,055	0,141	0,532	0,102	0,080	0,030	0,001	0,066	0,616	0,288
17	Ербогаченская	200	2125	0,136	0,087	0,048	0,144	0,525	0,109	0,086	0,025	—	0,063	0,638	0,274
18	Ярактинская	11	2570	0,082	0,042	0,040	0,177	0,546	0,110	0,085	0,020	—	0,040	0,615	0,324
19	Тетерская	278	1940	0,126	0,073	0,052	0,153	0,530	0,109	0,082	0,023	0,003	0,056	0,617	0,302
20	Подволоочная	161	2651	0,123	0,066	0,057	0,155	0,552	0,089	0,082	0,031	—	0,063	0,634	0,271
21	Аянская	54	2657	0,071	0,036	0,036	0,133	0,554	0,554	0,127	0,014	—	0,029	0,576	0,381
22	Собинская	14	2650	0,119	0,073	0,046	0,147	0,571	0,084	0,079	0,018	0,004	0,039	0,651	0,287

Таблица 3.1 (окончание)

№ образца	Нефть, газоконденсат	№ скважины	Глубина, м	f_0	$C_{ар}$	$CH_{ар}$	C_T	C_B	$C_{п.и}$	$C_{п.н}$	$H_{ар}$	$H_{от}$	H_a	H_p	H_r
23	Собинская	15	2608	0,085	0,048	0,036	0,164	0,570	0,095	0,087	0,016	—	0,037	0,646	0,301
24	Непская	1	1168	0,211	0,141	0,070	0,156	0,456	0,113	0,064	0,045	—	0,130	0,552	0,273
25	Верхнеоченская	122	1292	0,122	0,071	0,051	0,160	0,524	0,111	0,083	0,023	—	0,051	0,604	0,323
26	Даниловская	1	1605	0,122	0,066	0,056	0,157	0,536	0,104	0,083	0,026	0,002	0,058	0,625	0,290
27	Даниловская	144	1766	0,055	0,023	0,032	0,114	0,559	0,130	0,142	0,013	—	0,026	0,569	0,391
28	Верхнеутирская	202	2749	0,075	0,037	0,038	0,188	0,549	0,114	0,075	0,018	—	0,038	0,608	0,336
29	Чорская	115	3338	0,091	0,050	0,041	0,189	0,522	0,119	0,079	0,018	0,001	0,040	0,600	0,340
30	Верхнеоченская	38	1619	0,133	0,088	0,045	0,169	0,526	0,100	0,071	0,024	0,002	0,060	0,623	0,292
31	Дулиминская	6	2622	0,099	0,055	0,044	0,173	0,546	0,101	0,081	0,020	—	0,047	0,629	0,304
32	Марковская	18	2765	0,090	0,051	0,039	0,176	0,552	0,105	0,077	0,017	0,002	0,041	0,622	0,317
33	Ербогаченская	200	1825	0,164	0,096	0,068	0,159	0,497	0,105	0,077	0,035	—	0,095	0,574	0,296
34	Собинская	7	2598	0,045	0,018	0,027	0,130	0,595	0,103	0,127	0,008	—	0,019	0,618	0,354
35	Собинская	11	2705	0,060	0,038	0,023	0,149	0,601	0,099	0,090	0,012	—	0,026	0,650	0,311
36	Верхнеоченская	23	1548	0,117	0,065	0,052	0,162	0,535	0,106	0,081	0,026	—	0,057	0,619	0,298
37	Ярактинская	55	2233	0,109	0,060	0,048	0,158	0,542	0,099	0,092	0,026	—	0,058	0,603	0,313
38	Даниловская	18	1867	0,078	0,045	0,033	0,171	0,561	0,097	0,093	0,012	0,002	0,035	0,635	0,316
39	Верхнеоченская	122	979	0,135	0,079	0,056	0,158	0,525	0,100	0,081	0,024	—	0,059	0,627	0,291
40	Верхнеутирская	609	1683	0,150	0,090	0,060	0,150	0,533	0,090	0,076	0,030	0,001	0,068	0,626	0,274
41	Тас-Юрляхская	580	1970	0,162	0,089	0,073	0,149	0,525	0,095	0,070	0,032	—	0,063	0,630	0,275

а) Растворы в $CDCl_3$. Указаны в соответствии с табл. 1.7 и 1.39 доли атомов водорода (H) и углерода (C), входящих в отдельные структурные фрагменты. Параметр $f_0 = \Sigma(C_{ар} + CH_{ар})$ — доля ароматических атомов углерода в образце, т. е. его ароматичность.

В соответствии с результатами исследования химического состава образцы 1—41 (см. табл. 3.1) относятся к В-алкановому малопарафинистому типу [396], а по классификации [400] некоторые из них относятся к широко распространенным нефтям типа A_1 . Из обычных спектров ЯМР ^{13}C нефтей в явном виде нельзя извлечь информацию о содержании различных насыщенных углеводородов (алканов, цикланов, реликтовых), но ее можно получить из фрагментного состава, определяемого с высокой точностью. Наиболее значительны вариации содержания ароматических атомов углерода (16,7%), причем они обусловлены в первую очередь изменениями количества $C_{ар}$, т. е. углеродных атомов ароматических колец имеющих (в отличие от $CH_{ар}$) замещающую группу.

Обнаруженные изменения параметра ароматичности нефтей f_a превышают диапазон известный для нефтей различных стадий эволюции [401]. Различие в содержании третичных алифатических углеродных атомов для всей серии нефтей и конденсатов не превышает 7,5%, первичных углеродных атомов в нормальных и разветвленных алифатических цепях — 7,7 и 4,8% соответственно. Изменения содержания вторичных алифатических углеродных атомов достигает 14,5%. В целом содержание алифатических фрагментов составляет (%): 15 ± 4 (C_T), 53 ± 8 (C_B), 10 ± 4 ($C_{п.и}$), 11 ± 3 ($C_{п.н}$). Содержание ароматических фрагментов варьируется в более широких пределах — 4,5—23%. Для определения иерархии значимости вариаций отдельных параметров спектров ЯМР представленной совокупности объектов мы применили метод главных компонент факторного анализа. Факторный анализ, объективно вскрывая внутренние связи главной части массива экспериментальных результатов, не постулирует их зависимости от априорно выбранной комбинации параметров [402].

Процедура поиска наиболее значимых аналитических параметров нефтей и конденсатов включала формирование на основе фрагментного состава матрицы наблюдений и собственно факторный анализ. Факторный анализ проводили с двумя массивами данных:

1) матрица 41×7 , т. е. 41 образец нефтей и конденсатов охарактеризован семью структурными параметрами, полученными только из спектров ЯМР ^{13}C ;

2) матрица 41×4 , содержащая параметры только спектров ЯМР ^1H .

Установлено, что экспериментальная матрица первого массива описывается двумя факторами с суммарной дисперсией 78%. Дисперсии факторов, а также их проекции на переменные (структурные параметры) приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Факторные нагрузки на структурные параметры нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы

Мас-сив	Фак-тор	Наг-руз-ка, %	Проекции дисперсий факторов на переменные									
			H_{ap}	H_a	H_p	H_r	f_a	C_{ap}	CH_{ap}	C_r	C_n	$C_{n,и}$
1	V_1	59,0	—	—	—	—	0,96	0,09	0,79	0,01	-0,91	-0,06
	V_2	18,8	—	—	—	—	0,05	0,04	0,04	0,99	-0,23	-0,04
	V_3	16,8	—	—	—	—	-0,17	-0,18	-0,10	0,06	-0,32	0,99
	V_4	3,3	—	—	—	—	0,17	-0,08	0,59	-0,01	-0,13	-0,15
2	V_1	62,4	0,98	0,09	-0,19	-0,78	—	—	—	—	—	—
	V_2	35,4	-0,11	-0,25	0,98	-0,62	—	—	—	—	—	—
	V_3	2,1	-0,13	0,28	-0,04	-0,14	—	—	—	—	—	—

Для массива 1, т.е. для данных ЯМР ^{13}C , нагрузки на первый (V_1) и второй (V_2) факторы равны 59,0 и 18,8%. При рассмотрении факторного пространства V_1-V_2 обнаруживаются две группы нефтей (рис. 3.1). К первой группе нефтей можно отнести образцы 2—4, 6, 7, 18, 23, 28, 29, 31, 32, 38; ко второй группе — образцы 1, 8—11, 13—17, 19, 20, 25, 26, 30, 33, 36, 39—41. Нефти 5, 12, 22, 37 находятся на границе двух групп, а 21, 24, 27, 34, 35 выпадают за их пределы. Аналогичное распределение нефтей 1—41 по группам наблюдается в факторном пространстве после факторизации данных ЯМР ^1H (см. рис. 3.1). Отличие состоит лишь в том, что в этом случае два фактора на 98% описывают экспериментальные данные (нагрузки на V_1 и V_2 равны 62,4 и 35,4 соответственно). Следует отметить, что значения факторов V_1 и V_2 для нефтей 21, 24, 27, 34, 35 вновь отклоняются. Нефти переходной группы рассредоточены в большей степени. Взаимосогласованность распределения в факторном пространстве структурных характеристик, полученных в принципиально различных количественных экспериментах ЯМР, подтверждает распределение всех исследуемых нефтей на две отмеченные группы.

Для выяснения степени достоверности критериев, ответственных за такое распределение объектов, осуществим обратный переход к реальным характеристикам фрагментного состава, но с учетом распределения нефтей в факторном пространстве V_1-V_2 . Рассмотрим взаимосвязь содержания вторичных алифатических атомов углерода C_v с параметром ароматичности f_a . Средние значения $\bar{f}_a$ и $\bar{C}_v$ обеих групп приведены ниже:

	Группа I ($n = 12$)	Группа II ($n = 20$)	t
$\bar{f}_a$	0,087 (0,008) ^{a)}	0,137 (0,016)	11,7
$\bar{C}_v$	0,559 (0,015)	0,528 (0,015)	5,7

^{a)} В скобках — среднеквадратичные отклонения от среднего значения.

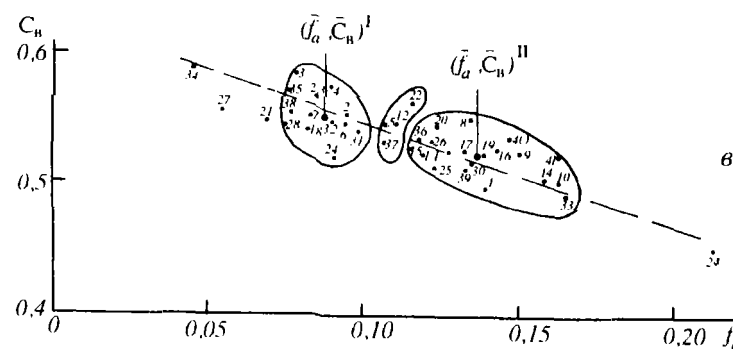
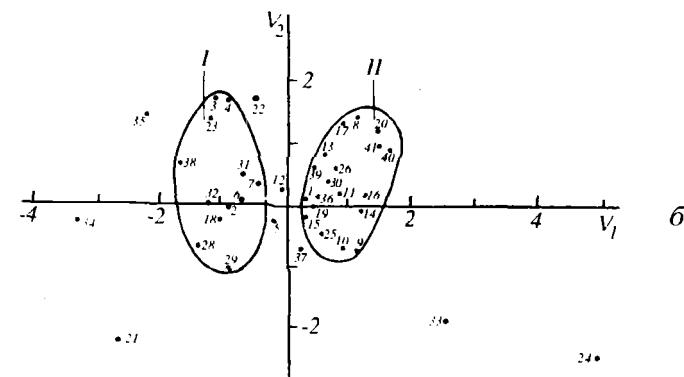
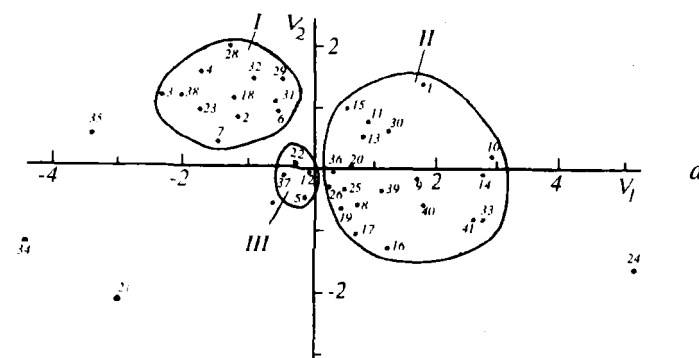


Рис. 3.1. Распределение нефтей юга Сибирской платформы (1—41) в факторном пространстве после факторизации данных ЯМР ^{13}C (а), ЯМР ^1H (б) и зависимость для них содержания вторичных алифатических углеродных атомов от ароматичности (в)

Статистическая значимость различий средних значений параметров обеих групп вычислена с помощью *t*-критерия. Величина *t*-критерия для данного набора средних значений f_a ($t = 11,74$) превосходит 99%-й доверительный уровень ($t = 2,75$). Среднее значение $\bar{C}_B$ во второй группе снижено относительно первой группы на 0,031. И в этом случае различие средних значений статистически значимо — выходит *t* за пределы 99%-го доверительного уровня. Тенденцию снижения содержания фрагментов C_B при увеличении параметра f_a можно проследить при сопоставлении содержания C_B и f_a в нефтях, выходящих за пределы групп (21, 24, 27, 34, 35) и находящихся на границе двух групп (5, 12, 22, 37), а также значений C_B и f_a , усредненных по обеим группам:

$$C_B = -0,772f_a + 0,625; r = 0,944, s = 0,012, n = 9, \quad (3.1)$$

где *r* — коэффициент корреляции; *s* — стандартное отклонение; *n* — число точек.

Однозначная интерпретация факторов, определяющих изменение фрагментного состава изученных нефтей, затруднительна, хотя в доминирующих группах нефтей их фрагментный состав контролируется как тектонической историей развития региона, так и степенью катагенетической преобразованности рассеянного органического вещества вмещающих пород. Отклонения ряда нефтей от двух основных групп в факторном пространстве обусловлены наложением на процесс их образования каких-то вторичных процессов: миграции, окисления, дегазации, фазовой дифференциации, — нарушающих геохимическое соответствие состава нефти геологическим условиям их залегания, что представляет исключительный интерес для оптимизации нефтеразведочных мероприятий.

Влияние глубины залегания нефтей на фрагментный состав неоднозначно. Так, для группы нефтей 1, 13, 25, 30, 39, относящихся к одному району горизонтального пространства, с увеличением глубины отбора параметр f_a проходит через максимум, а содержание углеродных атомов, принадлежащих C_{H_2} -группам, — через минимум. Для нефтей другого региона 11, 12, 26, 27, 38 эти закономерности прямо противоположны. Поиск взаимосвязи фрагментного состава с физико-химическими характеристиками нефти не проводился, хотя известная тенденция увеличения плотности *d* с ростом ароматичности нефтей, оцененной по данным ЯМР ^{13}C , четко прослеживается:

$$d = 0,769 + 0,643f_a; r = 0,98, s = 0,016, n = 40. \quad (3.2)$$

Рассмотрим, прослеживаются ли изменения параметров спектров ЯМР ^1H , которые для исходных нефтей описываются двумя факторами на 98%, в выделенных из них смолисто-асфальтеновых

веществах. В табл. 3.3 приведены диапазоны изменений содержания различных атомов водорода в смолах (бензольных, спиртобензольных) и асфальтенах для всей совокупности образцов 1—41.

Видно, что несмотря на существенное различие способов выделения этих групп веществ, диапазоны изменения содержания перекрываются. Последовательность изменений показана в табл. 3.4.

Наблюдается увеличение содержания H_α и $H_{ар}$ при переходе от нефтей к смолам и асфальтенам и соответственно уменьшение H_β и H_γ . Считается, что такие тенденции обусловлены процессами дегидрирования нафтеновых циклов и образованием ароматических систем, степень которых определяется конкретными условиями образования и формирования нефти. Взяв за меру катагенеза отношение содержаний $H_\beta/H_{ар}$ в исходных нефтях и асфальтенах, можно полагать, что из двух произвольно выбранных нефтей эти процессы прошли интенсивнее (в 3 раза) для ковинской нефти.

Исходя из предположения, что наличие олефиновых фрагментов в нефтях обусловлено процессами термокаталитической дест-

Таблица 3.3. Диапазоны изменения содержания отдельных типов атомов водорода (из спектров ЯМР ^1H) смол и асфальтенов

Положение атома H	C, % ^{a)}		
	смолы		асфальтены
	бензольные	спиртобензольные	
$H_{ар}$	2—7	3—5	9—18
H_α	9—17	11—15	13—21
H_β	52—63	57—62	46—56
H_γ	19—25	20—25	13—25

a) От общего содержания атомов водорода.

Таблица 3.4. Диапазоны изменения содержания отдельных типов атомов водорода для даниловской (Д) и ковинской (К) нефтей, их смол и асфальтенов

Положение атома Н	С, %							
	нефти		смолы				асфальтены	
			спиртобензольные		бензольные			
	Д	К	Д	К	Д	К	Д	К
H _{ар}	1,9	2,8	4,9	4,8	6,5	7,1	18,0	9,5
H _α	5,8	5,5	15,3	15,4	14,7	16,5	21,7	15,3
H _β	62	64	58	59	56,7	55,6	47,8	54,2
H _γ	29	27	22	21	22 0	20 8	12 6	21 0

рукции и дегидрирования, следует принять, что рост их содержания должен быть симбатен росту ароматичности нефтей, которая также управляется этими процессами. В рамках модели неселективного дегидрирования под действием естественного радиоактивного излучения такая связь не является очевидной. Поэтому для однозначного выяснения этого важного для геофизической разведки нефтей вопроса необходимы лабораторные эксперименты с конкретными нефтями Сибирской платформы и использованием различных источников радиоактивного излучения.

Факторный анализ структурных параметров исходных нефтей, их смол и асфальтенов, обработанных методом главных компонент, показал, что нагрузки на переменные для нефтей, смол и асфальтенов — разные. Для нефтей характерны наибольшие положительные нагрузки на переменную $N_{ар}$ для первого фактора и на N_{β} — для второго. Для асфальтенов первый фактор также описывается переменной $N_{ар}$, второй — переменной N_{β} . Более того, оказалось, что факторные нагрузки на переменные для нефтей и асфальтенов практически идентичны. Для бензольных и спиртобензольных смол закономерностей в распределениях факторных нагрузок нет. Например, для бензольных смол первый фактор отражает изменения структурных параметров N_{α} и N_{γ} , а второй — N_{β} . Для спиртобензольных смол первый фактор отражает изменения $N_{ар}$ и N_{γ} , второй — N_{α} и N_{γ} .

В факторном пространстве $V_I = f(V_I \text{ нефти, асфальтены})$ удалось получить удовлетворительное распределение точек, соответствующее факторам V_I нефтей и асфальтенов ($r = 0,98$). Менее удовлетворительные результаты получены для геометрического места точек в факторном пространстве V_I нефтей и смол. Ясно, что молекулы асфальтенов и их структурообразующие единицы сильно различаются как по характеру лежащих в их основе полициклических систем, так и по природе алифатических фрагментов. Важнейшие структурные отличия асфальтенов от смол состоят в больших размерах полиареновых ядер, меньшей средней длине алифатического заместителя, развитости в молекулах алициклических фрагментов, сконденсированных с ароматическими ядрами. Принципиальный прикладной результат и важное методологическое заключение, следующее как из представленного примера, так и изучения серий образцов других регионов, — надежное количественное совпадение классификационных признаков нефтей, полученных из спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Это открывает возможности создания исчерпывающих банков данных по нефтям с использованием только спектров ЯМР ^1H с автоматической обработкой данных. Уместно напомнить, что затраты времени на ре-

гистрацию и обработку спектра ^1H составляет несколько минут, тогда как получение редактированных спектров ЯМР ^{13}C требует времени на два порядка больше.

3.2. Предсказание технических характеристик нефтепродуктов

Согласно современным представлениям, нефть — дисперсная система, т. е. раствор высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных [403]. Основу существующих технологий переработки нефти составляют процессы фазообразования (кипения, кристаллизации, стеклования и т.д.), а формирование новой фазы в исходной (например, переход из жидкого состояния в твердое — образование парафина, кокса) осуществляется через дисперсное состояние. Технология переработки нефти как дисперсной системы требует учета всех стадий образования фаз, возможности влияния внешних воздействий (температуры, давления, скорости нагрева и т.д.) на кинетику и степень превращения исходных веществ в новые продукты. Характер фазовых переходов в процессах технологической переработки предопределен составом исходной нефти и нефтепродуктов. Для оптимизации качества продуктов необходимо знать взаимосвязи состава, ресурсов (выход на нефть) с основными показателями качества: фракционным составом, температурой кристаллизации и застывания и т.д. Сведений в литературе о таких зависимостях недостаточно. Успешное решение этой проблемы возможно только на основе глубокого понимания взаимосвязи между свойствами нефтепродуктов, их составом и строением на молекулярном уровне, что требует привлечения спектроскопии ЯМР.

Настоящий раздел посвящен поиску взаимосвязи структурной информации из спектров ЯМР с техническими характеристиками нефтепродуктов.

3.2.1. Бензины и бензиновые фракции

Октановое число (ОЧ) — один из основных технических показателей бензинов как моторных топлив. Как правило, его рассчитывают либо с учетом химического состава компонентов бензиновых смесей (содержание ароматических,олефиновых, парафиновых углеводородов), либо по так называемым коэффициентам неаддитивности компонентов [404—408]. Первый метод не находит применения из-за длительности и трудоемкости анализа химического состава компонентов бензиновых смесей и низкой точности определения ОЧ (± 5 ед. ОЧ). Расчет ОЧ вторым методом требует оп-

ределения индивидуального состава бензинов по физико-химическим показателям.

Определение ОЧ моторным методом — наиболее сложный способ испытания бензиновых смесей. Основная причина — нелинейная связь между свойствами анализируемых объектов и получаемыми результатами, что вызывает значительные расхождения.

Оценка применимости спектроскопии ЯМР для поиска взаимосвязей вида “фрагментный состав — свойство” проведена нами для бензинов и легких фракций нефти. В табл. 3.5 приведен фрагментный состав ряда товарных бензинов: прямогонных (42—48), термокрекинга (49, 50), смеси прямогонных и термокрекинга (51—55), смеси каталитического крекинга и риформинга (55—60). Октановое число исследуемых бензинов было известно и варьировалось в пределах ~20 ед. (63—80). В табл. 3.6 приведены диапазоны изменения ФС исследованных бензинов. Прямогонные бензины имеют низкие значения параметра ароматичности и довольно высокое содержание углеродных атомов C_8 , характеризующих содержание *n*-алканов. В состав бензинов термического крекинга входит заметное количество алкенов, детонационная стойкость которых выше детонационной стойкости *изо*-алканов и *n*-алканов. Бензины каталитического крекинга и риформинга имеют наиболее высокие детонационную стойкость и значения ОЧ, что связано с увеличением содержания в них ароматических углеводородов и *изо*-алканов (см. табл. 3.6 — f_a и $C_{п,и}$).

Таблица 3.5. Фрагментный состав и октановые числа товарных бензинов

№ образца	$H_{ар}$	$H_{ол}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	f_a	$C_{ар}$	$CH_{ар}$	C_T	$C_{п,и}$	$C_{п,н}$	$C_{п+ч}$	ОЧ
42	0,017	0,000	0,017	0,501	0,464	0,047	0,009	0,038	0,122	0,153	0,164	0,514	65
43	0,021	0,000	0,017	0,506	0,455	0,056	0,013	0,043	0,118	0,153	0,172	0,501	65
44	0,017	0,002	0,015	0,499	0,467	0,052	0,011	0,041	0,125	0,152	0,176	0,494	67
45	0,021	0,000	0,021	0,509	0,449	0,068	0,016	0,052	0,130	0,149	0,154	0,499	64
46	0,016	0,000	0,014	0,511	0,459	0,051	0,013	0,038	0,128	0,150	0,159	0,511	67
47	0,017	0,000	0,013	0,516	0,453	0,054	0,010	0,044	0,112	0,151	0,172	0,512	65
48	0,018	0,000	0,015	0,507	0,459	0,039	0,011	0,028	0,136	0,153	0,154	0,517	66
49	0,039	0,043	0,104	0,462	0,353	0,199	0,076	0,123	0,094	0,127	0,152	0,428	71
50	0,031	0,046	0,104	0,473	0,346	0,169	0,072	0,097	0,090	0,121	0,158	0,462	69
51	0,072	0,000	0,083	0,435	0,409	0,186	0,043	0,143	0,105	0,171	0,141	0,396	71
52	0,066	0,000	0,076	0,493	0,425	0,178	0,038	0,140	0,107	0,171	0,151	0,394	61
53	0,072	0,001	0,081	0,412	0,433	0,205	0,051	0,155	0,101	0,176	0,149	0,433	77
54	0,051	0,000	0,054	0,449	0,446	0,135	0,030	0,105	0,114	0,169	0,149	0,433	77
55	0,072	0,001	0,081	0,426	0,420	0,179	0,039	0,140	0,108	0,177	0,153	0,382	70
56	0,098	0,009	0,118	0,378	0,397	0,266	0,058	0,209	0,079	0,182	0,142	0,331	77
57	0,105	0,009	0,130	0,370	0,386	0,295	0,071	0,224	0,078	0,177	0,141	0,309	78
58	0,121	0,010	0,136	0,355	0,379	0,296	0,073	0,223	0,065	0,182	0,150	0,306	79
59	0,105	0,020	0,115	0,398	0,372	0,275	0,079	0,196	0,091	0,183	0,154	0,297	80
60	0,141	0,002	0,130	0,352	0,375	0,349	0,965	0,284	0,073	0,168	0,133	0,277	78

Таким образом, изменения относительного количества структурных фрагментов качественно отражают детонационную стойкость товарных бензинов в зависимости от процессов переработки нефти. Для количественного выявления характера взаимосвязи состава с детонационной стойкостью бензинов проведена обработка массива структурных параметров (см. табл. 3.6) методом главных компонент факторного анализа.

Матрица экспериментальных результатов описывается четырьмя факторами $V_1—V_4$ на 99,1%. С использованием собственных значений факторов и значений ОЧ нами получено уравнение

$$ОЧ = 70,6 + 1,68V_1 - 0,25V_2 + 1,33V_3 + 0,86V_4;$$

$$r = 0,96, s = 1,68, n = 18. \quad (3.3)$$

Уравнение, не касаясь идентификации факторов, предопределяет качество статистических характеристик, которые могут быть получены при корреляции фрагментного состава с физико-химическими характеристиками бензинов. Так, ОЧ на основе структурных параметров может быть предсказано с точностью до $\pm 1,7$ ед. ОЧ, а температура перегонки 90% (об.) бензина — до $\pm 3^\circ\text{C}$:

$$t(90\%) = 147,3 + 2,7V_1 + 4,82V_2 + 1,42V_3 + 5,24V_4;$$

$$r = 0,96, s = 3,51, n = 18. \quad (3.4)$$

В табл. 3.7 приведена матрица факторных нагрузок на переменные, в качестве которых выступают структурные параметры, получаемые из спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

Таблица 3.6. Диапазоны изменения фрагментного состава и ОЧ бензинов 42—60

Параметр	Прямогонные бензины	Бензины термокрекинга	Бензины каталитического крекинга и риформинга
$H_{ар}$	0,016–0,021	0,031–0,039	0,098–0,141
$H_{ол}$	0,000–0,002	0,043–0,046	0,002–0,020
H_{α}	0,013–0,021	0,104–0,014	0,115–0,136
H_{β}	0,499–0,516	0,462–0,473	0,352–0,398
H_{γ}	0,499–0,467	0,346–0,353	0,372–0,397
f_a	0,047–0,068	0,160–0,199	0,266–0,349
$C_{ар}$	0,009–0,016	0,072–0,076	0,058–0,079
$CH_{ар}$	0,028–0,052	0,097–0,123	0,196–0,284
C_T	0,112–0,130	0,090–0,094	0,065–0,091
$C_{п,и}$	0,149–0,153	0,121–0,127	0,168–0,183
$C_{п,н}$	0,154–0,176	0,152–0,158	0,133–0,154
C_8	0,499–0,517	0,428–0,462	0,277–0,331
ОЧ	64–67	69–71	77–80

Таблица 3.7. Факторные нагрузки на структурные параметры бензинов 42–60

Фактор	Дисперсия, %	f_a	C_T	C_v	$C_{п,и}$	$C_{п,н}$	$H_{ар}$	$H_{ол}$	H_a	H_β	H_γ
V_1	75.8	0.9	-0.9	-0.9	0.7	-0.6	0.9	—	0.8	-0.9	-0.5
V_2	18.7	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	-0.7

Обнаружено, что знак нагрузок на переменные C_T , C_v , $C_{п,н}$ противоположен знаку нагрузок на переменные $C_{п,и}$, f_a при равных значениях их абсолютных величин. Таким образом, первый фактор ($V_1 \approx 76\%$) отражает главную тенденцию изменения переменных — детонационную стойкость бензинов и их смесей за счет ароматизации и изомеризации углеводородов (увеличивает ОЧ в процессах каталитического крекинга и риформинга) и уменьшение ОЧ в бензинах прямой гонки. Второй фактор ($V_2 = 18\%$) связан с детонационной стойкостью алкенов. Таким образом, факторы V_1 и V_2 характеризуют переменные f_a , $C_{п,и}$ и C_v , C_T , $C_{п,н}$, имеющие близкие значения факторных нагрузок и противоположные знаки, и переменную $H_{ол}$, отвечающую за содержание алкенов. Для прогнозирования качества бензиновых фракций, выраженного в целом через октановое число, на основе фрагментного состава можно предложить уравнение, использующее данные только спектров ЯМР ^1H или ^{13}C :

$$ОЧ = 95,71(\pm 2,10) - 60,17(\pm 4,95)C_v;$$

$$r = 0,95, s = 1,77, n = 18. \quad (3.5)$$

Уравнения, описывающие взаимосвязь ОЧ со структурными параметрами только из спектров ЯМР ^1H , имеют следующий вид:

$$ОЧ = 62,84 + 122,0 H_{ар} + 86,8 H_{ол};$$

$$r = 0,96, s = 1,65, n = 18; \quad (3.6)$$

$$ОЧ = 201,73 H_{ар} + 373,29 H_{ол} + 134,13 H_\gamma;$$

$$r = 0,99, s = 1,08, n = 18. \quad (3.7)$$

Следовательно, для удовлетворительного описания ОЧ бензинов можно использовать только данные ЯМР ^1H как более экспрессного аналитического метода (процесс регистрации спектров ЯМР и его обработки занимает несколько минут). Эти уравнения помимо способности предсказывать ОЧ могут быть применены для оценки приемистости бензинов, которая существенно различается для бензинов прямой гонки, каталитического и термического крекинга, риформинга. Так, для бензинов прямогонных процессов приемистость составляет ~ 10 ед., тогда как для бензинов катали-

тического риформинга ~ 5 ед. По-видимому, при наличии простейших автоматизированных спектрометров ЯМР ^1H , работающих в режиме “on-line”, возможно использование метода и разработанной методики для характеристики моторных топлив в технологических линиях. Отсутствие такой техники заставило нас обратиться к альтернативному методу исследования фрагментного состава — ИК-спектроскопии, более доступному в производственных условиях.

Взаимосвязь параметров спектров ИК и ЯМР ^1H бензинов. Поскольку информация из ИК-спектров углеводородов, исходя из физических основ метода, полуколичественно отражает фрагментный состав бензинов, этот метод может быть адаптирован для определения их ОЧ — такие попытки предпринимались [408]. Они, несомненно, должны быть более успешными, если параметры, получаемые методом ИК-спектроскопии, будут калиброваны по точным данным фрагментного состава, полученным из спектров ЯМР.

Как известно, спектр поглощения в инфракрасной области ($5000-200 \text{ см}^{-1}$) обусловлен валентными и деформационными колебаниями атомов в различных структурных группах. Так, симметричные и антисимметричные колебания $C-H$ связей метиленовой группы проявляются при 2855 и 2925 см^{-1} . Деформационные маятниковые колебания метиленовой группы проявляются в области $720-730 \text{ см}^{-1}$, веерные и крутильные — в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$. Симметричным и антисимметричным валентным колебаниям метильной группы соответствуют полосы 2872 и 2962 см^{-1} , тогда как симметричным и антисимметричным деформационным — 1375 и 1460 см^{-1} .

Колебания ароматических фрагментов проявляются на различных участках спектра: валентные колебания связей $=C-H$ — в интервале $3000-3100 \text{ см}^{-1}$; изменение связей $C-C$, углов $C-C-C$ и $C-C-H$ — в областях $1580-1615 \text{ см}^{-1}$ и $1480-1515 \text{ см}^{-1}$; внеплоскостные деформационные колебания связей $=C-H$ — в диапазоне $675-870 \text{ см}^{-1}$, а плоскостные — в диапазоне $1000-1250 \text{ см}^{-1}$. Частоты внеплоскостных деформационных колебаний в зависимости от типа замещения бензольного кольца варьируются в следующих областях: для монозамещенного — $670-710 \text{ см}^{-1}$ и $730-770 \text{ см}^{-1}$; 1,2-замещенного — $735-770 \text{ см}^{-1}$; 1,3-замещенного — $760-800 \text{ см}^{-1}$; 1,4-замещенного — $800-850 \text{ см}^{-1}$. Винильная группа характеризуется валентными колебаниями связей $C=C$ и $C-H$ в интервалах $1620-1670 \text{ см}^{-1}$ и $3000-3100 \text{ см}^{-1}$, а также внеплоскостными деформационными

колебаниями связей $=C-H$ в диапазоне $890-1000\text{ см}^{-1}$ (моно- и транс-замещенная) или $670-730\text{ см}^{-1}$ (цис-замещенная). Для оценки интенсивности полос используют оптическую плотность или пропускание в максимуме поглощения ($A_{\text{макс}}$, $T_{\text{макс}}$). С учетом фона сплошного поглощения ($A_{\text{ф}}$, $T_{\text{ф}}$) интенсивность выражается как $(A_{\text{макс}} - A_{\text{ф}})$. Кроме того, можно использовать интегральную интенсивность $A(\nu)dv$.

Измерены пиковые интенсивности аналитических полос $700, 760, 790, 1490, 1510, 1600\text{ см}^{-1}$. Измерения велись от базисной линии, которую проводили как касательную к точкам минимального поглощения в аналитических областях $700-800\text{ см}^{-1}$, $1400-1600\text{ см}^{-1}$. Значения пиковых интенсивностей приведены к единичной толщине поглощающего слоя (1 см) и к единичной эффективной концентрации (1 моль/л).

Эффективная концентрация каждого образца рассчитывалась по формуле $c = \rho/M$, где ρ — плотность, а M — молекулярная масса, условно принятая равной 100 г/моль. Измерены интегральные интенсивности отдельных аналитических полос — 1370 и 2870 см^{-1} . При определении интегральных интенсивностей полос поглощения запись в аналитических областях $3220-2600\text{ см}^{-1}$, $1700-1300\text{ см}^{-1}$ проводили с растяжением шкалы волновых чисел в пять раз. Измерение площадей, ограниченных контуром полос $2870, 1370\text{ см}^{-1}$, выполняли с помощью планиметра. Для измерения интегральных интенсивностей регистрировали спектры поглощения растворов бензинов в CCl_4 . Диапазон эффективной рабочей концентрации бензинов в CCl_4 — $1,2-1,8$ моль/л. Измеренные значения интегральных интенсивностей приведены к единичной толщине поглощающего слоя и единичной концентрации аналогично пиковым интенсивностям (табл. 3.8).

На основании интенсивностей полос охарактеризовано содержание ароматических, олефиновых, метильных и метиленовых фрагментов. Содержание ароматических фрагментов пропорционально пиковой интенсивности полос поглощения $1600, 1510, 1490, 790, 760\text{ см}^{-1}$, а содержание олефиновых фрагментов — пиковой интенсивности полосы 1645 см^{-1} . Содержание метильных групп определяется через интегральную интенсивность полосы 1370 см^{-1} . Величина, характеризующая содержание метиленовых групп, рассчитана по формуле

$$X_{CH_2} = (A_{2870} - 1,124 A_{1370})/(lc), \quad (3.8)$$

где l — толщина кюветы.

Содержание структурных фрагментов сравнивалось с данными, полученными из спектров ЯМР ^1H (см. табл. 3.5).

В табл. 3.9 представлены результаты корреляции, которые показывают, насколько интенсивности отдельных выбранных полос пропорциональны содержанию соответствующих фрагментов, независимо определенному из спектров ЯМР.

Поиск взаимосвязи между октановыми числами и интенсивностями полос поглощения проводили в рамках регрессионного уравнения:

$$ОЧ = b_1 + b_2 X_{ар} + b_3 X_{CH_3} + b_4 X_{CH_2} + b_5 X_{ол} \quad (3.9)$$

где b_1-b_5 — коэффициенты, характеризующие влияние соответствующих структурных групп; X — интенсивности соответствующих ИК-полос; $X_{ар}$ — пиковая ин-

Таблица 3.8. Приведенные пиковые и интегральные интенсивности аналитических полос в ИК-спектрах бензинов

№ образца	A_{760}	A_{790}	A_{1490}	A_{1510}	A_{1600}	A_{1650}	A_{1370}	$A_{2870} - A_{1370}^{a)}$
42	0,452	0,107	0,363	0,072	0,156	0,082	57,45	456,56
43	0,511	0,102	0,347	0,201	0,161	0,016	57,19	457,78
44	0,967	0,336	0,989	0,255	0,400	0,021	58,06	374,74
45	1,090	0,459	1,171	0,356	0,514	0,026	55,90	310,02
46	1,582	0,629	1,797	0,538	0,724	0,061	62,23	303,45
47	0,834	0,301	0,918	0,292	0,449	0,036	52,79	348,97
48	1,722	0,828	2,063	0,648	0,839	0,025	51,90	249,86
49	0,484	0,242	0,310	0,087	0,210	0,552	49,60	401,23
50	1,706	0,942	2,305	0,740	0,999	0,060	51,53	272,62
51	1,135	0,599	1,557	0,462	0,706	0,041	55,70	317,34
52	1,986	0,944	2,994	0,755	1,079	0,055	44,97	239,14
53	0,322	0,064	0,034	0,019	0,107	0,026	57,04	483,56
54	2,032	1,031	2,420	0,727	0,974	0,085	49,24	268,61
55	0,378	0,043	0,246	0,035	0,157	0,027	59,30	472,04
56	1,275	0,489	0,786	0,358	0,583	0,131	65,31	340,48
57	0,321	0,054	0,212	0,035	0,108	0,054	64,21	470,81
58	1,971	1,040	2,595	0,762	1,040	0,064	48,74	249,91

a) $A_{2870} - A_{1370}$ — интегральная интенсивность аналитической полосы.

Таблица 3.9. Параметры корреляций между данными ИК- и ЯМР-спектров

Полоса поглощения $\nu, \text{см}^{-1}$	Число измерений n	r	s
3020	17	0,976	0,683
1600	16	0,992	0,390
1510	16	0,993	0,360
1490	17	0,983	0,357
790	13	0,994	0,350
760	17	0,941	0,106
700	17	0,941	0,106

тенсивность ароматической полосы (1600, 1510, 1490, 790 и 760 см⁻¹); X_{CH_3} — интегральная интенсивность полосы 1370 см⁻¹; X_{CH_2} — величина, характеризующая содержание метиленовых групп, рассчитываемая по формуле (3.8); $X_{ол}$ — пиковая интенсивность полосы 1645 см⁻¹, характеризующая содержание олефиновых фрагментов.

В табл. 3.10 приведены полученные методом наименьших квадратов величины коэффициентов уравнения (3.9) для различных полос, соответствующих ароматическим фрагментам. Как видно из табл. 3.10, лучшая зависимость между ОЧ и данными ИК-спектров получена при использовании полосы 760 см⁻¹. Некоторую сложность представляет нахождение интегральной интенсивности полосы 2870 см⁻¹, характеризующей содержание метиленовых фрагментов. Измерение этой характеристики существенно удлиняет время определения ОЧ.

Поэтому предпринята попытка заменить ее пиковой интенсивностью полосы 1490 см⁻¹. Результаты расчета коэффициентов уравнения

$$ОЧ = b_1 + b_2 A_{1490} + b_3 A_{1370} + b_4 A_{1645} + b_5 A_{ар} \quad (3.10)$$

приведены в табл. 3.11.

Сравнение результатов показывает, что наилучшей по точности расчета ОЧ и затратам времени на анализ является модель, описываемая уравнением (3.10) с использованием пиковой интенсивности полосы 760 см⁻¹.

Таблица 3.10. Коэффициенты и статистические характеристики регрессионной модели (3.9)

Полоса ν , см ⁻¹	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	n	r	s
760	34,93	13,45	0,39	0,0013	17,19	15	0,966	1,62
790	31,32	24,47	0,48	0,0060	13,25	15	0,948	2,67
1490	31,18	8,29	0,61	-0,009	21,99	16	0,878	3,93
1510	29,48	30,95	0,58	-0,003	21,85	15	0,958	2,40
1600	29,63	23,95	0,54	-0,006	19,10	15	0,942	2,83

Таблица 3.11. Коэффициенты и статистические характеристики регрессионной модели (3.10)

Полоса ν , см ⁻¹	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	r	s
760	40,53	-2,36	0,30	14,46	16,22	0,970	1,38
790	30,07	8,66	0,57	22,05	—	0,872	3,84
1510	34,21	-3,29	0,48	19,79	41,30	0,962	2,26
1600	40,12	-3,69	0,36	13,97	31,80	0,922	3,14

Таким образом, в настоящем разделе представлена принципиальная возможность оценки ОЧ бензинов с точностью ± 1 ед. из данных по фрагментному составу, которые для практических задач легко могут быть получены из спектров ЯМР ¹Н или из ИК-спектроскопии. Для повышения точности предсказания этой в общем случае неаддитивной характеристики следует использовать более сложные нелинейные модели, возможно, включающие параметры из спектров ЯМР ¹³С.

3.2.2. Дизельные и котельные топлива

Перекрытие сигналов, относящихся к принципиально разным структурным фрагментам в алифатическом и ароматическом диапазонах спектров ЯМР дизельных топлив с температурами кипения 180—320°C затрудняет выявление характерных признаков изменения их состава без расчета средних структурных параметров, требующего использования различных допущений о строении компонентов нефтепродуктов. В еще большей степени это относится к котельным топливам. При описанном выше для случаев нефтей в целом и бензиновых фракций стандартном уровне дискретизации количественного спектра ЯМР ¹Н информация, получаемая из него, ограничена. Общепринятое деление спектров ЯМР ¹Н нефтяных объектов на пять диапазонов (см. табл. 1.7), строгое с точки зрения соответствия различным структурным фрагментам, недостаточно для установления взаимосвязи спектральных параметров с техническими свойствами таких объектов. Используя более детальный анализ спектра ЯМР ¹Н путем его разделения при интегрировании по локальным минимумам спектральной плотности, мы достигаем увеличения объема информации в два раза при незначительном ухудшении точности (табл. 3.12). Структурные параметры, полученные таким образом для серии существенно разных по свойствам котельных топлив, представлены в табл. 3.13.

Регрессионные модели, отражающие взаимосвязи показателей качества котельных топлив и их состава со структурными параметрами, отбор которых производился по статистической значимости вкладов каждого, представлены в табл. 3.14.

Наилучшие линейные регрессии, полученные для предсказания общего содержания (%) ароматических и парафинонафтеновых соединений, вполне закономерны, поскольку деление спектра на диапазоны сигналов ароматических и алифатических атомов водорода является наиболее строгим. Наиболее высокие статистические показатели последнего уравнения табл. 3.14, описывающего содержание полициклоароматических соединений, менее очевидны. Хотя, как и следовало ожидать, в этом случае наивысший по

значимости вклад вносит параметр $H_{арк}$, отвечающий за интенсивность сигналов атомов водорода конденсированных ароматических структур. Существенно хуже соответствие между расчетными и экспериментальными значениями содержания моно- и бициклоароматических соединений, хотя абсолютная погрешность из-за

Таблица 3.12. Диапазоны спектра ЯМР ^1H котельных и дизельных топлив

Параметр	Диапазон ХС ^1H , м.д.	Отнесение ^{а)}
H_m	0,5–1,0	CH_3 -группы насыщенных соединений, CH_3 -группы в β -положении к ароматическому кольцу
H_b	1,0–1,45	CH_2 -группы парафиновых цепей, CH_3 -группы в γ -положении к ароматическому кольцу
H_n	1,45–2,0	CH -группы <i>изо</i> -парафиновых и нафтеновых фрагментов
$H_{ам}$	2,0–2,3	CH_3 -группы при моноароматических и олефиновых фрагментах
$H_{ап}$	2,3–2,5	CH_3 -группы при полициклических ароматических фрагментах
$H_{ав}$	2,5–4,0	CH - и CH_2 -группы при ароматических фрагментах
$H_{ол}$	4,5–6,3	Атомы водорода олефиновых групп
$H_{арм}$	6,3–7,2	Атомы водорода моноароматических соединений
$H_{арб}$	7,2–7,5	Атомы водорода бициклических ароматических фрагментов
$H_{арк}$	7,5–8,2	Атомы водорода конденсированных ароматических колец
$H_{арг}$	8,2–9,0	Атомы водорода гетероатомных ароматических колец

^{а)} Строгость отнесения обеспечена применением методов 2D-спектроскопии, сдвигающих реагентов и специфических комплексообразователей.

Таблица 3.13. Структурные параметры из спектров ЯМР ^1H котельных топлив

№ образца	$H_{арг}$	$H_{арк}$	$H_{арб}$	$H_{арм}$	$H_{ап}$	$H_{ав}$	$H_{ам}$	H_n	$K^{(а)}$
59	0,011	0,088	0,056	0,012	0,101	0,049	0,021	0,430	3,7
60	0,017	0,039	0,037	0,013	0,073	0,028	0,020	0,470	1,8
61	0,019	0,029	0,022	0,005	0,044	0,019	0,011	0,596	1,6
62	0,012	0,031	0,027	0,007	0,056	0,023	0,015	0,552	2,5
63	0,022	0,037	0,036	0,012	0,072	0,025	0,021	0,477	1,8
64	0,010	0,030	0,024	0,005	0,045	0,022	0,010	0,593	1,0
65	0,019	0,048	0,046	0,015	0,095	0,037	0,025	0,403	2,3
66	0,018	0,035	0,029	0,008	0,058	0,027	0,018	0,495	1,9
67	0,019	0,051	0,036	0,014	0,090	0,035	0,026	0,410	2,4
68	0,010	0,021	0,027	0,016	0,069	0,024	0,030	0,467	1,2
69	0,008	0,032	0,026	0,008	0,058	0,025	0,019	0,494	1,9

^{а)} Коксуемость.

малого разброса значений невелика и составляет 1,8% и 0,4% соответственно. Высококачественная регрессионная модель получена для взаимосвязи структурных параметров с плотностью объекта, однако простота и точность прямого определения делают такое прогнозирование ненужным. Хорошие статистические характеристики имеют модели, описывающие температуру застывания нефтепродуктов и содержание в них серы. Однако если в отношении температуры застывания величины вкладов и их значения соответствуют общепринятым представлениям о характере влияния на эту характеристику различных структур, то в случае определения содержания серы взаимосвязь параметров случайна, поскольку наиболее значимый вклад $H_{арг}$ имеет отрицательный знак (уравнение не представлено). По относительным статистическим показателям регрессию для коксуемости изученных нефтепродуктов нельзя отнести к высококачественным, ее абсолютная погрешность высока. Взаимосвязь между структурными параметрами и вязкостью не обнаружена, поскольку этот показатель определяется в первую очередь не структурными факторами, а межмолекулярным взаимодействием в нефтепродуктах.

Таблица 3.14. Коэффициенты и статистические характеристики некоторых линейных регрессий для показателей котельных топлив

Показатель	Параметры	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	s	r
Температура застывания	$H_{арк}, H_{арм}$	80,7	–308	6930	10282	4426	–826	4,11	0,979
	$H_{ол}, H_{ам}$	(8,7) ^{а)}	(134)	(846)	(2012)	(605)	(124)		
	H_n								
Коксуемость	$H_{арг}, H_{ам}$	–62,7	312	1038	85,2	–	–	1,12	0,931
	H_b	(12,5)	(143)	(140)	(17,2)				
Содержание парафинонафтенов	$H_{арм}, H_n$	97,3	–2979	193	–	–	–	2,68	0,991
		(3,8)	(156)	(52)					
Содержание аренов	$H_{арг}, H_{ам}$	8,73	919	2569	–	–	–	2,14	0,993
		(1,50)	(150)	(129)					
Содержание моноароматических соединений	$H_{арг}, H_{ам}$	1,78	604	1198	–506	–	–	1,77	0,882
	$H_{ап}$	(1,35)	(241)	(178)	(120)				
Содержание бициклоароматических соединений	$H_{арм}, H_n$	–1,51	54,0	38,5	–	–	–	0,35	0,934
		(0,45)	(20,8)	(6,3)					
Содержание полициклоароматических соединений	$H_{арк}, H_{арм}$	5,01	409	825	385	–	–	1,54	0,995
	$H_{ам}$	(1,22)	(31)	(308)	(139)				

^{а)} В скобках — СКО коэффициентов.

Структурные параметры из спектров ЯМР ^1H дизельных топлив представлены в табл. 3.15. Регрессионные модели, отражающие взаимосвязь показателей качества со структурными параметрами, имеющими наилучшие статистические характеристики и значимые вклады, даны в табл. 3.16. Как и в случае котельных топлив, наиболее высококачественные линейные регрессии получены для содержания ароматических и олефиновых соединений, что объясняется строгостью разделения соответствующих диапазонов спек-

Таблица 3.15. Структурные параметры из спектров ЯМР ^1H дизельных топлив

№ образца	$\text{H}_{\text{арч}}$	$\text{H}_{\text{арк}}$	$\text{H}_{\text{арб}}$	$\text{H}_{\text{арм}}$	$\text{H}_{\text{ан}}$	$\text{H}_{\text{ап}}$	$\text{H}_{\text{ам}}$	$\text{H}_{\text{н}}$	$\text{H}_{\text{н}}$	ЦЧ
70	0,040	0,038	0,050	0,023	0,067	0,043	0,051	0,066	0,209	41
71	0,003	0,002	0,050	0,023	0,064	0,045	0,050	0,058	0,214	39
72	0,006	0,072	0,096	0,043	0,111	0,071	0,081	0,066	0,163	31
73	0,003	0,037	0,050	0,023	0,003	0,065	0,046	0,050	0,167	45
74	0,007	0,069	0,093	0,040	0,110	0,072	0,074	0,064	0,212	33
75	0,008	0,073	0,096	0,039	0,181	0,077	0,071	0,065	0,156	31
76	0,003	0,025	0,042	0,026	0,006	0,036	0,048	0,001	0,214	43
77	0,002	0,027	0,043	0,025	0,064	0,037	0,050	0,099	0,226	39
78	0,006	0,082	0,014	0,046	0,151	0,080	0,075	0,067	0,244	26
79	0,006	0,085	0,018	0,042	0,121	0,010	0,063	0,058	0,258	31
80	0,006	0,087	0,012	0,045	0,130	0,098	0,089	0,068	0,240	32
81	0,005	0,009	0,013	0,048	0,132	0,098	0,078	0,068	0,245	30
82	0,002	0,079	0,014	0,050	0,124	0,098	0,078	0,057	0,300	32

Таблица 3.16. Коэффициенты и статистические характеристики линейных регрессий для показателей дизельных топлив

Показатель	Параметры	a_0	a_1	a_2	a_3	s	r
Плотность	$\text{H}_{\text{арк}}, \text{H}_{\text{арм}}, \text{H}_{\text{арб}}$	0,83 (0,02) ^{а)}	-2,71 (0,56)	3,59 (0,49)	-1,32 (0,36)	0,04	0,997
Содержание непредельных соединений	$\text{H}_{\text{о}}, \text{H}_{\text{ап}}$	-2,6 (4,3)	2146 (445)	1004 (45,9)	—	3,07	0,993
Содержание ароматических соединений	$\text{H}_{\text{арк}}, \text{H}_{\text{арм}}, \text{H}_{\text{ам}}$	15,86 (1,58)	552 (101)	437 (305)	-1416	1,06	0,991
Содержание наftenов	$\text{H}_{\text{ол}}, \text{H}_{\text{н}}, \text{H}_{\text{м}}$	-33,3 (4,6)	-1946 (562)	518 (90)	76,9 (13,4)	1,41	0,978
Содержание парафинов	$\text{H}_{\text{н}}, \text{H}_{\text{в}}$	-23,7 (4,6)	-153 (58)	163,9 (9,9)	—	2,73	0,986
Цетановое число	$\text{H}_{\text{ав}}$	52,90 (1,30)	-180,6 (9,4)	—	—	1,54	0,955
Анилиновая точка	$\text{H}_{\text{в}}, \text{H}_{\text{м}}$	84,1 (1,30)	57,2 (9,4)	-92,3 (14,8)	—	1,08	0,987

^{а)} В скобках — СКО коэффициентов.

ров. Хорошие статистические характеристики имеют также модели, описывающие содержание наftenовых и парафиновых углеводородов, причем наиболее значимые вклады вносят соответственно параметры $\text{H}_{\text{н}}$ и $\text{H}_{\text{в}}$. Регрессионная модель для анилиновой точки, прямое измерение которой требует отделения насыщенных фракций, позволяет оценить эту величину из параметров, характеризующих ароматические фрагменты. Цетановое число (ЦЧ) надежно коррелирует с параметром $\text{H}_{\text{ав}}$, но точность регрессии ($s = 1,5$) недостаточна. Хотя следует отметить, что максимальные отклонения дали топлива с наименее надежно определенным цетановым числом.

3.2.3. Содержание и типы олефиновых групп в нефтях и нефтепродуктах

Эксплуатационные свойства топлив определяются их химическим составом, в частности содержанием олефиновых углеводородов. Наличие в последних реакционноспособной двойной связи значительно снижает показатели стабильности топлив, масел и других товарных продуктов. Для определения олефиновых углеводородов в нефтепродуктах используются химические методы, базирующиеся на реакциях гидрирования и озонирования. Наиболее распространен иодометрический метод (ГОСТ 2070—82), в основе которого лежит реакция электрофильного присоединения иода по месту двойной связи. Метод привлекателен своей простотой и доступностью, однако, как и другие химические методы, имеет ряд существенных недостатков, связанных с побочными реакциями и неколичественным протеканием основной реакции. Метод спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H позволяет количественно точно определить содержание олефиновых атомов водорода. Известная методика определения содержания олефиновых углеводородов в товарных бензинах и других фракциях нефти методом спектроскопии ЯМР не универсальна, поскольку базируется на предварительном хроматографическом анализе фракции нефти с идентификацией углеводородов [409].

Прямая структурная информация из спектров ЯМР ^1H включает определение доли ароматических ($\text{H}_{\text{ар}}$), олефиновых ($\text{H}_{\text{ол}}$) и алифатических атомов водорода (см. табл. 3.6). Содержание олефиновых углеводородов (в % от общей навески) определяется по формуле

$$P_{\text{ол}} = \frac{100 NM}{m}, \quad (3.11)$$

где N — число молей олефиновых фрагментов; M — средняя молекулярная масса образца; m — масса навески.

Определение значения M различных нефтепродуктов производится со значительной погрешностью [395], поэтому заменяем его средней молекулярной массой олефинового фрагмента:

$$M_{\text{ол}} = 2 \cdot 12,01 + 1,008n, \quad (3.12)$$

где n — среднее число атомов водорода в олефиновом фрагменте; 12,01 и 1,008 — атомные массы углерода и водорода соответственно.

Число молей олефиновых фрагментов может быть выражено как

$$N = \frac{mH_{\text{ол}}}{100 \cdot 1,008n}, \quad (3.13)$$

где H — содержание водорода из элементного состава, % (мас.).

С учетом (3.12) и (3.13) выражение (3.11) для $P_{\text{ол}}$ [% (мас.)] принимает вид:

$$P_{\text{ол}} = H_{\text{ол}} N \left(\frac{24,02}{1,008n} + 1 \right). \quad (3.14)$$

Детальный анализ олефиновой области спектра ЯМР ^1H различных нефтепродуктов показывает, что в основном она представлена ненасыщенными фрагментами типов $\text{CH}=\text{CH}$ и $\text{C}=\text{CH}_2$. Поэтому можно принять $n = 2$ с максимальным диапазоном отклонений $n \pm 0,2$. Поскольку точность определения $H_{\text{ол}}$ и H [410] значительно превышает точность определения $P_{\text{ол}}$ ($\Delta P_{\text{ол}}$), величина ΔP определяет погрешность методики; ее максимальное значение составляет 10%. С учетом этого выражение (3.14) можно привести к виду:

$$P_{\text{ол}} = 13H_{\text{ол}}H. \quad (3.15)$$

Иодометрическим методом содержание олефиновых углеводородов определяется по соотношению

$$P_{\text{ол}} = K_{\text{и}} M / 254,$$

где $K_{\text{и}}$ — иодное число.

Подставив в это выражение соотношение (3.12), при $n = 2$ получим:

$$P_{\text{ол}} = 13(K_{\text{и}}/127). \quad (3.16)$$

Для сопоставления результатов определения содержания олефиновых фрагментов методом ЯМР ^1H и методом иодных чисел (МИЧ) исследованы (табл. 3.17) образцы легких газойлей каталитического крекинга (1—5), прямогонные дизельные топлива (6—8) и дизельные топлива каталитического крекинга (9—11), бензины каталитического крекинга (12—14, 17—23) и термокрекинга (15, 16). Как видно, в образцах легких газойлей и дизельных топлив, имею-

щих невысокое содержание олефиновых углеводородов, метод ЯМР систематически дает более низкое значение $P_{\text{ол}}$ (на 63—86%).

Эти отклонения значительно превосходят максимально возможную погрешность (в сторону занижения) метода ЯМР и обусловлены погрешностью метода иодных чисел из-за протекания побочных реакций иода с ароматическим кольцом. Такое заключение косвенно подтверждается существованием взаимосвязи между относительной разностью результатов обоих методов ($\Delta P_{\text{отн}}$) и содержанием ароматических атомов водорода:

$$\Delta P_{\text{отн}} = 0,03(\pm 0,13) - 3,0(\pm 0,7)H_{\text{ар}}; r = 0,84, s = 0,19, n = 11. \quad (3.17)$$

Для бензинов, имеющих более высокое содержание олефиновых углеводородов, чем в дизельных топливах и легких газойлях, метод ЯМР дает более высокие значения $P_{\text{ол}}$. Причиной этого является неполное присоединение иода по двойным связям: в спек-

Таблица 3.17. Параметры спектров ЯМР ^1H и содержание олефиновых фрагментов в продуктах переработки нефти

№ образца	$H_{\text{ар}}$	$H_{\text{ол}}$	$P_{\text{ол}}$ (МИЧ), % (мас.)	$P_{\text{ол}}$ (ЯМР), % (мас.)	$\Delta P_{\text{отн}}^{\text{a)}$
1	0,203	0,002	0,60	0,22	-63
2	0,293	0,002	0,80	0,21	-74
3	0,251	0,003	0,80	0,29	-64
4	0,287	—	1,20	—	—
5	0,228	0,003	1,40	0,32	-77
6	0,048	—	0,10	0,00	—
7	0,048	—	0,10	0,00	—
8	0,047	—	0,20	0,00	—
9	0,209	0,002	0,70	0,27	-61
10	0,217	0,002	0,80	0,26	-68
11	0,112	0,003	0,80	0,47	-41
12	0,062	0,022	2,60	3,70	42
13	0,071	0,023	2,90	3,80	31
14	0,063	0,032	3,90	5,20	33
15	0,012	0,019	4,70	3,80	-19
16	0,020	0,018	4,80	3,60	25
17	0,028	0,044	4,90	7,30	49
18	0,096	0,046	5,40	8,00	48
19	0,099	0,040	5,70	6,80	19
20	0,020	0,018	5,90	7,50	28
21	0,012	0,019	5,90	7,60	30
22	0,099	0,048	8,40	11,10	32
23	0,096	0,046	9,00	13,10	46

^{a)} $\Delta P_{\text{отн}} = 100(P_{\text{ол}}(\text{МИЧ}) - P_{\text{ол}}(\text{ЯМР})) / P_{\text{ол}}(\text{МИЧ})$.

рах ЯМР ^1H продуктов реакции иодирования бензинов кроме характерных мультиплетов в области 3,5 и 4,2 м.д. (относятся к сигналам фрагментов CH_2I и CHI) обнаружены сигналы остаточных, т. е. непрореагировавших, олефиновых атомов водорода (4,8—5,6 м.д.). Максимальная погрешность методики составляет 10% (отн.). При исследовании образцов близкого состава погрешность можно снизить за счет более точного задания среднего числа атомов водорода в олефиновом фрагменте путем дифференцированного определения содержания различных типов олефиновых фрагментов в нефтепродуктах, поскольку детальный анализ спектров ЯМР ^1H позволяет выделить диапазоны спектра, относящиеся к концевым и внутренним олефиновым фрагментам. Для этого следует измерить общую интегральную интенсивность спектра (I) и отдельно интенсивности полос с диапазонами химических сдвигов 4,8—5,7 м.д. (I_1), 5,7—6,2 м.д. (I_2) и 4,5—4,8 м.д. (I_3). В I_1 (первый диапазон) вносят вклады сигналы атомов водорода внутренних олефиновых фрагментов вида $>\text{C}=\text{CH}-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$, а также сигналы β -протонов винильной группы. Второй диапазон содержит сигналы α -протонов винильной группы, а третий диапазон — сигналы атомов водорода замещенных групп $>\text{C}=\text{CH}_2$.

Расчет содержания [% (мас.)] концевых (P_K) и внутренних (P_B) олефиновых фрагментов производится по формулам:

$$P_K = H \frac{26,83 I_2 + 12,91 I_3}{I}, \quad (3.18) \quad P_B = H \frac{14,24 I_1 + 2 I_2}{I}; \quad (3.19)$$

здесь H — содержание водорода в анализируемом образце [% (мас.)], константа 26,83 получена из соотношения $3 \left(\frac{2 \cdot 12,01}{1,008 \cdot 3} + 1 \right)$, где коэффициент 3 учитывает сигналы винильных групп в первом диапазоне, коэффициент 2 — число атомов углерода в олефиновом фрагменте, 12,01 — атомная масса углерода, 1,008 — атомная масса водорода; константа 12,91 получена из соотношения $\left(\frac{2 \cdot 12,01}{1,008 \cdot 2} + 1 \right)$, где 2 — число атомов водорода в геминально замещенных олефиновых фрагментах; константа 14,24 получена из соотношения $\left(\frac{2 \cdot 12,01}{1,008 \cdot 1,8} + 1 \right)$, где 1,8 — среднее число атомов водорода во внутренних олефиновых фрагментах.

Представленная схема анализа позволяет определять концевые и внутренние олефиновые фрагменты в любых нефтепродуктах, продуктах переработки угля и растительного сырья. Эта универсальная методика как в нефтях, так и в продуктах их переработки дает более точные (табл. 3.17), а в ряде объектов — совершенно иные результаты (табл. 3.18), чем иодометрический метод. Полученные результаты позволяют использовать количественные спектры ЯМР ^1H (если необходимо — с привлечением для контроля отне-

Таблица 3.18. Расчет содержания олефиновых фрагментов нефтепродуктов

Образец	I	I_1	I_2	I_3	H , % (мас.)	P_K , % (мас.)	P_B , % (мас.)	$\Sigma(P_K + P_B)$, % (мас.) по ГОСТ 20070—82
Сивинская нефть	421,4	1,73	0	0	11,57	0	0,68	0
Дизельное топливо	43,31	1,06	0,14	0,21	12,12	0,55	0,94	1,5
Среднее масло	2484,7	29,1	6,2	3,4	11,76	0,99	1,12	0
Бензиновая фракция	516,8	16,2	2,9	3,6	12,79	3,1	3,6	6,9

сения сигналов двумерных спектров ЯМР $^1\text{H}-^{13}\text{C}$) как для выяснения приемлемости упомянутых методик ГОСТа для различных видов объектов, так и их калибровки (например, для легких фракций нефти — см. табл. 3.17).

3.2.4. Масла термодиффузионного разделения (ТДР)

Изучение строения углеводородов, содержащихся в остаточных фракциях нефти, с целью выявления потенциального содержания низкозастывающих компонентов и прогнозирования их свойств представляет значительный научный и практический интерес [411].

Выделить низкозастывающие компоненты можно, в частности, из исходных базовых масел термодиффузионным разделением (ТДР) фракции; изопарафинафтеносодержащие концентрации которых по температурно-вязкостным свойствам существенно превосходят исходные масла. Разделение масел осуществлялось на колонне ТДУ-5 [412]. Изопарафинафтеносодержащие концентрации соответствующих термодиффузионных фракций исходных масел выделены адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК. Их характеристики представлены в табл. 3.19. Видно, что температура застывания (T_z) овал-товальского и шаимского масел имеет ярко выраженный минимум для фракций, соответствующих “сердине” термодиффузионной колонны (рис. 3.2), хотя основные физико-химические

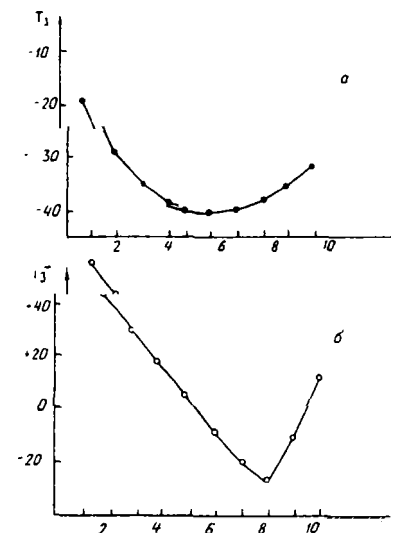


Рис. 3.2. Значения T_z различных фракций термодиффузионного разделения шаимского масла (a) и овал-товальского масла (б)

характеристики этих масел (рефракция n , плотность d и средняя молекулярная масса M) претерпевают монотонные изменения.

Исследование термодиффузионных фракций остаточных масел методом ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии также обнаруживает лишь монотонные изменения группового состава (табл. 3.20), что не позволяет выявить структурные параметры, ответственные за наблюдаемый характер изменения температуры застывания. С целью установления структурных характеристик, обуславливающих наблюдаемый характер изменения T_3 , изучен фрагментный состав

фракций методом спектроскопии ЯМР ^{13}C ; основные результаты представлены в табл. 3.21 [413]. Спектры ЯМР ^{13}C изопарафинонафтенной фракции 1 ТДР остаточного масла из овал-товальской нефти приведены на рис. 3.3.

Из табл. 3.21 видно, что структурные параметры масел при переходе от фракции 1 к фракции 10 меняются монотонно: возрастают содержания C_T , $C_{П,И}$, $C_{П,Н}$, уменьшается C_B ; содержание $C_{П,Н}$ меняется незначительно.

Таблица 3.19. Физико-химические характеристики изопарафинонафтенного концентрата фракций термодиффузионного разделения остаточных масел

№ фракции	n	d , кг/м ³	M	T_3 , °C	H	C
Шаймское масло						
1	1,4702	0,8520	575	-18	14,3	85,7
2	1,4738	0,8605	595	-28		
3	1,4745	0,9620	603	-33		
4	1,4788	0,8710	605	-39		
5	1,4792	0,8725	610	-40	14,0	86,0
6	1,4804	0,8760	618	-42		
7	1,4818	0,8815	623	-40		
8	1,4840	0,8840	628	-39		
9	1,4870	0,8950	635	-38		
10	1,4900	0,8990	640	-36	13,7	86,3
Овал-товальское масло						
1	1,4618	0,8650	475	+55	14,0	86,0
2	1,4660	0,8680	490	+45		
3	1,4690	0,8710	505	+35		
4	1,4720	0,8740	513	+20		
5	1,4780	0,8810	521	+5	13,2	86,8
6	1,4840	0,8860	525	-15		
7	1,4890	0,8980	532	-25		
8	1,4930	0,9100	538	-30		
9	1,4980	0,9194	540	-10		
10	1,5010	0,9300	544	+10	12,7	87,3

Таким образом, непосредственно измеряемые из спектра параметры фрагментного состава не позволяют выявить взаимосвязь строения фракций ТДР остаточных масел с T_3 . Для более детального изучения различий исследуемых объектов были выбраны фракции 1, 5 и 10, содержащие углеводороды “верха”, “середины” и “низа” термодиффузионной колонны. Для этих фракций помимо оценки количества единичных структурных фрагментов были рассчитаны содержания укрупненных структурных фрагментов нафтеновых циклов на молекулу (K_H) и углеродных атомов в “узлах” углеродного скелета (I_P) — индекс разветвленности; при расчете использовались значения молекуляр-

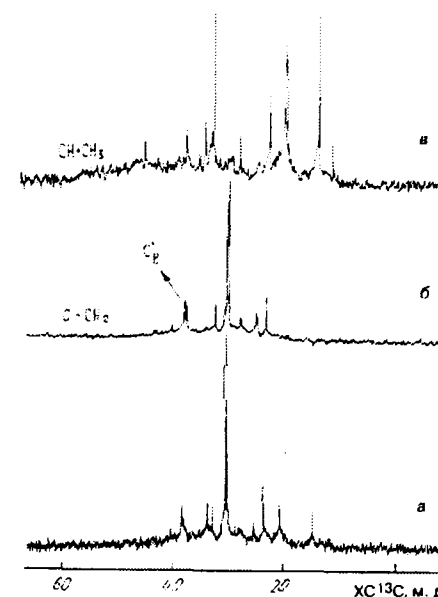


Рис. 3.3. Спектр ЯМР ^{13}C (а) и подспектры (б, в) фракции 1 ТДР остаточного овал-товальского масла

Таблица 3.20. Групповой состав изопарафинонафтенных концентратов фракций (1–10) термодиффузионного разделения остаточных масел [% (мас.)]

Группы соединений	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Шаймское масло										
Изопарафины	48,3	31,4	25,7	24,8	22,9	20,8	18,1	16,9	10,9	7,1
Нафтены (Σ)	51,7	68,6	74,3	75,2	77,1	79,2	81,9	83,1	89,1	92,9
Из них:										
моноциклические	35,2	25,5	22,0	22,6	22,2	21,7	16,2	13,4	11,8	8,9
бициклические	4,6	21,5	24,7	19,0	18,8	15,2	15,2	17,8	12,0	14,4
трициклические	1,9	10,5	13,0	13,1	12,5	13,6	17,1	18,3	16,3	18,2
тетрациклические	0,6	6,3	7,5	8,5	9,0	10,9	12,7	13,4	23,5	22,4
пентациклические	0,2	2,8	5,1	7,5	7,6	10,3	11,5	12,0	15,3	17,5
гексациклические	3,2	2,0	2,0	4,5	7,0	8,1	9,2	8,2	10,2	11,6
Овал-товальское масло										
Изопарафины	57,2	43,1	32,3	21,0	16,4	13,5	8,5	6,6	6,1	3,1
Нафтены (Σ)	42,8	56,9	67,7	79,0	83,6	86,5	91,5	93,4	93,9	96,9
Из них:										
моноциклические	18,2	37,4	28,9	26,1	26,1	24,4	22,7	19,5	12,8	4,0
бициклические	11,9	12,5	22,8	23,3	22,7	22,0	22,4	23,0	22,3	17,0
трициклические	12,7	4,7	7,4	16,8	17,5	20,0	22,0	24,0	25,0	31,5
тетрациклические	—	0,7	5,8	8,3	10,5	12,1	13,5	14,7	19,7	20,1
пентациклические	—	0,6	1,3	2,5	3,2	4,2	5,5	6,0	7,0	13,6
гексациклические	—	1,0	1,5	2,0	3,6	3,8	5,4	6,2	7,1	10,7

ной массы и данных элементного состава указанных фракций (см. табл. 3.19):

$$I_p = C(C_T + C_H); \quad (3.20)$$

$$K_H = C[1 - 0,5(H/C)_{AT}] + 1. \quad (3.21)$$

Уравнения включают только экспериментально измеренные величины из спектров ЯМР ^{13}C [414] и элементного анализа без использования каких-либо допущений о составе исследуемых образцов. Из табл. 3.22 видно, что хотя общее число атомов углерода на среднюю молекулу концентратов возрастает незначительно (на 10–15%), относительное изменение индекса разветвленности при этом существенное. В отношении числа циклов на среднюю молекулу можно отметить, что этот параметр в концентратах фрак-

Таблица 3.21. Фрагментный состав изопарафинафеновых фракций термодиффузионного разделения остаточных масел

Номер фракции	Параметры фрагментного состава					
	C_T	C_H	$C_{n,n}$	$C_{n,n}$	$\Sigma C_{n,n+p,n}$	$C_{n,n}^{(a)}$
Шаимское масло						
1	0,177	0,698	0,049	0,076	0,125	0,074
2	0,177	0,681	0,067	0,084	0,141	0,081
3	0,185	0,677	0,052	0,087	0,139	0,095
4	0,187	0,664	0,057	0,092	0,149	0,098
5	0,208	0,643	0,056	0,094	0,150	0,116
6	0,209	0,639	0,055	0,097	0,152	0,083
7	0,218	0,627	0,058	0,097	0,155	0,078
8	0,230	0,615	0,058	0,097	0,155	0,065
9	0,238	0,609	0,055	0,098	0,153	0,072
10	0,248	0,597	0,055	0,099	0,154	0,071
Овал-товальское масло						
1	0,119	0,780	0,051	0,050	0,101	0,037
2	0,129	0,765	0,047	0,059	0,106	0,052
3	0,152	0,721	0,046	0,075	0,121	0,060
4	0,176	0,688	0,049	0,087	0,136	0,063
5	0,200	0,648	0,053	0,099	0,152	0,065
6	0,209	0,635	0,051	0,104	0,155	0,072
7	0,240	0,591	0,058	0,111	0,169	0,085
8	0,257	0,573	0,060	0,110	0,170	0,064
9	0,263	0,567	0,059	0,111	0,170	0,057
10	0,282	0,555	0,053	0,110	0,163	0,054

^{a)} Относительное содержание CH_2 -групп, имеющих XC ^{13}C около 37 м.д.

ций 1–5 масла шаимской нефти увеличивается незначительно, хотя T_3 уменьшается для фракции 5 на 20°C.

Следовательно, параметр I_p может быть ответственным за величину T_3 . С другой стороны, хотя для фракций 1–5–10 из овал-товальской нефти параметр I_p меняется в диапазоне, превышающем таковой для соответствующих концентратов масел шаимской нефти, диапазон вариаций для T_3 в первых существенно смещен в область более высоких температур. Следовательно, параметр K_H также может влиять на рассматриваемую характеристику. Формальное представление T_3 через структурные характеристики K_H и I_p для исследованных концентратов приводит к удовлетворительной корреляции с составным аргументом ($I_p - 1,4K_H$):

$$T_3 = 127,04 - 25,8(I_p - 1,4K_H); r = 0,96, s = 10,55, n = 10. \quad (3.24)$$

Характерно, что знаки параметров в составном аргументе противоположны. Это соответствует известным тенденциям влияния на T_3 насыщенных углеводородов, разветвленности алкильных цепей и полицикличности. Среди сигналов *изо*-фрагмента алкильной цепи в спектре ЯМР ^{13}C весьма характеристичным и, что более важно, не перекрывающимся другими сигналами является сигнал группы CH_2 в α -положении к группе $\text{CH}-\text{CH}_3$, который имеет значение химического сдвига ^{13}C около 37 м.д. В спектрах всех исследуемых концентратов этот сигнал обнаружен и количественно охарактеризован. Оказалось, что в отличие от всех других характеристик, рассмотренных выше, параметр C'_H имеет выраженные максимумы для тех концентратов масел обеих нефтей, которые имеют самую низкую температуру застывания (рис. 3.4).

Подобная зависимость характерна и для сигнала ^{13}C CH_2 -группы с XC около 24,5 м.д., соответствующего соседнему метиленовому фрагменту изопреновой цепи. Таким образом, поиск взаимосвязи

Таблица 3.22. Параметры средней структуры изопарафинафеновых концентратов остаточных масел ТДР шаимской и овал-товальской нефтей

Концентрат											
1				5				10			
C	C_H	K_H	I_p	C	C_H	K_H	I_p	C	C_H	K_H	I_p
Шаимское масло											
41,0	0,00	1,3	7,3	43,7	0,00	2,3	9,1	45,9	0,00	3,5	11,4
Овал-товальское масло											
34,0	0,04	2,0	5,5	37,6	0,07	4,4	10,0	39,5	0,07	6,3	14,0

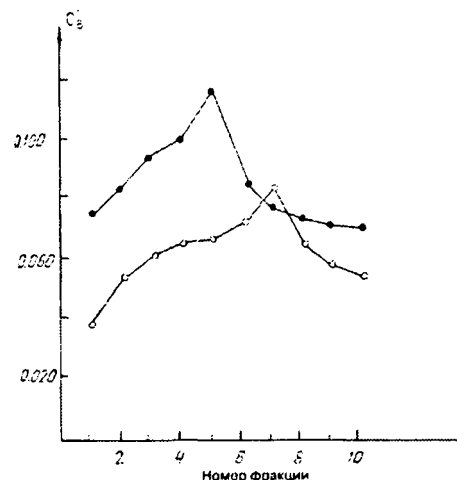


Рис. 3.4. Зависимость содержания C_v в изопарафинафтеновых концентратах термодиффузионных фракций остаточных масел из шаймской (●) и овал-товальской (○) нефтей

структурных параметров с изменениями температурно-вязкостных свойств концентратов ТДР позволяет предполагать, что понижение T_3 в первую очередь связано с относительным содержанием фрагментов нафтенового и *изо*-строения. Представленный пример вновь демонстрирует возможность получения из количественных спектров ЯМР уникальной информации, касающейся технических свойств нефтепродуктов. В настоящем случае для ее получения недостаточно определения фрагментного состава, а необходимо рассчитывать содержание укрупненных структурных фрагментов.

3.3. Мониторинг химических процессов

3.3.1. Производство базовых масел

Изучение ФС сырья, промежуточных и целевых продуктов технологического процесса получения базовых масел проведено как для выявления чувствительности метода ЯМР при контроле технологического процесса, так и с целью установления взаимосвязи фрагментного состава с техническими характеристиками [415, 416]. Необходимость исследований в этом направлении обусловлена возрастающими требованиями к эксплуатационным свойствам базовых масел, которые достигаются вовлечением в переработку нефтей, содержащих высокоиндексные компоненты, при сохранении существующей технологии их селективной очистки, депарафинизации и гидроочистки [417]. Поэтому оценка сырья с точки зрения потенциального содержания и качества базовых масел приобретает особое значение. Используемые на практике методы определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел в нефти (ГОСТ 11244—85) и их группового химического состава, основанные на адсорбционной хроматографии, длительны и трудоемки. В связи с этим привлечение инструментальных экспрессных методов анализа масляного сырья может быть перспективно. Воз-

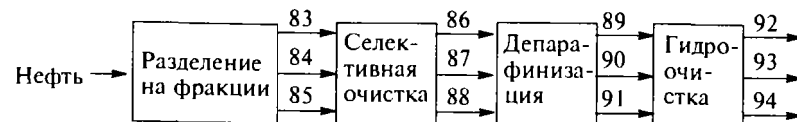


Рис. 3.5. Схема получения дистиллятных базовых масел:

83 — фракция 300–400°C (маловязкий дистиллят); 84 — фракция 400–450°C (средневязкий дистиллят); 85 — фракция 450–500°C (вязкий дистиллят); 86 — рафинат селективной очистки маловязкий; 87 — рафинат селективной очистки средневязкий; 88 — рафинат селективной очистки вязкий; 89 — депарафинированное масло маловязкое; 90 — депарафинированное масло средневязкое; 91 — депарафинированное масло вязкое; 92 — гидроочищенное масло маловязкое; 93 — гидроочищенное масло средневязкое; 94 — гидроочищенное масло вязкое

можности контроля методом ЯМР состава и строения сырья и продуктов рассмотрены на примере схемы получения дистиллятных базовых масел (селективной очистки фенолом, депарафинизации, гидроочистки) для трех фракций товарной малосернистой западно-сибирской нефти (рис. 3.5). В исследуемых фракциях методом адсорбционного разделения по ГОСТ 11244—85 определено потенциальное содержание и качество базовых масел. В табл. 3.23 представлены физико-химические характеристики исходных фракций и базовых масел. Значения структурных параметров, отражающих различные этапы получения каждого из базовых масел, представлены в табл. 3.24. Обнаружено, что повышение вязкости исходных

Таблица 3.23. Физико-химические характеристики исходных фракций и базовых масел

Параметр	Фракция 300–400°C		Фракция 400–450°C		Фракция 450–500°C	
	исходная	базовое масло	исходная	базовое масло	исходная	базовое масло
ρ^{20} , г/см ³	0,8776	0,8445	0,9150	0,8653	0,9251	0,8923
μ , мм ² /с:						
при 50°C	8,9	8,5	22,8	19,0	72,4	55,6
при 100°C	3,0	2,9	5,7	4,9	10,8	10,1
Индекс вязкости	—	103	—	99	—	90
n_d^{20}	1,4910	1,4755	1,5125	1,4818	1,5200	1,4914
T_3 , °C	8	–21	28	–20	38	–13
Элементный состав, % (мас.):						
углерод	85,90	86,0	86,5	86,49	86,6	86,40
водород	12,50	13,6	12,50	13,43	12,30	13,49
сера	0,80	0,02	0,95	0,07	1,2	0,20
Парафин, % (мас.)	9,5	—	10,6	—	7,1	—
Мол. масса	323	—	360	—	457	—
Выход, % (мас.):						
на фракцию	100	67,6	100	59,9	100	53,4
на нефть	18,7	12,8	7,4	4,4	6,8	3,6

Таблица 3.24. Фрагментный состав базовых масел и промежуточных продуктов их получения

№ образца	Фракция	Структурный параметр										
		H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	f _α	C _T	C _{п,и}	C _{п,н}	C _в	C _{ар}	CH _{ар}
83	300—400°C	0,043	0,096	0,691	0,171	0,160	0,150	0,085	0,066	0,539	0,085	0,075
84	400—450°C	0,046	0,101	0,677	0,176	0,185	0,185	0,073	0,054	0,502	0,095	0,090
85	450—500°C	0,053	0,110	0,674	0,163	0,196	0,158	0,084	0,055	0,507	0,117	0,079
Рафинат												
86	Маловязкий	0,014	0,047	0,750	0,189	0,056	0,192	0,109	0,067	0,576	0,035	0,021
87	Средневязкий	0,017	0,049	0,740	0,194	0,089	0,171	0,085	0,066	0,589	0,042	0,047
88	Вязкий	0,023	0,051	0,719	0,207	0,093	0,179	0,090	0,052	0,586	0,044	0,049
Депарафинированные масла												
89	Маловязкое	0,016	0,066	0,705	0,213	0,063	0,185	0,116	0,082	0,554	0,027	0,036
90	Средневязкое	0,020	0,066	0,716	0,197	0,079	0,196	0,089	0,059	0,579	0,037	0,042
91	Вязкое	0,022	0,092	0,702	0,185	0,088	0,196	0,094	0,060	0,562	0,041	0,047
Базовые масла												
92	Маловязкое	0,016	0,065	0,718	0,201	0,045	0,171	0,094	0,069	0,621	0,025	0,020
93	Средневязкое	0,015	0,062	0,682	0,241	0,077	0,194	0,102	0,059	0,567	0,044	0,033
94	Вязкое	0,022	0,066	0,722	0,191	0,084	0,205	0,086	0,060	0,566	0,046	0,038

а) Общее содержание циклических структур R рассчитано по соотношению: $R = \frac{C(2 - H/C - f_a)}{2} + 1$.

фракций (образцы 83—85) сопровождается последовательным увеличением значений параметров H_{ар}, H_α, CH_{ар} и наиболее четко — f_α и C_{ар}. Эти закономерности прослеживаются также и для соответствующих образцов, прошедших селективную очистку, депарафинизацию и гидроочистку (образцы 86—94).

Диапазоны изменения других структурных параметров меньше и, как правило, их значения для средневязких и вязких образцов близки между собой, но отличаются от значений для маловязких. Следует отметить общую тенденцию уменьшения содержания углеродных атомов в фрагментах C_{п,н} и C_{п,и} (до 2,5%) с ростом кинематической вязкости продуктов на каждом этапе получения масел. Для параметра C_T в триадах, соответствующих исходным фракциям и продуктам селективной очистки, не наблюдаются какие-либо закономерности изменения, хотя для триад, соответствующих депарафинизованным и гидроочищенным маслам, наблюдается его закономерное увеличение. На этом этапе структурные параметры, по-видимому, отражают специфичность процесса селективной очистки фракций с различным количеством смол и серо-содержащих соединений.

Другая возможность изучения технологической линии получения масел заключается в оценке степени изменения структурных параметров в последовательности этапов: Разделение на фракции — Селективная очистка — Депарафинизация — Гидроочистка. Селективной очисткой удаляются полициклические ароматические и нафтоароматические углеводороды, а также смолистые соединения. Это проявляется в уменьшении H_{ар}, f_α, CH_{ар}, C_{ар}, H_α. Соответственно увеличивается содержание атомов водорода и углерода в алифатических фрагментах (H_β, H_γ, C_{п,и}, C_{п,н}). Рост значений параметра C_T характеризует увеличение содержания углеводородов *изо*-строения. Процесс депарафинизации вызывает уменьшение параметра C_в, отражающего содержание метиленовых фрагментов, на 1—3% относительно значений этого параметра в продуктах селективной очистки. Для средневязких и вязких образцов, в отличие от маловязких, наблюдается уменьшение параметра C_в при увеличении значений C_T и C_{п,и}. Это естественно, так как в процессе депарафинизации происходит отделение вместе с парафинами длинноцепных алкилзамещенных ароматических углеводородов. На стадии гидроочистки наблюдается закономерное понижение содержания ароматических атомов углерода (до 4,5% в маловязком, 7,7 и 8,4% в средневязком и вязком образцах). В маловязком базовом масле (92) значения структурного параметра C_в выше, чем в депарафинированном масле, в то же время для параметров C_{п,и}, C_{п,н}, H_γ отмечается уменьшение при практически неизменных значе-

ниях H_{ap} и H_a . Причиной этого может быть увеличение содержания парафинонафтеновых углеводородов, а также образование в процессе гидрогенизации легколетучих компонентов. Процесс гидрогенизации (гидроочистки) состоит в превращении протонированных ароматических атомов углерода в углерод метиленовых фрагментов, а непротонированных – метиновых ($CH_{ap} \rightarrow CH_2$ и $C_{ap} \rightarrow CH$). Если гидрогенизация, учитывая мягкие условия ее проведения, не сопровождается расщеплением связей $C-C$, то суммы параметров $C_{ap} + C_T$ и $CH_{ap} + C_B$ в депарафинированных маслах (образцы 89–91) и соответствующих им маслокомпонентах (92–94) должны совпадать. Обнаружено, что такой баланс не соблюдается:

Образец	89	90	91	92	93	94
$C_{ap} + C_T$	0,212	0,196	0,233	0,238	0,237	0,251
$CH_{ap} + C_B$	0,590	0,640	0,621	0,600	0,610	0,600

Изменения значений сумм $C_{ap} + C_T$ и $CH_{ap} + C_B$ в маловязких образцах противоположны по знаку изменениям в средневязких и вязких образцах. Это указывает на процессы разрыва связей $C-C$, которые протекают различным образом для сопоставляемых нефтяных образцов.

Образцы 89–91 имеют существенно разные температурно-вязкостные свойства. Для масел 90, 91 и 93, 94 значения T_3 практически одинаковы и на $30^\circ C$ выше, чем для масел 89, 92. Для последних характерны более низкие, чем в остальных маслах, значения параметров f_a и C_{ap} . Уравнение взаимосвязи T_3 и параметра C_{ap} имеет вид

$$T_3 = -84,97 + 1590C_{ap}; \quad r = 0,96, \quad s = 4,0, \quad n = 6. \quad (3.26)$$

Полученные результаты позволяют предполагать, что за понижение температуры застывания масел в значительной степени ответственны ароматические углеводороды с различной степенью замещения ароматических колец. Выводы, основанные на данных из спектров ЯМР ^{13}C , совпадают с результатами, полученными на основе только спектров ЯМР ^1H . В этом случае параметр f_a^* рассчитывался по известному соотношению Брауна–Ладнера [169], а структурный параметр C_{ap}^* – по соотношению

$$C_{ap}^* = f_a^* - H_{ap}(H/C)_{ат}. \quad (3.27)$$

Для маловязкого, средневязкого и вязкого масел параметры f_a^* и C_{ap}^* равны 0,075 и 0,045, 0,070 и 0,062, 0,091 и 0,050 соответ-

ственно. Значения f_a^* , полученные из спектров ЯМР ^1H , отличаются от значений f_a из спектров ЯМР ^{13}C в силу того, что атомное отношение H/C принято равным двум для всех алифатических групп. Эти отличия не превышают таковые, известные в литературе [418, 419]. Точность расчета C_{ap}^* из протонного спектра несколько хуже (определяется точностью измерения элементного состава и f_a^*), но тенденция изменения этих параметров полностью сохраняется. Это позволяет прогнозировать изменения температурно-вязкостных свойств не только на основе использования совокупности спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , но и более экспрессным и доступным методом спектроскопии ЯМР ^1H .

3.3.2. Получение реактивных топлив

В настоящем разделе проведен мониторинг нового технологического процесса получения жидких топлив с очень высокой удельной теплотворной способностью и плотностью из бурого масла, являющегося побочным продуктом пиролиза фракций нефтяного сырья. Эта задача решалась совокупностью нескольких независимых инструментальных методов количественного анализа: спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии (МС), хроматографии. Выбор методов анализа продиктован следующими соображениями:

- 1) спектроскопия ЯМР и МС наиболее информативны при анализе сложных многокомпонентных смесей;
- 2) сочетание методов ЯМР и МС позволяет получить достоверные сведения о сложном объекте на любом уровне детализации сведений о составе: структурно-групповой состав (МС, косвенно ЯМР); фрагментный состав (ЯМР, косвенно МС); компонентный состав (МС, ЯМР).

В настоящем разделе поставлены следующие конкретные задачи:

- 1) детальное исследование состава исходного сырья путем анализа отдельных его фракций с учетом материального баланса;
 - 2) мониторинг технологического процесса, являющегося сочетанием нескольких стадий дистилляции, гидроочистки и гидрирования;
 - 3) выходной контроль, т.е. исследование гидрированного продукта, широких и узких фракций его ректификации;
 - 4) прогнозирование приемлемости альтернативных источников сырья для получения целевого продукта с заданными свойствами.
- Поскольку продукты нефтехимического синтеза являются сложными многокомпонентными смесями углеводородов и гетероатомных соединений, то полная идентификация их в совокупном продукте, как правило, невозможна. Достоинством масс-спектрометрического исследования такого рода объектов является возможность опреде-

ления суммарных содержаний групп соединений, принадлежащих одному гомологическому ряду. Основной особенностью анализа группового состава является его статистический характер: все измеряемые или рассчитываемые величины представляют собой не характеристики какого-то определенного соединения, а являются результатом усреднения характеристик для многих индивидуальных соединений. Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом является наиболее распространенным методом анализа сложных смесей благодаря высокой чувствительности, информативности, стабильности масс-спектров. Большой экспериментальный материал, накопленный для соединений различной природы с помощью этого метода, и указанные его достоинства позволяют с успехом использовать его для проведения группового анализа.

Идентификация органических соединений по масс-спектрам осуществлялась двумя способами:

1) сравнение масс-спектра анализируемого вещества или отдельных его пиков с масс-спектрами из каталогов и банков данных для поиска спектров, наиболее близких анализируемому;

2) интерпретация анализируемого масс-спектра на основании известных спектроструктурных корреляций, связывающих наличие в молекуле отдельных структурных фрагментов с образованием соответствующих им характеристических ионов в масс-спектре.

В случае многокомпонентных систем эти два подхода могут быть использованы для качественного определения типов соединений по их групповым масс-спектрам. Каждый тип соединений имеет характерный набор структурных фрагментов и, следовательно, определенный набор соответствующих им групп характеристических ионов в масс-спектре. Как правило, в этот набор входят молекулярные ионы M^+ и ионы элементарных процессов фрагментации $(M-H)^+$ и $(M-R)^+$, где R – алкильный заместитель. Однако для определенных типов соединений существуют характеристические ионы, соответствующие сложным перегруппировочным процессам элиминирования нейтральных молекул. Количественный масс-спектральный анализ основывается на предположении об аддитивности масс-спектров компонентов смеси и линейной зависимости интенсивности пиков от концентрации компонентов, т.е. $C_j = X_j / K_j$, где K_j – коэффициент чувствительности j -группы соединений; X_j – величина ионного тока j -суммы характеристических ионов; C_j – концентрация j -группы соединений. В качестве характеристической суммы могут быть использованы суммы фрагментов и/или молекулярных ионов. Последние используются для определения содержания в смеси различных типов соединений и их распределения по молекулярным массам.

Анализ по пикам молекулярных ионов может быть осуществлен лишь в случае их достаточной интенсивности и возможности учета наложения на них со стороны других компонентов. Наложения

могут происходить за счет других соединений с такими же массовыми числами либо осколочных ионов углеводородов с четными массами, образующихся из более высокомолекулярных ионов. Особую роль анализ по пикам молекулярных ионов играет при низких энергиях ионизации. При этих условиях относительная интенсивность молекулярных ионов значительно возрастает, так как процессы фрагментации в этом случае имеют незначительную вероятность. Поскольку при низких энергиях ионизирующих ионов резко уменьшается сечение ионизации, необходим компромисс между требованием увеличения относительной интенсивности пиков молекулярных ионов в масс-спектре, что достигается уменьшением энергии электронов, и достаточной высокой абсолютной интенсивностью спектра. Поэтому ионизацию проводили электронами с энергией 12–15 эВ, что несколько превышает пороговую область. При таких условиях количество и интенсивность пиков осколочных ионов резко уменьшается по сравнению с масс-спектрами, полученными при энергиях электронов 50–70 эВ. Уменьшается и взаимное наложение масс-спектров различных групп соединений, т.е. подавляющая часть полного ионного тока приходится на молекулярные ионы. Их суммарная интенсивность для конкретной группы соединений может рассматриваться как аналитический сигнал X_j , пропорциональный их концентрации в смеси. Коэффициенты чувствительности K_j имеют значения, пропорциональные числу n -электронов в соединениях j -группы и обратно пропорциональные средней молекулярной массе этих соединений.

Недостатком существующих масс-спектрометрических методик анализа группового состава является отсутствие более детальной информации (за исключением сведений о молекулярно-массовом распределении) о соединениях, объединенных в одну группу по степени водородной ненасыщенности, а также специализированность методик для выполнения анализа продуктов определенного состава (т.е. применение методики, не ориентированной на исследование конкретного образца, может привести к существенным искажениям количественного группового состава).

Информация о фрагментном составе объектов обеспечивается только количественной спектроскопией ЯМР. В ряде случаев, подобных рассматриваемому, она требует дополнительной адаптации для представления результатов на языке группового состава. Поэтому наиболее корректным и информативным подходом в подобных задачах предполагалось использование комплекса методов с представлением результатов на языке структурных, химических формул. Основные принципы и этапы такого подхода приведены на рис. 3.6.

Анализируемый объект подвергается параллельному исследованию тремя инструментальными методами. Хромато-масс-спектрометрия в режиме масс-фрагментографии по иону $m/z = 71$ позволяет

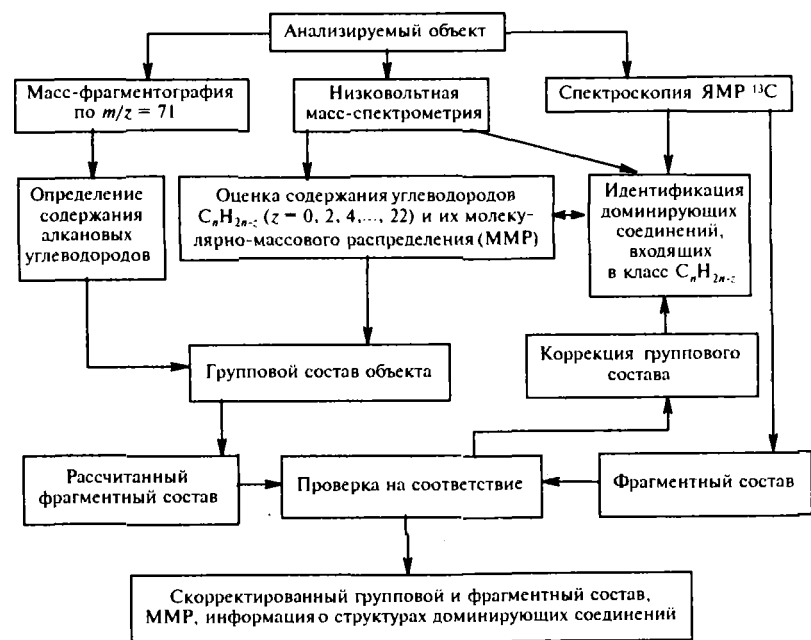


Рис. 3.6. Схема исследования состава сложных углеводородных объектов

количественно определить содержание алкановых углеводородов. Низковольтная масс-спектрометрия оценивает содержание групп углеводородов, объединенных по степени водородной ненасыщенности (C_nH_{2n-2} , где $z = 0, 2, 4, \dots, 22$), и устанавливает молекулярно-массовое распределение компонентов, составляющих эту группу. По спектрам ЯМР ^{13}C производится идентификация доминирующих соединений, входящих в группы углеводородов C_nH_{2n-2} . Рассматриваются все возможные типы структур; интегральная интенсивность характеристических сигналов в спектре является критерием их количественного содержания. Таким образом, производится дифференциация углеводородов, совпадающих по степени водородной ненасыщенности (например, C_nH_{2n-2} – декалины/циклогексил-циклогексаны; C_nH_{2n-8} – стиролы/инданы/тетралины; C_nH_{2n-14} – дифенилы/аценафтенy). Информация о доминирующих соединениях используется для корректного подбора коэффициентов чувствительности при определении группового состава по низковольтным масс-спектрам (с учетом алканов). Сведения о групповом составе, ММР, типе доминирующих соединений и характере их алкильных заместителей (средняя длина алкильной цепи) позволяют теоретически рассчитать фрагментный

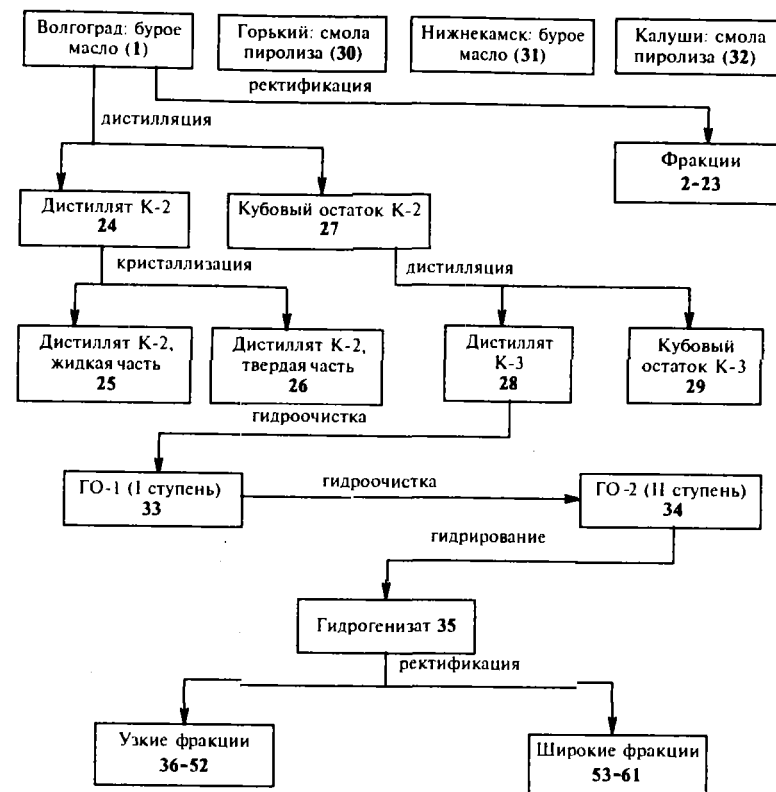


Рис. 3.7. Схема технологического процесса (номера образцов соответствуют табл. 3.25)

углеводородный состав. Далее проводится его сравнение с фрагментным составом, полученным из спектров ЯМР ^{13}C . При их сходимости признается достоверность информации о групповом составе, молекулярно-массовом распределении и строении доминирующих соединений, а в противном случае производятся поиск источника расхождений и корректировка группового состава.

Достоинства предлагаемого подхода: универсальность при изучении объектов, содержащих ароматические, гидроароматические и насыщенные углеводороды; дифференциация соединений, имеющих общую брутто-формулу; высокая достоверность информации, обусловленная способом ее получения (сравнение данных независимых инструментальных методов).

Все изученные образцы охвачены генетической связью, поскольку являются компонентами одного технологического процесса, условно представленного на рис. 3.7.

Образцы 30, 31, 32 в верхнем ряду схемы являются по отношению к образцу 1 альтернативными сырьевыми источниками процесса; их исследование проводилось по этой же схеме. В табл. 3.25 приведены сведения о температурах кипения каждого образца и выходе соответствующей фракции в пересчете на исходное сырье — бурое масло Волгоградского НПЗ.

В табл. 3.26 охарактеризованы образцы, относящиеся к каталитическим стадиям процесса и фракциям полученного гидрогенизата.

В соответствии со схемой (см. рис. 3.7) образцы, являющиеся исходным сырьем (1, 30–32), первоначально анализировались методом хромато-масс-спектрометрии с селективным ионным детектированием по $m/z = 71$, и отсутствие пиков на масс-фрагментограмме

Таблица 3.25. Характеристики ароматических объектов

№ образца	Наименование	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
1	Бурое масло, Волгоград, серия 3	>104	100
	Фракции бурого масла		
2		104–152	0,5
3		152–180	0,7
4		180–190	0,8
5		190–200	0,8
6		200–210	0,6
7		210–218	3,5
8		218–230	16,2
9		230–239	5,3
10		239–240	1,1
11		235–238	2,2
12		238–240	6,9
13		240–245	6,2
14		245–250	5,8
15		250–260	4,1
16		260–270	10,9
17		270–280	4,6
18		280–290	3,0
19		290–300	5,1
20		300–310	1,3
21		310–319	2,4
22		319–320	0,9
23		>320	14,8
24	Дистиллят К-2	<230	30,0
25	Дистиллят К-2 (жидкая часть)		10,0
26	Дистиллят К-2 (твердая часть)		20,0
27	Кубовый остаток К-2	>230	70,0
28	Дистиллят К-3	230–360	50,0
29	Кубовый остаток К-3	>360	20,0

установило отсутствие алкановых углеводородов в анализируемых объектах. Групповой состав образцов 1–28 и 30–32 был определен методом низковольтной масс-спектрометрии. Полученные результаты представлены в табл. 3.27.

В условиях масс-спектрометрического эксперимента при ионизации электронным ударом ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 5 \cdot 10^{-6}$ торр) анализируется лишь та часть образца, которая переходит в газообразное состояние, т. е. нормирование группового состава производится без учета нелетучего остатка.

Из табл. 3.28 следует, что для образцов 1–29 существуют довольно широкие диапазоны вариации каждого параметра: f_a меняется

Таблица 3.26. Характеристики продуктов гидроочистки и гидрогенизирования

№ образца	Наименование	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Плотность, г/см^3
33	ГО I степени	200–348		0,993
34	ГО II степени	174–356		0,997
35	Гидрогенизат	—	100	—
	Узкие фракции			
36		170	2,9	0,823
37		195	5,8	0,851
38		202	6,2	0,859
39		205	6,4	0,865
40		210	5,4	0,864
41		215	5,3	0,861
42		222	5,2	0,870
43		230	4,2	0,880
44		240	5,0	0,884
45		248	5,7	0,885
46		252	5,2	0,891
47		257	4,5	0,894
48		260	3,8	0,900
49		270	3,5	0,915
50		280	4,8	0,914
51		290	5,5	0,918
52		>300	8,0	—
	Широкие фракции			
53		120–202		0,832
54		108–181		0,891
55		199–229		0,869
56		155–222		0,854
57		245–318		0,904
58		218–318		0,894
59		196–225		0,866
60		257–318		0,923
61		255–318		0,916

от 0,74 (образец 5) до 0,95 (образец 29), причем содержание фрагментов $\text{CH}_{\text{ар}}$ меняется от 43% (образец 18) до 69,4% (образец 29). Содержание CH_3 -групп варьируется от 13,7% (образец 18) до 2,8% (образец 8). Следовательно, все образцы высокоароматизированы и имеют короткие алкильные заместители (содержание фрагментов CH_2 , как правило, меньше содержания CH_3 , что с учетом принадлежности групп CH и CH_2 нафтеновым циклам или фрагментам свидетельствует о преимущественном присутствии метильных заместителей). Содержание отдельных типов углеродных атомов меняется от фракции к фракции сырья (образцы 2–29) достаточно

Таблица 3.27. Групповой состав ароматических объектов

№ образца	Содержание углеводородов C_nH_{2n} , % (отн.)										
	$z = 0$	$z = 4$	$z = 6$	$z = 8$	$z = 10$	$z = 12$	$z = 14$	$z = 16$	$z = 18$	$z = 20$	$z = 22$
1	—	—	9,5	5,0	6,3	55,2	11,0	4,6	6,9	1,0	0,4
2	2,2	—	84,0	9,3	4,2	0,3	—	—	—	—	—
3	8,6	—	50,6	20,8	19,6	0,3	—	—	—	—	—
4	3,3	6,4	32,5	22,7	33,8	1,2	0,1	—	—	—	—
5	1,7	8,4	24,6	26,6	34,8	3,6	0,2	—	—	—	—
6	—	8,0	23,7	23,2	24,5	20,3	0,4	—	—	—	—
7	—	4,3	9,3	10,8	14,3	60,8	0,5	—	—	—	—
8	—	1,6	6,8	4,9	5,4	81,1	0,3	—	—	—	—
9	—	—	11,2	3,7	3,5	80,8	0,7	—	—	—	—
10	—	—	11,9	2,4	2,6	82,5	0,6	—	—	—	—
11	—	—	10,7	2,5	2,9	83,5	0,4	—	—	—	—
12	—	—	13,7	1,8	1,8	82,4	0,3	—	—	—	—
13	—	—	13,5	1,3	1,6	81,7	1,9	—	—	—	—
14	—	—	18,4	1,5	1,9	70,5	7,6	—	—	—	—
15	—	—	22,3	1,4	2,2	62,9	11,1	—	—	—	—
16	—	—	21,1	1,3	2,3	64,7	10,1	0,1	0,2	0,1	0,1
17	—	—	20,9	1,7	2,0	47,5	26,8	0,1	0,7	0,1	0,2
18	—	—	19,0	2,4	2,8	50,7	20,7	3,6	0,5	0,1	0,1
19	—	—	10,2	2,5	1,2	32,2	34,6	18,3	0,4	0,4	0,1
20	—	—	5,4	1,0	2,4	22,4	40,4	26,2	1,0	0,9	0,3
21	—	—	1,8	0,9	3,0	15,9	35,9	33,7	7,9	0,7	0,2
22	—	—	0,4	0,6	1,1	15,5	32,1	25,7	23,4	0,8	0,4
23	—	—	—	0,4	0,9	20,2	7,3	9,3	56,2	3,8	1,9
24	—	—	10,2	10,2	11,9	67,0	0,5	0,1	0,1	—	—
25	—	—	18,7	17,6	19,4	43,4	0,7	0,1	0,1	—	—
26	—	—	5,2	5,2	6,8	82,4	0,3	0,1	—	—	—
27	—	—	10,0	1,0	1,6	47,5	20,9	6,0	11,8	0,7	0,5
28	—	—	11,4	1,3	1,8	51,8	22,2	6,4	4,2	0,9	—
31	—	—	2,4	7,5	23,2	52,8	8,1	3,7	1,9	0,2	—
32	—	—	10,1	9,8	15,7	52,3	7,4	2,3	2,2	0,2	0,1

плавно, что предполагает значительное число разнообразных, в том числе изомерных, компонентов в каждой из них. Характер этих компонентов выявлен путем совокупного рассмотрения данных по структурно-групповому составу из МС (см. табл. 3.27) и спектров ЯМР ^{13}C (см. табл. 3.28). Так, для образца 15 в ароматической области спектра ЯМР ^{13}C доминируют 4 сигнала (141,13, 128,68, 127,13 и 127,02 м.д.), соответствующие бифенилу. Его монометилзамещенные соответствуют сигналам в области 140–141,5 м.д.

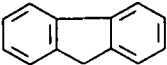
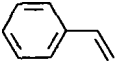
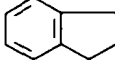
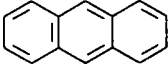
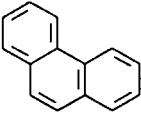
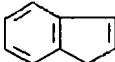
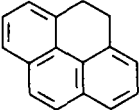
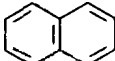
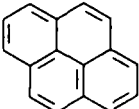
Таблица 3.28. Ароматичность (f_a) и фрагментный состав (содержание фрагментов, %) ароматических объектов из спектров ЯМР ^{13}C

№ образца	f_a	$\text{C}_{\text{ар}}$	$\text{CH}_{\text{ар}}$	CH	CH_2	CH_3
1	0,86	29,0	56,9	0,7	5,0	8,2
2	0,86	36,2	49,3	—	2,3	12,2
3	0,76	24,6	51,2	2,5	8,3	13,3
4	0,76	25,2	50,6	3,1	10,6	10,5
5	0,74	24,6	48,9	3,5	10,9	12,0
6	0,75	29,0	45,6	2,8	11,3	11,2
7	0,86	23,2	62,3	2,4	7,8	4,3
8	0,92	24,6	67,7	1,1	3,8	2,8
9	0,93	30,8	62,4	—	—	6,8
10	0,89	28,1	61,3	—	2,4	8,2
11	0,93	26,8	66,0	—	—	7,1
12	0,91	30,3	60,4	—	—	9,3
13	0,89	39,9	49,1	0,4	1,7	8,9
14	0,87	29,0	57,6	1,7	2,8	8,9
15	0,84	23,2	60,4	0,5	5,6	10,3
16	0,80	29,8	50,6	1,7	4,3	13,6
17	0,78	30,9	47,4	1,6	7,9	12,1
18	0,76	33,1	43,0	1,4	9,5	13,7
19	0,78	31,7	46,0	2,5	9,9	9,8
20	0,76	32,6	43,7	3,0	11,2	9,5
21	0,79	33,9	45,3	0,8	10,2	9,9
22	0,86	33,3	52,7	1,0	6,8	6,2
23	0,89	33,6	55,1	2,2	4,1	4,9
24	0,88	29,3	58,7	2,1	5,0	4,9
25	0,80	23,8	56,2	2,6	7,4	10,0
26	0,92	32,0	60,0	1,2	3,8	3,0
27	0,86	30,9	55,1	3,1	6,1	4,8
28	0,87	33,0	53,7	0,0	4,9	8,3
29	0,95	25,6	69,4	0,3	1,6	3,1
30	0,80	29,0	54,1	5,0	9,4	5,3
31	0,78	35,0	43,0	7,0	7,4	7,6
32	0,80	28,0	52,0	6,0	7,0	7,0

Кроме того, наличие узких углеродных сигналов со значениями ХС 19,16 м.д. (α -метилнафталин) и 21,55 м.д. (β -метилнафталин) свидетельствует о том, что другой представительной группой соединений в этой фракции исходного бурого масла являются замещенные нафталина. Молекулярно-массовое распределение позволяет утверждать, что это замещенные нафталина, содержащие 2 или 3 метильных заместителя. Наиболее представительные классы соединений в образцах 1–32 приведены в табл. 3.29.

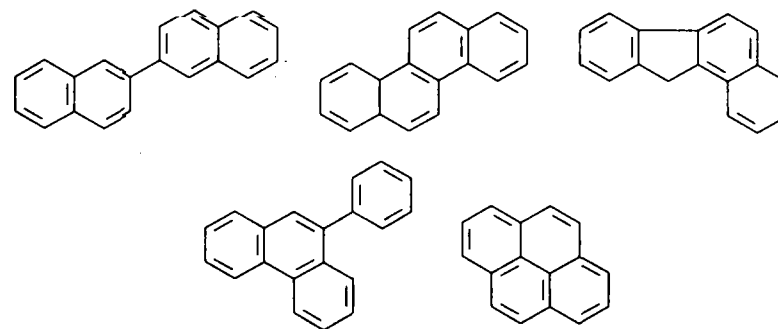
Таким образом, совокупность результатов из спектров ЯМР и МС позволяет охарактеризовать исходное сырье и его фракции (образцы 2–23) не только групповым и фрагментным, но и компонентным составом. Следует обратить внимание на высокую достоверность данных по фрагментному составу, полученных из спектров ЯМР ^{13}C . Проверка проводилась следующим образом. Поскольку материальный баланс при делении сырья на фракции (образцы 2–32) известен (табл. 3.25), потери также известны, можно по фракциям сконструировать данные фрагментного состава сырья и сравнить результаты расчета с результатами эксперимента. Расхождение для всех рассчитанных таким образом характеристик фрагментного состава с экспериментальными для образцов 1, 30–32 не превышало 0,5%.

Таблица 3.29. Типы родоначальников гомологических рядов углеводородов, составляющих доминирующую часть ароматических объектов

Брутто-формула	Углеродный скелет	Брутто-формула	Углеродный скелет
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$		$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$	
$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$	 	$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$	 
$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$		$\text{C}_n\text{H}_{2n-20}$	
$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$		$\text{C}_n\text{H}_{2n-22}$	

Как следует из параметров спектров образцов 24–26, фракция $< 230^\circ\text{C}$ (образец 24) содержит преимущественно алкилбензолы, стиролы, инданы, индены, нафталин и его монометилзамещенные. Последние при кристаллизации попадают в твердую часть дистиллята (образец 26), хотя сам нафталин присутствует в значительной степени в жидкой части (образец 25).

Соответственно, кубовый остаток К-2 (образец 27) обогащен остальными классами соединений (см. табл. 3.29), а также полиметилзамещенными нафталина. Вакуумная дистилляция отделяет необходимую для дальнейшей каталитической переработки фракцию $230\text{--}360^\circ\text{C}$ (образец 28), групповой и фрагментный состав которой также приведен в таблицах. Кубовый остаток К-3 (образец 29) содержит высокоароматизированные структуры, в которых, по данным ЯМР (см. табл. 3.28), на 1 алифатический атом углерода в среднем приходится 19 ароматических углеродных атомов, т.е. в основном это тетрациклические ароматические соединения, содержащие одну метильную группу, типа



а также пентациклические. Более детальный анализ этого образца методом МС затруднен присутствием соединений, не переходящих в условиях регистрации спектра в газовую фазу. Сравнение фрагментного и группового состава бурого масла пиролиза Волгоградского НПЗ (образец 1) с аналогичными данными других видов сырья (образцы 30–32) показало, что наиболее близкими к образцу 1 являются образцы 30 и 32. Правомочность такого заключения доказана анализом отдельных фракций образцов 30 и 32, в первую очередь фракции $230\text{--}360^\circ\text{C}$, идущей на каталитические стадии процесса. Спектры ЯМР ^{13}C образцов 33 и 34, соответствующих продуктам I и II ступеней гидроочистки, характеризуются последовательным понижением их ароматичности ($f_a = 0,72$ и $0,66$ соответственно) относительно дистиллята К-3 (образец 28, $f_a = 0,86$). Это свидетельствует о том, что наряду с удалением сероорганических соединений (содержание последних в образце 28 оценено в

3–5%) происходит частичное гидрирование ароматических соединений. В данных МС это проявляется в заметном увеличении содержания (в 10 и 20 раз на первой и второй ступенях соответственно) замещенных тетралина, образующихся из соответствующих замещенных нафталина, содержание которых логично уменьшается вдвое. Гидрирование бифенилов, аценафенов, флуоренов, фенантронов приводит к появлению новых классов гидроароматических углеводородов. Групповой состав дистиллята К-3 и продуктов его гидроочистки представлен в табл. 3.30.

Образец 34 содержит химические соединения, приведенные в табл. 3.31, и различные их метилпроизводные с числом метильных групп от 1 до 4. Представление структур в отдельных частях этой таблицы дано в порядке их приоритетности для каждой brutto-формулы. Что касается алкилбензолов, то среднее число атомов углерода заместителей при гидроочистке уменьшается в них от 6 до 4. Фрагментный состав целевого продукта (образец 35), его узких (образцы 36–52) и широких (образцы 53–61) фракций даны в табл. 3.32. Ввиду малой ароматичности этих образцов отдельное определение $\text{CH}_{\text{ар}}$ и $\text{C}_{\text{ар}}$ затруднительно. Групповой состав и молекулярно-массовое распределение для образцов 36–52 представлены в табл. 3.33. На основе этих данных частично установлен компонентный состав. В табл. 3.34 приведены структуры наиболее представительных компонентов (указаны родоначальники рядов). Последовательность их расположения в каждой строке таблицы соответствует содержанию этих классов соединений в целевом продукте. Так, для $\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-4}$ содержание гидрированных аналогов флуорена выше, чем пергидроаценафена, а пергидрофенантрена больше, чем пергидроантрацена (в 3–5 раз). Трудность точного количественного определения отдельных компонентов обусловлена их громадным изомерным многообразием даже в узких фракциях. Совокупность результатов исследования фрагментного и группового составов объектов обеспечивает достаточно надежную информацию о компонентном составе углеводородных смесей, что позволяет рекомендовать разработанный методологический подход для мониторинга разнообразных технологических процессов нефтепереработки как при разработке новых технологий, так и при их дальнейшей оптимизации.

Таблица 3.30. Групповой состав дистиллята К-3 и продуктов его гидроочистки

№ образца	Содержание углеводородов $\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-2}$, % (отн.)							
	z = 6	z = 8	z = 10	z = 12	z = 14	z = 16	z = 18	z = 20
28	11,4	1,3	1,8	51,8	22,2	6,4	4,2	0,9
33	12,4	32,2	3,13	43,7	6,8	1,4	0,5	—
34	11,1	44,9	6,4	26,9	9,5	1,1	0,1	—

Таблица 3.31. Типы доминирующих структур циклических углеводородов, составляющих продукты гидроочистки

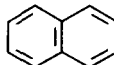
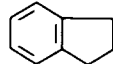
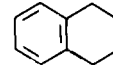
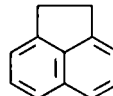
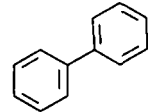
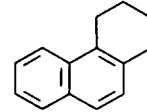
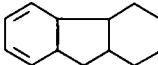
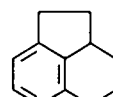
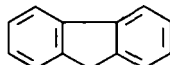
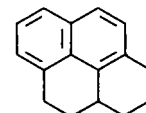
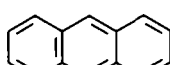
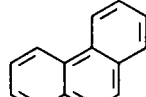
Брутто-формула	Углеродный скелет	Брутто-формула	Углеродный скелет
$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-6}$		$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-12}$	
$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-8}$	 	$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-14}$	  
$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-10}$	 	$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-16}$	 
		$\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-18}$	 

Таблица 3.32. Фрагментный состав целевого продукта, его узких и широких фракций

№ образца	$\text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{ар}}$, %	$\text{CH}_3 + \text{CH}_1$, %	CH_2 , %	№ образца	$\text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{ар}}$, %	$\text{CH}_3 + \text{CH}_1$, %	CH_2 , %
35	0,03	39,3	57,7	49	0,05	34,4	60,6
36	0,04	40,2	55,8	50	0,04	34,9	61,1
37	0,03	36,2	60,8	51	0,04	38,0	58,0
38	0,01	40,5	58,5	52	0,10	34,6	55,4
39	0,01	38,6	60,4	53	0,05	37,7	57,3
40	0,01	45,4	53,6	54	0,03	42,5	54,5
41	0,03	45,8	51,2	55	0,01	42,9	56,1
42	0,02	44,1	53,9	56	0,03	40,2	56,8
43	0,03	42,1	54,9	57	0,03	42,0	55,0
44	0,02	39,6	58,4	58	0,03	43,4	53,6
45	0,04	38,3	57,7	59	0,02	40,3	57,7
46	0,04	37,8	58,2	60	0,05	38,5	56,5
47	0,06	39,8	54,2	61	0,05	36,6	58,4
48	0,03	40,2	56,8				

Таблица 3.33. Групповой состав продуктов гидрирования

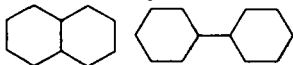
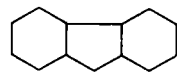
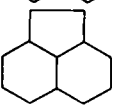
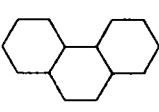
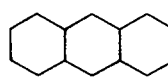
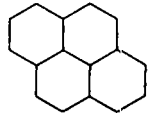
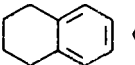
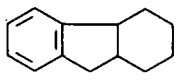
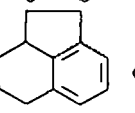
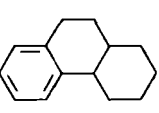
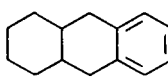
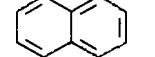
№ образца	Содержание углеводородов C_nH_{2n-z} , % (отн.)									
	алициклические				ароматические	гидроароматические				
	$z = 0$	$z = 2$	$z = 4$	$z = 6$	$z = 6$	$z = 12$	$z = 8$	$z = 10$	$z = 12$	
35	2,2	54,5	33,2	2,8	2,0	0,2	2,4	2,5	0,1	
36	36,8	54,4	—	—	8,7	—	0,1	—	—	
37	10,6	86,2	—	—	2,9	—	0,2	—	—	
38	3,0	95,5	—	—	0,7	—	0,7	—	—	
39	2,0	95,6	0,1	—	0,9	—	1,4	—	—	
40	1,7	94,8	0,6	—	1,0	—	1,9	—	—	
41	—	97,1	0,6	—	0,7	—	1,5	—	—	
42	—	86,6	9,3	—	0,9	—	3,2	—	—	
43	—	79,1	15,0	—	0,7	—	5,2	—	—	
44	—	70,7	20,9	—	1,0	0,4	6,7	0,4	—	
45	—	63,0	28,5	—	1,2	0,1	4,9	2,3	—	
46	—	49,7	37,5	—	1,2	0,1	4,9	2,3	—	
47	—	39,0	42,5	—	0,5	1,8	7,7	8,5	—	
48	—	27,4	56,4	—	0,8	1,1	6,2	8,2	—	
49	—	10,5	82,7	0,1	0,4	—	2,4	3,8	0,1	
50	—	8,4	84,2	0,2	0,6	—	1,2	5,1	0,2	
51	—	7,3	80,5	0,7	1,9	—	1,0	8,5	0,1	
52	—	4,2	45,5	34,6	2,4	—	2,2	10,2	1,0	

Информация, представленная выше, была использована при проектировании промышленной установки (расчет ректификационных колонн, реакторов гидростабилизации, гидроочистки и гидрирования) для Волгоградского НПЗ. Кроме того, детальные сведения о составе побочных продуктов позволяют более эффективно вести поиск сферы их рационального использования.

Разработка комплексного подхода к анализу углеводородных объектов и переход с низкого уровня детализации спектральной структурной информации (фрагментный состав) на более высокий (укрупненные структурные фрагменты) помогли создать целостную систему представлений о химическом составе тяжелых нефтяных остатков, обуславливающих генетическое родство масел, смол, асфальтенов, и выявить структурно-групповые признаки, которыми определяется различие химического строения этих компонентов нефти.

Основу генетической взаимосвязи основных компонентов тяжелых нефтяных остатков составляет единство принципа химического строения характеристических фрагментов, включающих преимущественно катаконденсированную нафеноароматическую систему в среднем из пяти циклов. Алифатическое окружение фрагментов в основном составляют метильные заместители. Принадлежность высокомолекулярных соединений нефти к маслам, смолам или асфальтенам определяется числом ароматических колец, а также со-

Таблица 3.34. Типы доминирующих структур циклических углеводородов, составляющих продукты гидрирования

Брутто-формула	Углеродный скелет			
Алициклические углеводороды				
C_nH_{2n}				
C_nH_{2n-2}				
C_nH_{2n-4}				
C_nH_{2n-8}				
Гидроароматические углеводороды				
C_nH_{2n-8}				
C_nH_{2n-10}				
Ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-6}				
C_nH_{2n-12}				

держанием и структурным положением гетерофункциональных групп [420, 421].

Таким образом, анализ ФС выявил высокую чувствительность метода ЯМРк молекулярному составу не феи, бензиновых, дизельных фракций, масел термодиффузионного разделения и базовых масел на всех этапах технологической линии получения. Разработаны основы классификации нефтей и нефтепродуктов. Установлена взаимосвязь температурно-вязкостных свойств с содержанием ароматических колец, соотношением углеводородов нафенового и изопарафинового рядов. Разработаны основы комплексного использования спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии для анализа сложных, многокомпонентных смесей с высокими температурами кипения на уровне фрагментного, структурно-группового и компонентного состава.

3.4. Особенности строения асфальтенов

Асфальтеновые вещества нефти – объект исследования, на котором замыкаются интересы исследователей пограничных областей наук. Будучи одним из продуктов эволюции соединений углерода, они могут служить показателем степени превращенности и возраста нефти. Значительное содержание металлов позволяет рассматривать их как каталитические яды процессов получения органического сырья. Особенностью асфальтенов в ряду высокомолекулярных компонентов нефти (масла, смолы, асфальтены, карбены и карбоиды) является сохранение аморфного состояния (характерно для масел и смол) с выраженными признаками кристаллического (свойственно карбенам и карбоидам). Относительно высокий парамагнетизм асфальтенов и их способность к агрегированию с образованием устойчивых надмолекулярных структур предопределяет методические особенности определения их структурных параметров. В спектроскопии ЯМР ^1H это обусловлено значительным уширением сигналов протонов, приводящим к зависимости распределения протонов по основным структурным группам от химической природы растворителя, температуры и концентрации асфальтенов в растворе [420–424]. Отсутствие анализа происхождения и учета этих явлений ставит под сомнение достоверность количественной структурной информации, получаемой методом спектроскопии ЯМР ^1H . Существует мнение о принципиальной невозможности применения этого метода для исследования таких сложных природных объектов, как нефтяные асфальтены [422]. Есть свои особенности и в получении их спектров ЯМР ^{13}C .

3.4.1. Спектры ЯМР ^1H

Рассмотрим причины искажения спектров ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов и пути их устранения для получения корректной количественной информации о распределении водорода в нефтяных асфальтенах по основным структурным группам. Общеизвестной проблемой спектроскопии ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов является искажение базовой линии получаемых спектров. Использование спектральной развертки (SW) в диапазоне от 3000 до 20000 Гц при резонансной частоте для ^1H 200 МГц (развертка спектра от 15 до 100 м.д. соответственно) показало, что значительные искажения базовой линии начинаются при SW < 10000 Гц, причем сигналы в таких условиях регистрации спектра не поддаются фазовой коррекции. На рис. 3.8 представлены спектры ЯМР ^1H асфальтенов и

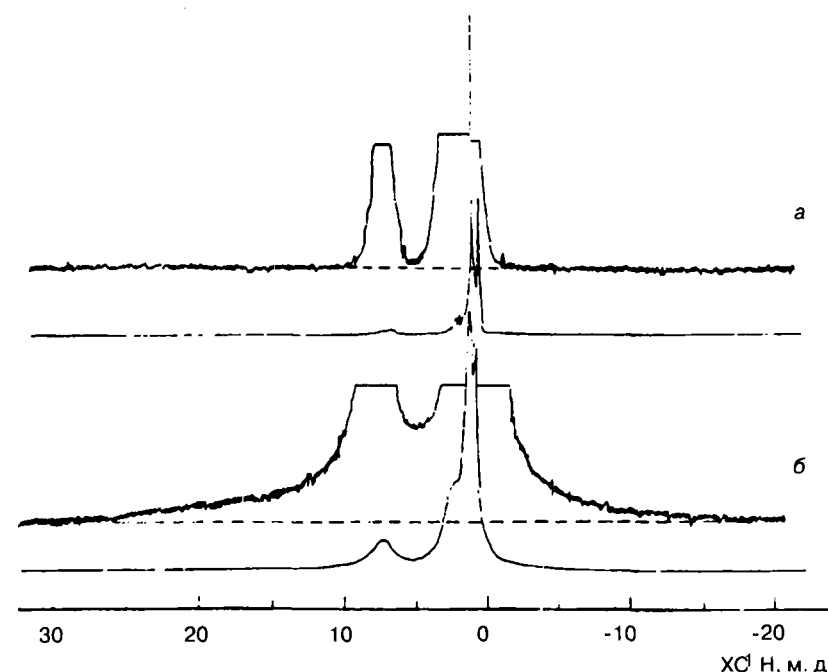


Рис. 3.8 Границы распределения спектральной плотности протонов в спектрах ЯМР ^1H мальтенов (а), асфальтенов (б) арланского гудрона. Растворитель CCl_4 , концентрация 7% (мас.), ширина развертки 50 м.д.

мальтенов арланского гудрона [растворитель CCl_4 , концентрация 7% (мас.)] при SW = 10000 Гц. Видно, что спектральная плотность сигналов протонов асфальтенов в отличие от мальтенов распространена в диапазоне $(+25) \div (-20)$ м.д. (99,5% общего сигнала). Искажения базовой линии спектров ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов обусловлены уширением сигналов протонов и последующим отращиванием их плеч, выходящих за границы выбранной SW.

Ширина линий в спектрах ЯМР ^1H определяется в основном двумя слагаемыми: $\Delta\nu \approx 1/\pi T_2 + \delta\nu$, где $\delta\nu$ – уширение, определяемое неоднородностью магнитного поля (в нашем случае не превышало 0,2 Гц). Наблюдаемые в реальных спектрах ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов широкие линии обусловлены, таким образом, малыми значениями T_2 – времени спин-спиновой релаксации протонов. Малое значение T_2 связано с делокализацией по системе свободной электронной плотности. Первичной и наиболее устойчивой надмолекулярной формой существования асфальтенов являются

слоисто-пачечные ассоциаты, ориентация и удерживание молекул в которых осуществляются преимущественно за счет π - π -взаимодействия полисопряженных ароматических систем соседних молекул [425].

Именно делокализация электронов по системе π -связей в слоисто-пачечных образованиях асфальтенов в наибольшей степени ответственна за уменьшение T_2 . Это подтверждается тем, что постепенное разрушение слоисто-пачечных ассоциатов асфальтенов в растворах при понижении их концентрации и увеличении растворяющей способности растворителя вызывает рост T_2 . Это проявляется в повышении спектральной плотности наиболее интенсивного сигнала H_β (табл. 3.35), свидетельствующем о снижении степени перекрытия сигналов протонов асфальтенов в основных диапазонах спектра.

В количественном отношении степень перекрытия сигналов в ароматической и алифатической областях спектров ЯМР ^1H асфальтенов можно оценить, сравнивая значения $H_{ар}^{эксп}$, получаемые непосредственно из спектров ЯМР ^1H , с величиной $H_{ар}^{расч}$, рассчитываемой по значениям $CH_{ар}$ (не зависящим от перекрытия ароматического и алифатического диапазонов в спектрах ЯМР ^1H) из спектров ЯМР ^{13}C по соотношению [423]

$$H_{ар}^{расч} = CH_{ар} / (H/C).$$

Наблюдаемое несоответствие (табл. 3.36) определяется тем, что часть асфальтенов находится в растворах в ассоциированном состоянии, и эта часть тем больше, чем меньше растворяющая спо-

Таблица 3.35. Влияние вида и концентрации растворителя на распределение водорода по основным структурным группам асфальтенов

Растворитель	Концентрация, % (мас.)	Нурлатские асфальтены				Арланские асфальтены ^{а)}				Западно-сибирские асфальтены			
		$H_{ар}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	$H_{ар}$	H_{β}	H_{γ}		$H_{ар}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
CCl_4	7,0	19	22	38	22	17	33	27		18	19	41	22
	1,0	17	23	39	21	16	35	25		18	19	42	21
	0,1	16	23	41	19	15	39	23		16	20	43	21
$CDCl_3$	1,0	15	23	42	20	13	42	22		16	20	43	21
CS_2	1,0	15	23	43	19	13	43	21		15	20	46	19
CS_2	0,1	14	23	44	19	12	45	20		14	19	49	18

^{а)} Для арланских асфальтенов H_{α} равно $23 \pm 0,2$.

собность растворителя, используемого в ЯМР ^1H экспериментах, и чем выше концентрация асфальтенов в растворе. Разрушение ассоциатов асфальтенов при использовании в качестве растворителя CS_2 и $CDCl_3$ при малых концентрациях асфальтенов приводит к уменьшению перекрытия ароматической и алифатической областей спектра ЯМР ^1H . Это обеспечивает наибольшее соответствие $H_{ар}^{эксп}$ и $H_{ар}^{расч}$ и свидетельствует о достоверности получаемых в этих условиях данных о распределении водорода по основным структурным группам с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Некоторое завышение $H_{ар}^{эксп}$ при этом связано с переоценкой $H_{ар}$ за счет того, что в ароматическом диапазоне спектра может находиться часть сигналов водорода гетероатомных фрагментов [426]. Об этом, в частности, свидетельствует зависимость ϵ – относительного завышения значений $H_{ар}^{эксп}$ над значениями $H_{ар}^{расч}$:

$$\epsilon = \frac{H_{ар}^{эксп} - H_{ар}^{расч}}{H_{ар}^{расч}} 100\%$$

от содержания гетероатомов в асфальтенах (см. табл. 3.36).

Представленные результаты приводят к выводу, что основной причиной уширения сигналов протонов в спектрах ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов следует считать их существование в исследуемых растворах в форме устойчивых слоисто-пачечных ассоциатов с общей системой π -сопряжения. Для непосредственного подтвержде-

Таблица 3.36. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), элементный состав, экспериментальные и расчетные значения параметра $H_{ар}$ асфальтенов и мальтенов

Образец	$N \cdot 10^{-18}$, ПМЦ/г	$(H/C)_{ат}$	$\Sigma Het^{a)}$, %	Спектры ЯМР ^{13}C		Спектры ЯМР ^1H $H_{ар}^{эксп}$, %		ϵ , %
				$CH_{ар}$, %	$H_{ар}^{расч}$, %	CCl_4 , 7% (мас.)	CS_2 , 0.1 % (мас.)	
Асфальтены:								
нурлатские	3,7	1,03	12,6	12,6	12,2	17,6	14,0	15
арланские	3,2	1,08	10,5	12,8	11,9	17,0	12,5	5
западно- сибирские	2,9	1,11	7,0	15,1	13,6	18,1	14,2	4
Мальтены								
арланскис	30 ^{б)}	1,60	<1,0	9,4	5,9	5,9	5,9	0

^{а)} Het – гетероатомы.

^{б)} Концентрация ПМЦ в растворе мальтенов при добавлении 0,1 М раствора $Cr(AsAc)_3$.

дения сделанного вывода проведена оценка влияния парамагнетизма на уширение сигналов протонов в спектрах ЯМР ^1H посредством увеличения содержания ПМЦ в мальтенах соответствующих гудронов до и выше уровня их содержания в асфальтенах.

Мальтены включают соединения, близкие по химической природе асфальтенам [420, 421], но с меньшим содержанием ПМЦ. Они не образуют в растворах устойчивых ассоциатов и, в соответствии с этим, не имеют существенных уширений сигналов протонов. При существующей в исследуемых нефтяных асфальтенах концентрации ПМЦ (см. табл. 3.36) один неспаренный электрон приходится в среднем на 100 слоисто-пачечных ассоциатов с массой порядка 2000 а.е.м. Соответственно, на оставшиеся диамагнитные молекулы возможно только контактное влияние парамагнитных соединений, т.е. правомерно моделирование данной ситуации в мальтенах введением в них парамагнитных соединений извне. Исходя из этого, в растворы мальтенов добавляли релаксant *трис*-ацетилацетонат хрома $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ в концентрации 0,1 М, обеспечивающей 10-кратное превышение содержания ПМЦ в растворе мальтенов по сравнению с асфальтенами. В результате наблюдалось сглаживание тонкой структуры спектров ЯМР ^1H мальтенов, но не приводящее тем не менее к заметному уширению спектральных линий.

В работе [422] отмечалось, что при разбавлении растворов асфальтенов концентрация ПМЦ в них возрастает. Поэтому, исходя из парамагнитной природы уширения сигналов протонов в спектрах ЯМР ^1H асфальтенов при снижении их концентрации следовало бы ожидать увеличения уширения сигналов протонов, т.е. эффекта, противоположного наблюдаемому экспериментально (см. табл. 3.35). Однако существование нефтяных асфальтенов в растворах в двух формах – молекулярной и надмолекулярной, приводит к наличию в них двух типов протонов, существенно различающихся временем спин-спиновой релаксации. Следовательно, путем разделения суммарного сигнала протонов на быстро- и медленно релаксирующие составляющие можно по соответствующим массовым содержаниям протонов определить соотношение надмолекулярной и молекулярной компонент асфальтенов. Уширение спектральных линий протонов надмолекулярных компонент может приводить в пределе к возникновению широкой линии, почти сливающейся с линией фона, и следствием этого может быть потеря части сигнала протонов надмолекулярного компонента.

Для проведения корректного количественного определения соотношения надмолекулярного и молекулярного компонент асфальтенов по соответствующему содержанию в них протонов необходима проверка равенства абсолютного массового содержания водорода, фиксируемого спектроскопией ЯМР ^1H , данным эле-

ментного анализа. Использование для этого внутреннего эталона, практикующегося для масляно-смолистых компонентов нефти, неприемлемо [427, 428]. Это связано с большой шириной сигналов протонов асфальтенов, что при совместном анализе асфальтенов и эталонных соединений ведет к взаимному наложению спектральных линий. Неучет этого факта приводит к труднооценимому завышению интегральной интенсивности сигнала эталона и, как следствие, к занижению массового содержания водорода в асфальтенах. Во избежание этого лучше выполнить отдельные определения интегральных интенсивностей сигналов протонов асфальтенов и эталонных соединений в равных условиях. Преимуществом такого подхода является, кроме того, возможность использования в качестве эталонов любых соединений, независимо от значений химических сдвигов протонов и их времен релаксации. В этом случае нормированные интегральные интенсивности сигналов протонов асфальтенов и выбранных эталонных соединений при учете одинакового количества растворителя будут определяться навесками образцов и массовым содержанием в них протонов. Ошибка взвешивания не превышает 0,5% (отн.), т.е. основную погрешность в определяемые значения массового содержания водорода в асфальтенах вносят измерения интегральных интенсивностей сигналов протонов асфальтенов и эталонных соединений. Эти измерения выполняли не менее пяти раз для каждого образца. Погрешность интегрирования для всех образцов не превышала 3% (отн.). В качестве эталонных соединений взяты ацетон, диоксан, дихлорэтан, изооктан, толуол, что позволило охватить практически весь диапазон изменений химических сдвигов протонов асфальтенов. В качестве растворителя использовали CCl_4 , концентрация асфальтенов в растворе составляла 7% мас.

Сравнение спектральных данных по массовому содержанию водорода с результатами элементного анализа для всех исследуемых асфальтенов показало, что в пределах доверительного интервала (доверительная вероятность 95%) в экспериментах ЯМР ^1H фиксируется весь водород, имеющийся в нефтяных асфальтенах (табл. 3.37), т.е. протоны всех соединений асфальтенов, независимо от формы су-

Таблица 3.37. Массовое содержание водорода в асфальтенах по данным спектроскопии ЯМР ^1H и элементного анализа

Асфальтены	Н, % (мас.)	
	спектроскопия ЯМР ^1H	элементный анализ
Нурлатские	$6,5 \pm 0,3$	6,8
Арланские	$7,3 \pm 0,3$	7,4
Западно-сибирские	$7,8 \pm 0,3$	7,8

существования последних в исследуемых растворах – молекулярной или надмолекулярной, дают сигналы ЯМР ^1H в соответствии с их массовым содержанием.

3.4.2. Определение содержания слоисто-пачечных ассоциатов

Характерной особенностью нефтяных асфальтенов, во многом определяющей основные направления и способы переработки остаточного нефтяного сырья, является их склонность к образованию устойчивых ассоциатов. Благодаря высокой устойчивости слоисто-пачечных ассоциатов в растворах формируется равновесное фазовое распределение асфальтенов в надмолекулярном и молекулярном состояниях [429]. Протоны в молекулярной и надмолекулярной составляющих асфальтенов имеют существенно разные значения времен релаксации T_2 , что позволяет оценить быстро релаксирующую (по механизму спин-спиновой взаимоделиствия) компоненту сигнала спектра ЯМР ^1H с помощью методики обработки сигнала спада намагниченности. Для измерения времени T_2 использовалась классическая двухимпульсная последовательность $(90^\circ - \tau - 180^\circ)_n$ Карра-Перселла. По характеру спада интегральных интенсивностей сигналов протонов I в зависимости от времени задержки τ определялось содержание каждой компоненты. Интенсивности соответствующих сигналов после импульса 90° приняты за 100 ед. По ним нормализованы все интегральные интенсивности сигналов протонов в импульсной последовательности Карра-Перселла. Для всех асфальтенов, независимо от растворителя и их концентрации, при $\tau \rightarrow 0$ применение последовательности $(90^\circ - \tau - 180^\circ)$ приводило к потере около 20% общей интегральной интенсивности сигналов (аппаратурные характеристики использованного оборудования). Значения интенсивностей сигналов в последовательности $(90^\circ - \tau - 180^\circ)$ при $\tau \rightarrow 0$ принимались нами как адекватные 100%-му содержанию протонов в веществе. Для всех исследуемых асфальтенов кривые $I = f(\tau)$ характеризуются наличием двух участков, существенно различающихся по крутизне спада интегральной интенсивности сигналов протонов с увеличением времени задержки τ . При этом точка перегиба находилась в диапазоне τ , где наблюдается исчезновение перекрывания ароматической и алифатической областей спектра ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов. Это отражает полную релаксацию быстрорелаксирующих протонов компонентов асфальтенов, упорядоченных в слоисто-пачечные ассоциаты. Для определения массового содержания слоисто-пачечных ассоциатов асфальтенов в растворе необходимо разложить общую кривую спада интегральной интенсивности сигналов протонов на две компоненты. Формализованный подход к решению данной задачи предус-

матривает аппроксимацию экспериментальных значений I суммой двух функций, отражающих соответственно быстро и медленно релаксирующие составляющие. Известно, что сигнал протонов, соответствующий короткому времени релаксации (порядка 10^{-6} с) описывается функцией типа $\exp(-\tau/T_2)$ [18]. Суммарный спад интегральной интенсивности сигналов протонов определяется соотношением

$$I = I_{01} \exp(-\tau/T_{21}) + I_{02} \exp(-\tau/T_{22}), \quad (3.28)$$

где I_{01} , I_{02} – начальные значения интегральных интенсивностей сигналов быстро и медленно релаксирующих протонов, отражающих соответственно массовое содержание протонов в надмолекулярной и молекулярной составляющих асфальтенов в растворе; T_{21} , T_{22} – время, за которое I_{01} и I_{02} соответственно уменьшаются в e раз.

Необходимо найти минимум функции

$$f(I_{01}, I_{02}, T_{21}, T_{22}) = \sum (y_i^{\text{расч}} - y_i^{\text{эксп}})^2, \quad (3.29)$$

где

$$y_i^{\text{расч}} = I_{01} \exp(-\tau/T_{21}) + I_{02} \exp(-\tau/T_{22}). \quad (3.30)$$

На переменные I_{01} , I_{02} , T_{21} , T_{22} накладывается единственное ограничение, которое вытекает из их физического смысла: они должны быть положительными. Задача заключается в поиске значений I_{01}^* , I_{02}^* , T_{21}^* , T_{22}^* , при которых выполняется следующее соотношение:

$$\min f(I_{01}, I_{02}, T_{21}, T_{22}) = f(I_{01}^*, I_{02}^*, T_{21}^*, T_{22}^*). \quad (3.31)$$

Это задача нелинейного программирования при линейных ограничениях на переменные типа неравенств $I_{01}, I_{02} \geq 0$ и $T_{21}, T_{22} > 0$ с целевой функцией решена методом деформируемого многогранника Недлера-Мида. Оптимизируемая функция имеет более одного экстремума. Поэтому при поиске глобального минимума в качестве начальных точек использовались значения I_{01} , I_{02} , T_{21} , T_{22} , получаемые предварительной графической обработкой экспериментальных кривых $I = f(\tau)$ методом касательных (рис. 3.9). Экспериментальные кривые $I = f(\tau)$ для асфальтенов различной химической природы [растворитель CCl_4 , концентрация 7% (мас.)] приведены на рис. 3.10. Соответствующие результаты расчета соотношения надмолекулярных и молекулярных компонентов асфальтенов (табл. 3.38) показывают, что устойчивость слоисто-пачечных ассоциатов асфальтенов в растворе CCl_4 зависит от содержания гетероатомов (Het) и углерода в ароматических структурах.

Очевидно, что именно наличие развитой ароматической системы, высокое содержание гетероатомов обеспечивают основные

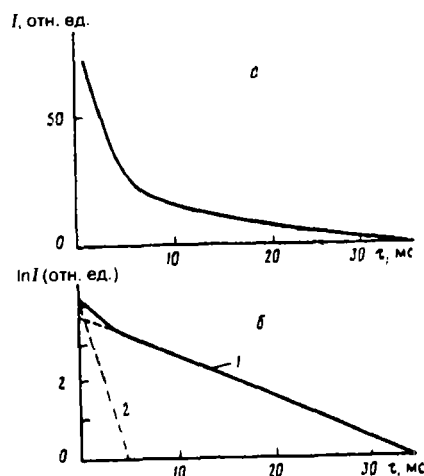


Рис. 3.9. Зависимость интегральной интенсивности I сигнала протонов нефтяных асфальтенов от времени задержки τ в последовательности ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) (а) и ее графическая обработка методом касательных (б). Прямая 1 определяется соотношением $\ln I_2 = \ln I_{02} - \tau/T_{22}$, при больших τ $I_2 = I$; прямая 2 — соотношением $\ln(I - I_2) = \ln I_{01} - \tau/T_{21}$

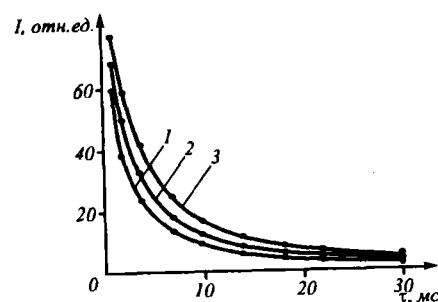


Рис. 3.10. Спад интегральной интенсивности I сигнала протонов асфальтенов нефтей [растворитель CCl_4 , концентрация 7% (мас.)]:

1 — нурлатской; 2 — арланской; 3 — западно-сибирской

типы связывания молекул в слоисто-пачечные ассоциаты: π - π и донорно-акцепторное взаимодействие. Увеличение скорости релаксации протонов в пачечных образованиях (уменьшение T_{21}) с возрастанием содержания гетероатомов и углерода в ароматических структурах может быть объяснено увеличением компактности упаковки молекул в слоисто-пачечные образования. Влияние на устойчивость слоисто-пачечных ассоциатов природы растворителя и концентрации асфальтенов в растворе было исследовано на примере асфальтенов арланской нефти [430].

Характер зависимостей $I = f(\tau)$ (рис. 3.11) и результаты их обработки (табл. 3.39) свидетельствуют о постепенном разрушении слоисто-пачечных ассоциатов асфальтенов по мере увеличения растворяющей способности растворителя в ряду

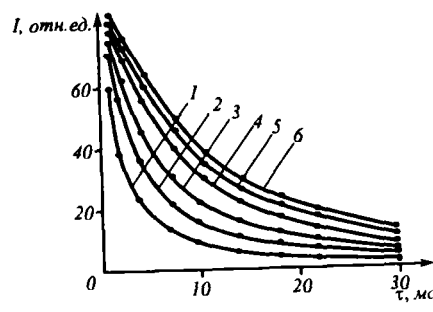


Рис. 3.11. Влияние растворителя и концентрации раствора на спад интенсивности сигнала асфальтенов арланской нефти:

1 — CCl_4 , 7% (мас.); 2 — CCl_4 , 0,5% (мас.); 3 — CDCl_3 , 7% (мас.); 4 — CS_2 , 7% (мас.); 5 — CDCl_3 , 0,5% (мас.); 6 — CS_2 , 0,5% (мас.)

$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CDCl}_3 \rightarrow \text{CS}_2$ и уменьшения концентрации асфальтенов в растворе. Это отражает наличие динамического равновесия надмолекулярных и молекулярных компонентов асфальтенов в растворах и возможность его регулирования путем изменения внешних условий. Погрешность определения содержания надмолекулярного компонента асфальтенов, обусловленная главным образом точностью измерения интегральных интенсивностей сигналов протонов методом спектроскопии ЯМР ^1H и погрешностью расчетного разделения экспериментальных кривых $I = f(\tau)$ на составляющие, не превышает 10% (отн.). Кроме того, возможно появление систематической погрешности, связанной с химической однородностью асфальтенов, в частности со степенью расхождения массового содержания водорода в асфальтенах, склонных и не склонных к формированию устойчивых слоисто-пачечных ассоциатов.

Для установления возможных пределов вносимой таким образом погрешности все исследуемые асфальтены (осаждаемые гексаном) были последовательно фракционированы методом ступенчатой экстракции n -октаном и циклогексаном в аппаратах Сокслета. В результате были выделены концентраты соединений асфальтенов, склонные к образованию в растворах устойчивых слоисто-пачечных ассоциатов и преимущественно диссоциирующие в растворах

Таблица 3.38. Соотношение надмолекулярных и молекулярных компонентов асфальтенов в растворе CCl_4 концентрацией 7% (мас.)

Асфальтены нефтей	$(\text{H/C})_{\text{ат}}$	$\text{C}_{\text{ар}}, \%$ (мас.)	$\Sigma \text{Het}, \%$ (мас.)	$I_{01}, \%$ (мас.)	$T_{21}, \text{мс}$	$I_{02}, \%$ (мас.)	$T_{22}, \text{мс}$	$\delta^{2\text{a}}$
Нурлатской	1,03	56	12,6	65	1,49	35	7,24	0,14
Арланской	1,08	50	10,5	62	1,52	38	7,86	0,07
Западно-сибирской	1,11	49	7,0	53	2,27	47	8,00	0,20

^{a)} СКО коэффициентов

Таблица 3.39. Соотношение компонентов асфальтенов арланской нефти в различных растворителях

Растворитель	Концентрация раствора	$I_{01}, \%$ (мас.)	$T_{21}, \text{мс}$	$I_{02}, \%$ (мас.)	$T_{22}, \text{мс}$	$\delta^{2\text{(a)}}$
CCl_4	7	62	1,52	38	7,86	0,07
	0,5	43	1,57	57	8,71	0,18
CDCl_3	7	16	1,58	84	8,96	0,19
	0,5	6	1,59	94	10,72	0,25
CS_2	7	7	1,58	93	9,14	0,12
	0,5	4	1,60	96	11,52	0,34

^{a)} СКО коэффициентов

до молекулярного уровня. В качестве критериев экстракционного разделения использовались содержание надмолекулярного компонента во фракциях [растворитель CCl_4 , концентрация 7% (мас.)] и эффективные значения их среднечисловых молекулярных масс ($\text{MM}_{\text{эф}}$), определяемых криоскопическим методом в нафталине (табл. 3.40).

Значения $\text{MM}_{\text{эф}}$ брались на плато концентрационной зависимости $\text{MM}_{\text{эф}}$ в диапазоне концентраций 3–10% (мас.). Поэтому они отражали равновесное состояние надмолекулярной и молекулярной компонент в растворе нафталина. Результаты элементного анализа полученных фракций, представленные в табл. 3.40, свидетельствуют о незначительном [не более 10% (отн.)] отклонении массового содержания водорода в соединениях асфальтенов, склонных и не склонных к образованию устойчивых ассоциатов.

Таким образом, интегральные интенсивности сигналов протонов надмолекулярной и молекулярной компонент асфальтенов с достаточной степенью достоверности отражают их реальное массовое соотношение.

Таблица 3.40. Массовое содержание водорода во фракциях нефтяных асфальтенов, отличающихся способностью к образованию устойчивых слоисто-пачечных ассоциатов

Асфальтены нефтей и их фракции	Выход, % (мас.)	I_{01} , % (мас.)	$\text{MM}_{\text{эф}}$	H, % (мас.)
Нурлатской:				
A_0	100	65	2150	6,9
A_1	13,3	28	1300	7,5
A_2	19,0	44	1350	7,2
A_3	67,7	76	2300	6,7
Арланской:				
A_0	100	62	2300	7,4
A_1	22	13	1350	7,9
A_2	18	36	1400	7,5
A_3	60	72	2400	7,2
Западно-сибирской:				
A_0	100	53	2800	7,8
A_1	12,3	11	1700	8,0
A_2	68,9	38	2700	7,7
A_3	18,8	64	2500	7,2

Примечание: A_0 – асфальтены, нерастворимые в *n*-гексане; A_1 – асфальтены, нерастворимые в *n*-гексане, растворимые в *n*-октане; A_2 – асфальтены, нерастворимые в *n*-октане, растворимые в циклогексане; A_3 – асфальтены, нерастворимые в циклогексане.

3.4.3. Сравнительный анализ асфальтенов различного происхождения

Регистрация спектров ЯМР ^1H при большой ширине спектральной развертки позволила обнаружить, что сигналы ароматических и алифатических протонов перекрываются за счет парамагнитного уширения линий. Увеличение концентраций асфальтенов в растворителях CDCl_3 и CCl_4 приводит к увеличению перекрывания сигналов алифатического и ароматического диапазонов спектра, а следовательно, к возрастанию неопределенности измерения структурных параметров. Рассмотрим закономерности изменения структурных параметров, полученных из спектров ЯМР ^1H , в асфальтенах, выделенных: из продуктов гидрогенизации канско-ачинского угля (1); из продуктов термического растворения этого угля (2); из западно-сибирской нефти (3). Различие в источнике асфальтенов, имеющем разную степень парамагнетизма, должно отразиться как в количественных соотношениях структурных параметров, характеризующих фрагментный состав, так и в соотношении надмолекулярных и молекулярных компонентов асфальтенов в зависимости от концентрации растворителя. Обнаружено, что для асфальтенов (2) наблюдается понижение измеренной величины $N_{\text{ар}}$ с ростом концентрации асфальтена, тогда как для асфальтенов (1) нет четко выраженной зависимости (рис. 3.12).

Степень перекрывания сигналов ароматического и алифатического диапазонов спектра определяли по соотношению

$$\Delta = \frac{Y}{X + Y} 100\%,$$

где X – максимальная высота сигнала ароматических протонов, а Y – ордината базовой линии, измеренной в середине спектра (5 м.д.).

Можно отметить увеличение значений Δ для образца (3) в 1,7 раза при увеличении концентрации от 0,75 до 6%. Применение в качестве растворителя асфальтенов сероуглерода, как и следовало ожидать, приводит к существенному уменьшению перекрывания.

Вариация величины временного интервала между 90°-

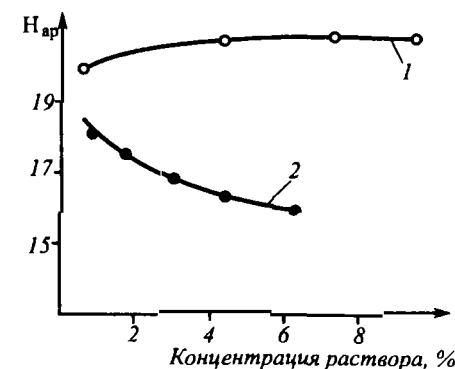


Рис. 3.12. Зависимость доли ароматических протонов от концентрации (%) раствора в CCl_4 асфальтенов, выделенных из гидрогенизата канско-ачинского угля (1) и из западно-сибирской нефти (2)

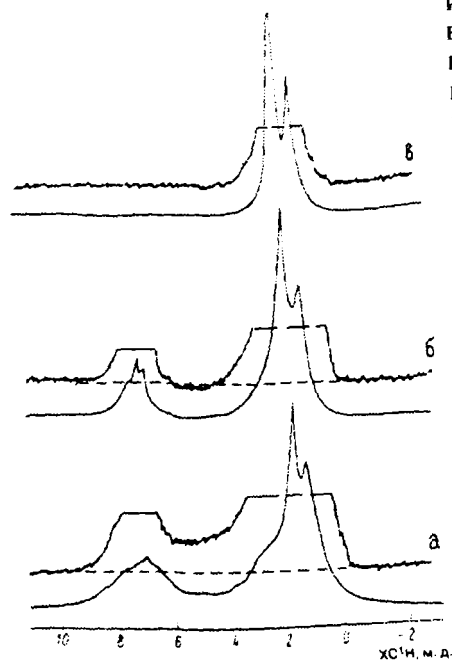


Рис. 3.13. Спектры ЯМР ^1H асфальтенов в условиях импульсного эксперимента спинового эха:

а — без применения импульсной последовательности; б — при $\tau = 0,016$ мс, а — при $\tau = 0,024$ мс

и 180° -м импульсом ведет к первоначальному спаду намагниченности быстро релаксирующих протонов, т.е. протонов вблизи парамагнитных центров, затем спаду намагниченности медленно релаксирующих протонов. Это проявляется в исчезновении перекрывания сигналов протонов ароматического и алифатического диапазонов спектра (рис. 3.13) с последующим сильным уменьшением интенсивности сигналов ароматических протонов и частично — протонов в α -положении к ароматическому кольцу (быстро релаксирующие протоны). Наблюдаемое явление — свидетельство того, что частицы, обуславливающие парамагнетизм асфальтенов, сосредоточены в ароматических фрагментах молекул. Регистрируя спектры ЯМР ^1H легкокипящих фракций с добавкой парамагнитного релаксанта — ацетилацетоната хрома, можно получить вид спектра, по параметрам аналогичный представленным выше.

Соответствующие протоны асфальтенов в растворе ГМФА- D_{18} представляют собой уширенные сигналы с максимумом спектраль-

Таблица 3.41. Элементный состав, экспериментальные и расчетные значения параметров асфальтенов

Асфальтены	C	H	O, N, S	$\text{H}_{\text{ар}}$ CDCl_3	$\text{H}_{\text{ар}}$ ГМФА	$\text{H}_{\text{ар}}^{\text{расч}}$	f_σ	$\text{CH}_{\text{ар}}$
1	76,8	7,1	16,1	0,211	0,141	0,170	0,535	0,187
2	87,2	6,4	6,4	0,246	0,220	0,220	0,692	0,251
3	85,5	7,6	6,9	0,168	0,168	0,104	0,461	0,111

ной плотности в области 10,5 м.д. Это позволяет предположить, что в основном для асфальтенов за них ответственны конденсированные ароматические структуры (значения химических сдвигов гидроксильных протонов α - и β -нафтолов в растворе ГМФА- D_{18} — 11,25 и 10,75 м.д. соответственно), а также структуры, в которых имеется один заместитель в *орто*-положении к NH- или OH-группе (химические сдвиги ^1H — 9,3–10,7 м.д.). Используем в качестве истинных значений содержания $\text{H}_{\text{ар}}^{\text{расч}}$ значения, определяемые из соотношения

$$\text{H}_{\text{ар}}^{\text{расч}} = \text{CH}_{\text{ар}}/(\text{H}/\text{C}), \quad (3.31)$$

где $\text{CH}_{\text{ар}}$ определяется из спектров ЯМР ^{13}C по методике [423], а отношение H/C — из данных элементного анализа.

Обнаружено, что $\text{H}_{\text{ар}}^{\text{расч}}$ для асфальтенов (1) и (2) близки к значениям $\text{H}_{\text{ар}}$ в растворе ГМФА- D_{18} . Для асфальтена (3) это значение гораздо ниже, чем в растворе ГМФА- D_{18} (6,4%). Это объясняется тем, что в спектре ЯМР ^1H раствора образца (3) в ГМФА- D_{18} перекрывание ароматического и алифатического диапазонов не изменяется по сравнению с раствором в CDCl_3 , хотя для образцов (1) и (2) наблюдается его заметное уменьшение. Таким образом, погрешности измерения содержания $\text{H}_{\text{ар}}$, обусловленные отмеченными выше причинами, могут достигать 6–7%. Использование предлагаемой методики регистрации спектров ЯМР ^1H , предусматривающей получение спектров ЯМР ^1H каждого образца в двух растворителях (сероуглероде и ГМФА- D_{18}), позволяет существенно повысить точность измерения содержания ароматических протонов в асфальтенах.

3.4.4. Оценка молекулярной массы

Значение средней молекулярной массы (ММ) используется в качестве исходной информации практически во всех технологических расчетах, а также служит базовым параметром при характе-

ристике группового состава и химической структуры различных фракций нефти. Асфальтены в этом плане не исключение. Вместе с тем особенностью химического строения асфальтенов обуславливают их склонность к образованию ассоциатов даже в разбавленных растворах. Поэтому при использовании методов измерения ММ, основанных на исследовании коллигативных свойств растворов, для асфальтенов определяемые значения не являются их истинными ММ, а лишь отражают "эффективные" величины масс их надмолекулярных образований различной степени агрегации. Об этом, в частности, свидетельствует влияние температуры, концентрации и полярности растворителя на полученные результаты [429].

Общепризнанная макроорганизация асфальтенов в наиболее упрощенном виде предполагает существование двух основных форм их надмолекулярных образований: первичной и вторичной. Первичная – в виде частиц, представляющих собой слоисто-пачечные ассоциаты, устойчивые благодаря своей квазисферической форме. Вторичная – в виде мицелл, представляющих собой конгломераты ассоциированных частиц. Ассоциативный характер связывания отдельных слоев в первичных пачечных образованиях асфальтенов и их химическая однотипность указывают на то, что именно они являются молекулами асфальтенов, т.е. тем наименьшим химически свободным звеном, в котором отражаются основные структурные особенности, характеризующие асфальтены.

Исходя из этого в настоящее время предложен ряд методов расчета средних структурных параметров асфальтенов, в том числе их молекулярной массы. Впервые такой подход осуществлен еще в 1960 г. Брауном–Ладнером [31]. Основу предлагаемого им расчета составляли спектры ЯМР ^1H . Главным недостатком такого подхода, как и всех последующих усовершенствующих его модификаций, является недостаточность исходной аналитической информации (не касаясь корректности ее получения) и в связи с этим – необходимость введения при расчете некоторых априорных структурных допущений, что, соответственно, предполагает определенную погрешность и преднамеренную направленность вычисляемых значений ММ.

Развитие структурных возможностей спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C с привлечением дополнительных сведений о структуре асфальтенов, получаемых независимым методом, позволяет оценить границы истинных значений ММ асфальтенов без допущений [431]. Методика расчета ММ основывается на соответствии числа внутренних и периферийных ароматических атомов углерода в структуре молекул согласно их массовому вкладу в общее содержание углерода. Массовое содержание периферийных ароматических атомов углерода C_p определяется как сумма со-

держаний незамещенных C_{ap} и замещенных C_α ароматических атомов углерода:

$$C_p = C_{ap} + C_\alpha. \quad (3.32)$$

При переходе к водороду данное соотношение приобретает вид

$$C_p = 12 \left[H_{ap} + \frac{H_\alpha}{(H/C)_\alpha} \right] (H/C), \quad (3.33)$$

где $(H/C)_\alpha$ – атомное отношение водорода к углероду в группах, находящихся в α -положении к ароматической системе.

Суммарная масса периферийного окружения ароматической системы $M_{p\Sigma}$ определяется суммой массы периферийных ароматических атомов углерода $12 \cdot C_p$ и массы ароматических атомов водорода $1 \cdot H_{ap}$:

$$M_{p\Sigma} = 12C_p + 1 \cdot H_{ap}, \quad (3.34)$$

$$\text{где } C_p = \frac{C_p[C]MM}{1200}; \quad (3.35) \quad H_{ap} = \frac{H_{ap}[H]MM}{100}. \quad (3.36)$$

Учитывая, что средняя масса, приходящаяся на один периферийный атом углерода – M_p , определяется количеством периферийных атомов углерода ($M_p = M_{p\Sigma}/C_p$), получаем:

$$M_p = 12[1 + H_{ap}(H/C_p)C]. \quad (3.37)$$

Используя вышеописанные соотношения, через количество периферийных ароматических атомов углерода рассчитываем ММ асфальтенов:

$$MM = \frac{100M_pC_p}{C_p[C] + H_{ap}[H]}. \quad (3.38)$$

В то же время количество внутренних ароматических атомов углерода C_i в молекуле асфальтенов определяется из соотношения

$$\bar{C}_i = \frac{C_i[C]MM}{1200}, \quad (3.39)$$

где C_i – массовое содержание внутренних ароматических атомов углерода:

$$C_i = C_{ap} - C_p. \quad (3.40)$$

Исходя из генетического единства асфальтенов с масляно-смолистыми компонентами, закономерно предположить, что арома-

тические кольца в молекулах асфальтенов образуют единую конденсированную систему. При этом возможны два крайних типа конденсации ароматических колец – катаконденсация и периконденсация. Соответственно, количество периферийных ароматических углеродных атомов связано с количеством внутренних ароматических атомов углерода соотношениями вида

$$\bar{C}_{p, \text{кат}} = \bar{C}_i + 6; \quad (3.41)$$

$$\bar{C}_{p, \text{пер}} = 3,5134 + 2,9974(0,7491 + 0,6672\bar{C}_i)^{1/2}. \quad (3.42)$$

Используя минимальное значение $\bar{C}_p = 6$, соответствующее одному ароматическому кольцу в молекуле, как стартовое, находим средние значения $\text{MM}_{\text{кат}}$ и $\text{MM}_{\text{пер}}$, адекватные двум типам конденсации, после нескольких шагов итераций с соотношениями (3.38), (3.39), (3.41) и (3.38), (3.39), (3.42) соответственно. Критерием сходимости является отсутствие изменений в значении $\bar{C}_i$.

Предлагаемая методика расчета ММ асфальтенов основана на использовании распределений углерода и водорода по структурным группам.

Корректность применения данных ЯМР ^1H спектроскопии проверяли сравнением значений $\text{H}_{\text{ар}}$, полученных непосредственно из ЯМР ^1H спектров и рассчитываемых на основе величины $\text{C}_{\text{ар}}$ из ЯМР ^{13}C подспектров и данных элементного анализа. Коррекцию на гетероатомы выполняли с помощью их гомоморфной замены на соответствующее число водородных и углеродных атомов и внесения поправок в значения C , H , $\text{C}_{\text{ар}}$, $\text{H}_{\text{ар}}$, H_{α} [420]. Приведение расчетных значений ММ асфальтенов к реальным осуществляли введением обратных поправок.

Блок исходной физико-химической информации включает в себя следующие данные (табл. 3.42):

- 1) элементный состав – C , H , N , S , O [% (мас.)];
- 2) распределение атомов углерода по структурным группам [% (мас.)]: ароматические атомы углерода – $\text{C}_{\text{ар}}$; третичные ароматические атомы углерода – $\text{CH}_{\text{ар}}$;
- 3) распределение атомов водорода по структурным группам [% (мас.)]: атомы водорода в ароматических структурах и фенольных гидроксилах – $\text{H}_{\text{ар}}$; атомы водорода в группах, связанных с ароматическим кольцом, гетероатомом или карбонильным углеродом – H_{α} ; атомы водорода в β -метильных, в β - и более далеких по отношению к ароматическому кольцу или гетероатому метиленовых и метиновых группах – H_{β} ; атомы водорода в метильных

группах, находящихся не ближе чем в γ -положении к ароматическому кольцу, – H_{γ} ;

4) распределение атомов серы [% (мас.)] по меркаптаным – $\text{S}_{\text{мерк}}$, сульфидным – $\text{S}_{\text{сульф}}$ и тиофеновым – $\text{S}_{\text{тиоф}}$ группам;

5) распределение атомов азота [% (мас.)] по основным – $\text{N}_{\text{осн}}$ и нейтральным – $\text{N}_{\text{нейтр}}$ группам;

6) распределение атомов кислорода [% (мас.)] по гидроксильным – $\text{O}_{\text{гидр}}$, карбонильным – $\text{O}_{\text{карб}}$, карбоксильным – $\text{O}_{\text{карбокс}}$ и сложноэфирным – $\text{O}_{\text{сл.эфир}}$ группам.

Все необходимые для расчета ММ данные, за исключением $(\text{H}/\text{C})_{\alpha}$, определяются экспериментально. В настоящее время удовлетворительного экспериментального или расчетного метода определения $(\text{H}/\text{C})_{\alpha}$ не существует. Вместе с тем диапазон возможных изменений этого параметра для асфальтенов ограничен интервалом значений от 3 (ароматическая конденсированная система имеет только метильные заместители) до

$$(\text{H}/\text{C})_{\alpha} = \frac{12\text{H}_{\alpha} \cdot \text{H}/\text{C}}{\text{C}_{\alpha} - 12\text{H}_{\alpha} \cdot \text{H}/\text{C}} \quad (3.43)$$

(т.е. ароматическая система представлена одним ароматическим кольцом).

Таблица 3.42. Физико-химическая характеристика асфальтенов [% (мас.)]

Показатель	Арланские асфальтены	Западно-сибирские асфальтены	Показатель	Арланские асфальтены	Западно-сибирские асфальтены
Элементный состав			Распределение гетероатомов по функциональным группам		
C	82,1	85,2	$\text{S}_{\text{мерк}}$	0	0
H	7,4	7,8	$\text{S}_{\text{сульф}}$	20	40
N	1,8	1,2	$\text{S}_{\text{тиоф}}$	80	60
S	4,6	2,6	$\text{N}_{\text{осн}}$	20	30
O	4,1	3,2	$\text{N}_{\text{нейтр}}$	80	70
Распределение углерода и водорода по структурным группам			$\text{O}_{\text{гидр}}$	0	15
$\text{C}_{\text{ар}}$	50,0	47,9	$\text{O}_{\text{карбон}}$	10	10
$\text{CH}_{\text{ар}}$	12,8	15,1	$\text{O}_{\text{карбокс}}$	10	5
$\text{H}_{\text{ар}}$	12	14	$\text{O}_{\text{сл.эфир}}$	80	70
H_{α}	23	19			
H_{β}	45	49			
H_{γ}	20	18			

Варьируя $(H/C)_\alpha$ в этих границах, можно оценить возможный диапазон изменений истинного значения ММ асфальтенов. Результаты расчета ММ асфальтенов в зависимости от $(H/C)_\alpha$ приведены в табл. 3.43. В случае катаконденсации ароматических колец в молекулах асфальтенов количество периферийных ароматических углеродных атомов максимально, поэтому максимальна рассчитываемая ММ. Периконденсационный тип строения соответственно приводит к минимальному значению ММ. Таким образом, охватывается весь возможный диапазон изменения ММ асфальтенов в зависимости от их структурной организации. Увеличение варьируемого значения $(H/C)_\alpha$ при сохранении соотношения содержания внутренних и периферийных ароматических атомов углерода сопровождается возрастанием количества ароматических колец R_A в молекуле асфальтенов:

$$R_A = (C_i + 2)/2. \quad (3.44)$$

Рост R_A в свою очередь приводит к увеличению линейного размера плоской части молекул $L_A^{\text{рас}}$ (считается, что плоскую часть молекулы асфальтенов образуют атомы углерода, входящие в конденсированную ароматическую систему, а также непосредственно связанные с ней), что отражается на размерах и массе всей молекулы.

Метод рентгеновской дифракции на больших углах позволяет экспериментально по отражениям определять параметр L_A . Для исследуемых арланских и западно-сибирских асфальтенов $L_A^{\text{эксп}}$ составил соответственно $11,5 \pm 0,5$ и $13,5 \pm 0,5$ Å. Сравнение расчетных и экспериментальных значений L_A позволяет существенно су-

Таблица 3.43. Расчетные структурные параметры асфальтенов

$(H/C)_\alpha$	Арланские асфальтены ($L_A = 11,5$ Å)						Западно-сибирские асфальтены ($L_A = 13,5$ Å)					
	Катаконденсация			Периконденсация			Катаконденсация			Периконденсация		
	R_A	L_A	ММ	R_A	L_A	ММ	R_A	L_A	ММ	R_A	L_A	ММ
3,0	—	—	—	8,7	11,0	789	—	—	—	7,5	10,5	738
2,5	—	—	—	7,6	10,5	707	33,8	73,0	3910	6,5	10,5	660
2,0	27,2	61,5	2690	6,2	10,5	608	11,3	27,2	1340	5,3	10,5	566
1,5	7,4	18,8	856	4,6	10,5	484	5,1	14,4	637	3,9	10,0	448
1,4	6,1	16,3	716	4,2	10,5	456	4,3	13,6	556	3,5	9,3	420
1,3	5,0	14,1	604	3,8	9,9	424	3,7	11,5	484	3,2	8,6	391
1,2	4,2	12,5	510	3,5	9,3	392	3,2	10,5	421	2,9	8,1	363
1,1	3,5	11,1	431	3,1	8,1	360	2,7	9,5	363	2,5	8,1	330
1,0	2,8	9,7	363	2,6	8,1	325	2,3	8,7	312	2,2	8,1	298

зить границы возможного варьирования $(H/C)_\alpha$ и тем самым ограничить расчетный диапазон ММ асфальтенов в пределах 400–800 а.е.м.

Расчет ММ приводит к двум существенно различным моделям строения асфальтенов. По первой модели основу их молекул составляет развитая периконденсированная ароматическая система, содержащая более восьми колец и окруженная метильными заместителями $[(H/C)_\alpha \text{ около трех}]$; по второй – полициклическая катаконденсированная ароматическая система, содержащая около трех ароматических колец и сопряженная с замещенными нафтеновыми циклами и/или разветвленными алкильными структурами.

В то же время из спектров ЯМР следует незначительное содержание метильного углерода в алифатических структурах нефтяных асфальтенов [390]. Это свидетельствует о предпочтительности катаконденсированного типа строения асфальтенов. Таким образом, в соответствии с результатами расчета, представленными в табл. 3.43, реальная ММ асфальтенов лежит в пределах 400–600 а.е.м. Следовательно, определяемые традиционными методами (криоскопия, осмометрия и т.д.) ММ асфальтенов порядка 2000–3000 а.е.м. и принимаемые ранее за истинные значения есть массы первичных асфальтеновых ассоциатов, содержащих 4–5 молекул. Хорошая воспроизводимость значений ММ асфальтенов в районе 2000 а.е.м. говорит о высокой устойчивости таких ассоциатов. По данным рентгено-дифракционного анализа первичные асфальтеновые ассоциаты имеют слоисто-пачечное строение, где в одной пачке для различных асфальтенов фиксируется именно 4–5 слоев, что объясняется образованием ассоциатов наиболее выгодной квазисферической формы.

Отношение ММ асфальтенов, определяемых в растворах традиционными методами, к рассчитываемым по предлагаемой методике истинным значениям ММ позволяет оценивать степень ассоциации, проявляемую асфальтенами в данных условиях, и может быть использовано в качестве контролирующего параметра при изучении явления ассоциации асфальтенов.

Методические подходы, разработанные для нефтяных асфальтенов, использованы для объектов с еще большими содержанием ПМЦ и ароматичностью. В частности, для нефтяных изотропных пеков, которые удается растворять в CS_2 , найдено, что их ароматичность в зависимости от способов получения варьируется в диапазоне 0,82–0,89, а алифатическое обрамление ароматического кластера состоит из метильных групп. Наиболее важно то, что установлена надежная количественная связь содержания внутренних ароматических атомов углерода (C_i) с волокнообразующими свойствами пеков.

Представленные в этом разделе результаты из спектроскопии ЯМР имеют ту особенность, что их получение невозможно из

иных (хроматографических, ионизационных, оптических, дифракционных и т.д.) инструментальных методов исследований. Наиболее важным нам кажется то, что оценка соотношения в дисперсной системе асфальтенов ассоциированной и растворенной фазы в зависимости от внешних условий (растворитель, концентрация, температура, давление) позволяет оптимизировать состояние таких систем для вовлечения в химические процессы.

3.5. Оптимизация процессов переработки нефти

Уникальные возможности и эффективность применения ЯМР в мониторинге и оптимизации каталитических превращений многокомпонентных органических объектов, частично показанные в разд. 3.3, продемонстрированы в этом разделе еще на ряде примеров. Как правило, наряду с методом ЯМР использовались и другие методы инструментального анализа, что способствовало как углублению понимания закономерностей изменения состава (структурно-группового, компонентного) исследуемых объектов, так и создавало возможность последующей адаптации более доступных методов контроля состава для получения необходимой структурной информации и применения в управлении технологическими процессами.

3.5.1. Каталитический крекинг тяжелых газойлей коксования

Один из путей углубленной переработки нефти – вовлечение в каталитический крекинг тяжелых газойлей коксования (ТГК), возможностью которых является повышенное по сравнению с прямомгонными вакуумными дистиллятами содержание полициклических ароматических соединений и смол. Присутствие таких соединений в сырье каталитического крекинга вызывает снижение выхода продуктов и повышение коксообразования. Поэтому одной из задач гидроочистки подобного сырья является гидрирование полициклических аренов. Параллельно протекают процессы глубокого обессеривания и деазотирования, так как сернистые и азотистые соединения ТГК представлены в основном конденсированными бензпроизводными тиофена, пиридина, карбазола и большей частью сосредоточены в тяжелых ароматических и смолистых фракциях. Состав насыщенной части сырья крекинга играет большую роль в достижении оптимальных выходов легких фракций. Так, увеличение доли цикланов в сырье повышает выход бензина [432–433].

Рассмотрим изменения структурно-групповых характеристик гидрогенизатов смеси, содержащей 30% ТГК, на основе измене-

ний параметров фрагментного состава. Гидрогенизаты получены на катализаторе ГКД-205ДП.

Для характеристики углеводородного состава продуктов гидроочистки были выбраны структурные параметры “средней молекулы” гидрогенизатов, которые определяются из их спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (табл. 3.44):

- фактор ароматичности (ФА) – массовая доля углерода, содержащегося в ароматических кольцах;
- число ароматических колец (КА);
- атомное отношение углерод/водород в ароматических структурах ($\text{C}/\text{H}_{\text{ар}}$);
- среднее число алкильных заместителей у ароматического ядра (n);
- среднее число атомов углерода в алкильном заместителе (N);
- степень конденсации ароматического ядра (СК) – доля конденсированных (т.е. общих для двух или трех колец) атомов углерода в общем числе ароматических атомов углерода;

Таблица 3.44. Характеристики сырья и гидрогенизатов

Условия гидроочистки ^{а)}			Элементный состав, % (мас.)				ММ	Структурные параметры “средней молекулы”					
p , МПа	ω , ч ⁻¹	T , °C	C	H	N	S		ФА	КА	СК	$\text{C}/\text{H}_{\text{ар}}$	n	N
Исходное сырье			86,10	11,80	0,17	1,89	301	0,245	1,63	0,251	2,70	1,89	8,47
2,5	1	360	86,87	12,52	0,15	0,46	310	0,215	1,27	0,113	2,04	1,88	9,39
2,5	1	380	87,01	12,57	0,12	0,33	307	0,209	1,28	0,117	2,03	1,84	9,59
4,0	1	340	86,79	12,52	0,13	0,56	310	0,207	1,31	0,099	2,05	1,89	9,41
4,0	2	340	86,60	12,35	0,17	0,88	329	0,218	1,38	0,145	2,12	2,00	9,31
4,0	0,5	360	86,93	12,79	0,10	0,18	302	0,193	1,14	0,060	1,95	1,80	9,83
4,0	1	360	86,81	12,74	0,12	0,33	306	0,201	1,25	0,090	2,04	1,84	9,80
4,0	2	360	86,77	12,52	0,15	0,56	315	0,210	1,31	0,127	2,09	1,86	9,70
4,0	3	360	86,64	12,38	0,15	0,83	306	0,224	1,46	0,188	2,20	1,80	9,51
4,0	0,5	380	87,01	12,81	0,08	0,10	293	0,189	1,14	0,064	1,98	1,71	10,06
4,0	1	380	86,88	12,81	0,10	0,21	301	0,196	1,19	0,078	2,03	1,74	10,05
4,0	2	380	856,90	12,62	0,13	0,35	306	0,205	1,28	0,120	2,06	1,77	9,93
4,0	3	380	86,81	12,48	0,16	0,55	302	0,222	1,45	0,186	2,21	1,75	9,71
4,0	1	400	86,97	12,88	0,09	0,06	281	0,195	1,13	0,065	1,93	1,65	9,93
4,0	2	400	86,97	12,66	0,11	0,26	294	0,207	1,15	0,066	1,94	1,85	9,12
4,0	1	420	87,24	12,68	0,08	0,03	267	0,254	1,33	0,134	1,92	1,69	8,56
4,0	2	420	87,19	12,53	0,10	0,18	280	0,238	1,32	0,130	1,93	1,75	8,86
4,0	1	360	86,84	12,84	0,10	0,22	311	0,175	1,00	0	1,81	2,24	9,35
7,0	1	380	86,89	12,90	0,06	0,14	310	0,168	1,00	0	1,82	2,16	9,95
10,0	1	360	86,83	12,98	0,05	0,14	290	0,148	1,00	0	1,97	1,58	10,89
10,0	1	380	86,85	13,04	0,04	0,07	288	0,140	1,00	0	2,04	1,43	11,45

^{а)} Соотношение водород : сырье равно 500 нм³/м³ во всех опытах.

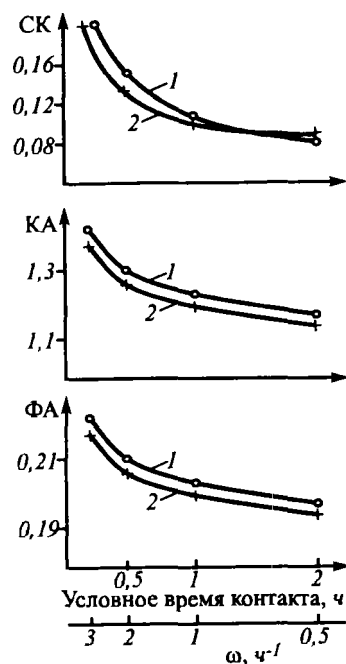


Рис. 3.14. Зависимость структурных параметров "средней молекулы" гидрогенизатов от объемной скорости подачи сырья ω при температурах гидроочистки 360°C (1) и 380°C (2)

- массовая доля водорода в полициклических аценах ($H_{па}$);
- массовая доля водорода в моноциклических аценах ($H_{ма}$);
- массовая доля водорода в алкильных заместителях в α -положении к ароматическому ядру в моно- и бициклических аценах ($H_{\alpha ма}$);
- массовая доля водорода в цикланах ($H_{ц}$);
- массовая доля водорода в алкильных заместителях в β - и γ -положениях к ароматическому ядру (H_{β} и H_{γ} соответственно);
- массовая доля внутренних атомов углерода конденсированных аренов ($C_{ав}$);
- массовая доля замещенных ароматических атомов углерода ($C_{аз}$);
- массовая доля незамещенных ароматических атомов углерода ($CH_{ар}$);
- массовая доля атомов углерода в CH_2 -группах (CH_2);
- массовая доля третичных атомов углерода, не связанных с гетероатомами (CH);
- массовая доля атомов углерода в метильных группах при группах CH или CH_2 (соответственно CH_3CH или CH_3CH_2).

Характер разбиения спектров ЯМР ^1H и ^{13}C на диапазоны, соответствующие отдельным фрагментам, основывался на изученных ранее (см. разд. 3.2) фракциях с температурами кипения 230–320°C. На рис. 3.14 показано влияние объемной скорости подачи сырья (ω) на изменение характеристик ароматической части "средней молекулы". Обнаружено, что с уменьшением ω (увеличением времени контакта) содержание ароматических углеводородов снижается, уменьшаются степень конденсации и число ароматических колец. Степень насыщения ароматических структур при давлении 4 МПа изменяется в пределах 9–23% при росте ω от 3 до 0,5 ч⁻¹. Глубина гидрирования конденсированных аренов (по параметру СК) существенно выше и составляет 25–75%. Параметр ФА, определенный из спектров ЯМР ^{13}C , для гидрогенизатов, получен-

ных при 380°C, повышен по сравнению с аналогичными величинами для продуктов гидроочистки при 360°C ($\omega = 1$ ч⁻¹ и менее).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при уменьшении объемной скорости подачи сырья равновесная степень гидрирования ароматических соединений достигается при меньших температурах, поэтому для проведения гидроочистки при пониженных ω следует несколько уменьшить рабочую температуру процесса, чтобы избежать снижения степени гидрирования аренов. Получение максимального насыщения полиароматических углеводородов при ограниченной технологической возможности повышения давления процесса может быть достигнуто при одновременном понижении ω и коррекции температуры реакции. Увеличение объемной скорости выше 2 ч⁻¹ приводит к резкому снижению степени гидрирования ароматических структур.

На рис. 3.15 приведены зависимости параметров, характеризующих ароматическую часть продукта гидроочистки, от ω . С увеличением времени контакта происходит немонокотное изменение состава ароматических соединений гидрогенизатов. Зависимость массовой доли внутренних атомов углерода конденсированных ареновых систем $C_{ав}$ носит сложный характер и имеет максимум при 1 ч⁻¹, который обнаружен в двух сериях опытов — при 360°C и 380°C. Кривая резко снижается при 0,5 ч⁻¹.

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии диффузии на превращение полициклических ароматических структур. Можно предположить, что при $\omega = 2\div3$ ч⁻¹ насыщение полиаренов определяется в основном кинетическими факторами. При уменьшении объемной скорости до 1 ч⁻¹ диффузионные затруднения становятся, очевидно, лимитирующим показателем, степень насыщения полиаренов снижается, несмотря на увеличение времени контакта сырья с катализатором. Резкое уменьшение доли $C_{ав}$ при снижении

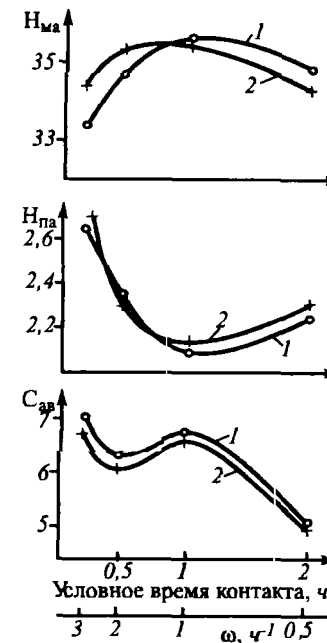


Рис. 3.15. Влияние объемной скорости подачи сырья ω на характеристики ароматического ядра "средней молекулы" гидрогенизатов [в % (мас.)] при температурах гидроочистки 360°C (1) и 380°C (2)

ω до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ можно объяснить переходом процесса в кинетическую область, когда время контакта сырья с катализатором становится достаточным для гидрирования ароматических соединений, которые реагируют наиболее медленно (крупных полиядерных систем, а также ангулярных и конденсированных соединений типа фенантрена, пирена и их производных). По-видимому, в обычных условиях гидроочистки (при $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$) насыщение полиароматических соединений идет преимущественно за счет относительно легко гидрируемых нафталиновых и антраценовых структур, на что также указывает и отчетливый максимум на кривой содержания водорода в моноциклических аренах $H_{\text{ма}}$, приходящийся на эту область. Наиболее коксогенные полициклические арены в этих условиях насыщаются незначительно. Их гидрирование становится заметным при объемной скорости менее 1 ч^{-1} . Доля водорода в конденсированных аренах $H_{\text{па}}$ сначала снижается, а затем возрастает при уменьшении ω до $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Такой ход кривой может свидетельствовать об удалении при 1 ч^{-1} более насыщенных водородом ди- и трициклических аренов и обогащении остаточных ароматических соединений продукта высококонденсированными и бедными водородом структурами компактного строения (пирены, хризены и др.). Увеличение доли $H_{\text{па}}$ при снижении ω до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ отражает гидрирование крупных полициклических аренов и их переход в более богатые водородом структуры с меньшим числом циклов в молекуле. Характерно, что рост параметра $H_{\text{па}}$ при изменении ω от 1 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ происходит на фоне снижения содержания ароматических соединений в продукте гидроочистки. При рассмотрении путей реагирования аренов необходимо учитывать, что увеличение доли водорода в полиядерных структурах ($H_{\text{па}}$) может отражать как меньшую цикличность ареновой молекулы, так и уменьшение замещенности ароматического ядра, т.е. снижение доли ароматических атомов, имеющих заместители ($C_{\text{аз}}$). В нашем случае фактор уменьшения замещенности в обогащении ароматических соединений водородом не играет роли, так как доля атомов $C_{\text{аз}}$ в сумме всех ароматических атомов, кроме внутренних ($C_{\text{ав}}$), при снижении ω с 1 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ возрастает с 31,9 до 35,5% при 360°C и с 35,2 до 36,0 при 380°C .

Изменение конденсированности ароматических структур фиксируется также величинами соотношения конденсированных и неконденсированных ароматических атомов "средней молекулы" гидрогенизаторов. Если при $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$ на один неконденсиро-

ванный ароматический атом приходится $0,37 C_{\text{ав}}$, то при 1 ч^{-1} — 0,47 и 0,42 атома (при 360°C и 380°C соответственно). При снижении ω до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ наблюдается уменьшение этого показателя соответственно до 0,33 и 0,30. Несколько возрастает также содержание цикланов: параметр $H_{\text{ц}}$ увеличивается с 11,1 до 11,8—11,9% при уменьшении ω от 1 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$.

Таким образом, при уменьшении ω от 1 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ наблюдается существенное увеличение степени превращения трудногидрируемых полициклических аренов. Остаточные ароматические соединения продукта гидроочистки представлены структурами меньшей конденсированности, обладающими пониженной коксогенной способностью.

Следует отметить, что в расчетных параметрах СК и КА не проявились обусловленные диффузионными факторами особенности реагирования полиароматических соединений, которые удалось обнаружить при непосредственном определении состава углеродных фрагментов из спектров ЯМР ^{13}C . Это можно объяснить тем, что указанные параметры дают совокупную характеристику ароматических структур, на величину которой слабо влияют изменения доли полициклических аренов.

На рис. 3.16 приведены зависимости атомного отношения углерод/водород в ароматической части "средней молекулы" от ω . Аналогично параметрам СК и КА отношение $C/H_{\text{ар}}$ (кривые а) не отражает характера превращений конденсированных ареновых структур.

Однако для отношения $C_{\text{ав}}/H_{\text{па}}$ (кривые б) отчетливо виден экстремум при $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$. Очевидно, область применения параметра $C/H_{\text{ар}}$ не должна выходить за рамки общей характеристики ароматической части продукта.

Влияние температур гидроочистки на насыщение ароматических соединений показано на рис. 3.17. Параметры ФА и КА изменяются симбатно и имеют минимум при $380\text{--}400^\circ\text{C}$. Степень конденсации СК приобретает минимальное значение при 400°C . Максимумы степени насыщения ароматических структур и конден-



Рис. 3.16. Влияние объемной скорости подачи сырья ω на атомное отношение C/H в ароматических структурах в целом (а) и в полициклических аренах (б) при 360°C (1) и 380°C (2)

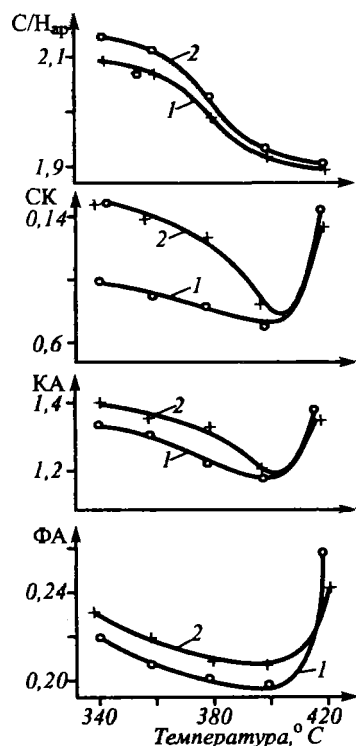


Рис. 3.17. Зависимость структурных параметров "средней молекулы" гидрогенизатов от температуры гидроочистки при давлении 4 МПа и ω , равной 1 ч^{-1} (1) или 2 ч^{-1} (2)

вследствие уменьшения степени гидрирования аренов с ростом температуры.

Следует отметить, что ФА гидрогенизата, полученного при $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$ и температуре 420°C , немного выше, чем у образца, полученного при той же температуре и $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$. Фактор ароматичности гидрогенизатов, полученных при 420°C , выше, чем для сырьевой смеси. Это также указывает на образование вторичных ароматических соединений, к появлению которых кроме расщепления крупных полиядерных молекул могут приводить реакции дегидрирования и дегидроциклизации насыщенных структур, развивающиеся с повышением температуры гидроочистки.

сированных аренов при $p = 4 \text{ МПа}$ и $\omega = 1 \div 2 \text{ ч}^{-1}$ равны соответственно 16–20 и 74%. Температурная зависимость степени гидрирования аренов в процессах гидроочистки нефтяных фракций носит экстремальный характер, максимальная глубина гидрирования полиароматических углеводородов наблюдается при $380\text{--}390^\circ\text{C}$. Характерно, что зависимость отношения $C/N_{ар}$ от температуры не имеет выраженного минимума, соответствующего максимальной глубине гидрирования аренов, а повышение числа ароматических колец в "средней молекуле" гидрогенизата и степени конденсированности с ростом температуры от 400°C до 420°C не отражается на увеличении отношения $C/N_{ар}$.

Возможным объяснением этого может быть протекание процессов расщепления крупных полиареновых систем компактного строения, характеризующихся высоким отношением $C/N_{ар}$, на арены с меньшим числом колец и более низкими значениями $C/N_{ар}$. Связанное с такими превращениями снижение степени конденсации СК, по-видимому, из-за малого содержания крупных полиаренов перекрывается значительным повышением этого параметра

Для более детального рассмотрения превращений углеводородов при высоких температурах использовали данные массового распределения углерода по фрагментам, полученные методом ЯМР ^{13}C , а также некоторые фрагменты спектров ЯМР на ядрах ^1H .

Из рис. 3.18 видно, что доля внутренних конденсированных атомов углерода $C_{ав}$ имеет выраженный минимум в области 400°C и несколько повышается при 420°C . Содержание водорода в полициклических аренах имеет устойчивую тенденцию к росту в области повышенных температур процесса. С ростом температуры возрастает и содержание водорода в моноаренах. При повышении температуры доля $C_{ав}$ среди ароматических атомов возрастает (давление 4 МПа, соотношение водород : сырье $500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$). В общем числе атомов водорода, содержащихся в ароматических кольцах, увеличивается вклад водородных атомов в полициклических структурах (табл. 3.45).

Выше 400°C снижается глубина насыщения ароматических соединений, причем в большей степени для полициклических аренов. Ароматические соединения гидрогенизатов, полученные при высоких температурах, имеют более конденсированный характер. Можно предположить, что в этом случае происходит расщепление полиаренов на молекулы с меньшим числом колец, поскольку при близком абсолютном содержании внутренних конденсированных

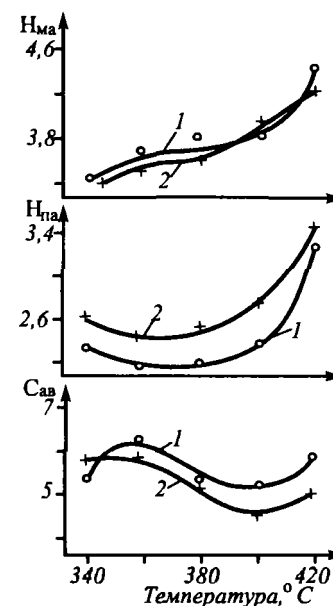


Рис. 3.18. Влияние температуры процесса на характеристики ароматического ядра "средней молекулы" гидрогенизатов [в % (мас.)] при 4 МПа и ω , равной 1 ч^{-1} (1) или 2 ч^{-1} (2)

Таблица 3.45. Влияние температуры на содержание водорода и углерода в ароматических фрагментах

Параметр	$\omega, \text{ч}^{-1}$	340°C	360°C	380°C	400°C	420°C
Доля $C_{ав}$ в ароматических атомах углерода, % (мас.)	1	24,0	32,0	29,6	20,5	25,1
	2	25,9	27,9	26,8	18,0	22,0
Доля $H_{па}$ в ароматических атомах водорода, % (мас.)	1	38,5	33,0	34,6	36,7	39,2
	2	39,2	37,6	36,9	39,4	43,1
Атомное отношение	1	1,22	1,79	1,62	1,02	1,06
$C_{ав}/H_{па}$	2	1,26	1,63	1,35	0,94	1,03

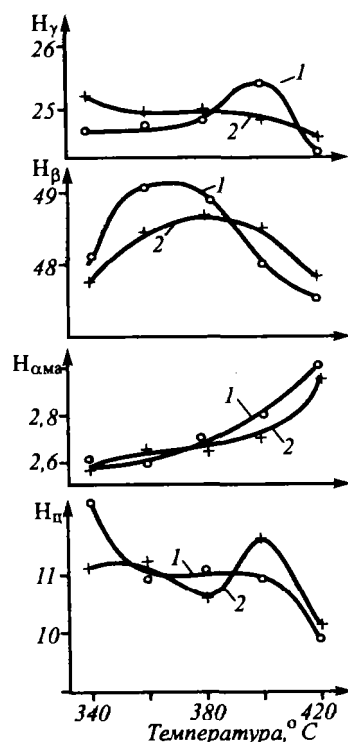


Рис. 3.19. Влияние температуры процесса на фрагментное распределение водорода при 4 МПа и ω , равном 1 ч^{-1} (1) или 2 ч^{-1} (2)

атомов углерода $C_{ав}$ в образцах, полученных при 380°C и 420°C, в последнем отношении $C_{ав}/H_{па}$ существенно ниже. Эти реакции сопровождаются интенсивным коксообразованием на катализаторе.

Повышение температуры процесса, усиливая реакции расщепления, приводит к уменьшению числа алкильных заместителей у ароматического ядра (см. табл. 3.44). Так, при 420°C наблюдали снижения содержания циклановых структур: содержание водорода в насыщенных циклах ($H_{ц}$) уменьшалось (рис. 3.19). Качество гидрогенизата как сырья каталитического крекинга в связи с этим ухудшается. По-видимому, разрыв циклов происходит в циклоароматических структурах, поскольку изменения параметров H_{β} и H_{γ} не соответствуют движению показателя $H_{ц}$, т.е. разрыв циклов не сопровождается образованием соответствующих алканов, на что указывает и снижение параметра CH_2 , а изменения параметров $H_{\alphaма}$ и $H_{ц}$ антибатны. Влияние температуры на распределение углерода (%) в насыщенных фрагментах приведено в табл. 3.46.

Таблица 3.46. Влияние температуры на массовое распределение углерода (%) в алифатических фрагментах^{а)}

ω , ч^{-1}	Температура, °C	CH_2	CH	CH_3CH	CH_3CH_2
1	360	50,3	6,6	8,3	6,2
1	380	51,0	6,6	8,1	6,0
1	400	50,0	6,6	8,6	5,7
1	420	48,6	4,9	7,6	7,7
2	360	50,5	5,8	8,0	6,1
2	380	49,5	5,9	8,5	6,7
2	400	49,8	5,9	7,5	9,6
2	420	46,1	11,8	7,6	5,6

^{а)} Давление гидроочистки — 4 МПа, соотношение водород : сырье — 500 $\text{нм}^3/\text{м}^3$.

Вероятно также протекание реакции дегидрирования цикланов и дегидроциклизации насыщенных структур. Итак, с повышением температуры до 420 °C активизируются процессы преобразования углеводородных фрагментов. Расщепление полиаренов, цикланов, реакции дегидрирования и дегидроциклизации сопровождаются интенсивным коксообразованием и дезактивацией катализатора, поэтому повышение температуры гидроочистки выше 400°C нежелательно.

В табл. 3.47 приведены данные, характеризующие состав насыщенной части гидрогенизатов при различных температурах.

Повышение температуры в интервале 360—400°C не приводит к существенным преобразованиям алкановых структур, однако характер наблюдаемых изменений различен при ω , равной 1 и 2 ч^{-1} . С ростом температуры от 360°C до 400°C не происходит увеличения разветвленности алкановых цепей — доля CH -групп в сумме алкановых атомов углерода и отношение содержания групп CH/CH_2 изменяются незначительно. С повышением температуры до 400°C длина углеродной цепи в нормальных алканах несколько увеличивается при $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$ и понижается при 2 ч^{-1} . На это указывает изменение соотношения CH_2/CH_3-CH_2 , характеризующее число метиленовых групп, приходящихся на один метиленовый радикал, связанный с CH_3 -группой.

Выше 400 °C происходит значительное изменение насыщенных структур. При $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$ понижается доля метиновых групп CH в составе алканов, сокращается длина нормальных цепей (снижение параметра N в табл. 3.44). Одновременно возрастает количество метильных фрагментов при CH -группах. Происходит интенсификация расщепления алкановых цепей с образованием более коротких радикалов без увеличения их разветвленности. Разрыв алка-

Таблица 3.47. Влияние температуры на состав насыщенной части гидрогенизатов

Параметр	ω , ч^{-1}	360°C	380°C	400°C	420°C
Доля углерода в CH_3 -группах, % (мас.)	1	18,19	17,76	18,10	20,32
	2	17,96	17,95	21,84	16,88
Доля углерода в CH -группах, % (мас.)	1	8,28	8,31	8,35	6,51
	2	7,39	7,46	7,53	15,09
Отношение CH/CH_2	1	0,13	0,13	0,13	0,10
	2	0,12	0,12	0,12	0,26
Отношение CH_2/CH_3-CH_2	1	8,11	8,50	8,77	6,31
	2	8,28	7,39	5,19	8,23
Отношение CH_3-CH/CH	1	1,26	1,23	1,30	1,55
	2	1,40	1,44	1,27	0,64

новых цепей кроме повышения коксообразования может привести к ухудшению результатов каталитического крекинга полученного в этих условиях сырья, поскольку уменьшение длины парафиновых цепей способствует увеличению выхода газообразных продуктов крекинга. Выше 400°C при $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$ наблюдаются иные изменения в структуре алкановой части: в два раза возрастает доля СН-групп в составе алканов и вдвое увеличивается отношение $\text{СН}/\text{СН}_2$. Отношение содержания групп СН_2 к метильным радикалам при группах СН_2 , т.е. отношение $\text{СН}_2/\text{СН}_3-\text{СН}_2$ возрастает почти на 60%, однако увеличения длины цепи, по-видимому, не происходит — число углеродных атомов уменьшается с 9,12 до 8,86 (см. табл. 3.44). Резко снижается число СН-групп, имеющих заместители при атоме углерода (отношение $\text{СН}_3-\text{СН}/\text{СН}$). В данных условиях вероятно протекание процессов изомеризации, приводящих к разветвлению нормальных цепей без заметного сокращения их величин. В образующихся *изо*-структурах при СН-группах находятся преимущественно радикалы C_2 и выше. Можно заключить, что при гидроочистке сырья каталитического крекинга при $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$ повышение температуры до 420°C не вызывает существенного расщепления алкановых структур, т.е. для получения мало-сернистого сырья крекинга оптимального углеводородного состава при невысоком (менее 5 МПа) давлении водорода и ω до $1-1,5 \text{ ч}^{-1}$ гидроочистку желательно проводить при температуре не выше 400°C с ограничением продолжительности цикла реакции по достижении этой температуры. Содержание в гидрогенизатах конденсированных атомов $\text{C}_{\text{ав}}$ (см. рис. 3.18) в диапазоне $360-420^{\circ}\text{C}$ ниже при $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$, чем при 1 ч^{-1} , а содержание атомов $\text{H}_{\text{па}}$ при 2 ч^{-1} заметно выше во всем диапазоне температур. Менее конденсированный характер ароматических соединений продуктов гидроочистки, полученных при $\omega = 2 \text{ ч}^{-1}$, иллюстрируют данные табл. 3.44: несколько ниже доля $\text{C}_{\text{ав}}$ в ароматических структурах и отношение $\text{C}_{\text{ав}}/\text{H}_{\text{па}}$.

Важным параметром, определяющим эффективность гидроочистки ароматизированного сырья, является давление. На рис. 3.20 показано влияние парциального давления водорода на деароматизацию сырья. Фактор ароматичности монотонно убывает с ростом давления процесса. При $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$ в интервале температур $360-380^{\circ}\text{C}$ степень гидрирования аренов увеличивается с 18–20% (при 4 МПа) до 29–33 и 40–43% (при 7 и 10 МПа соответственно). Число ароматических колец в “средней молекуле” (КА) становится меньше единицы при увеличении давления до 7 МПа. Очевидно, для продуктов с высокой долей насыщенных структур и низким содержанием полиядерных ароматических систем параметр КА не отражает

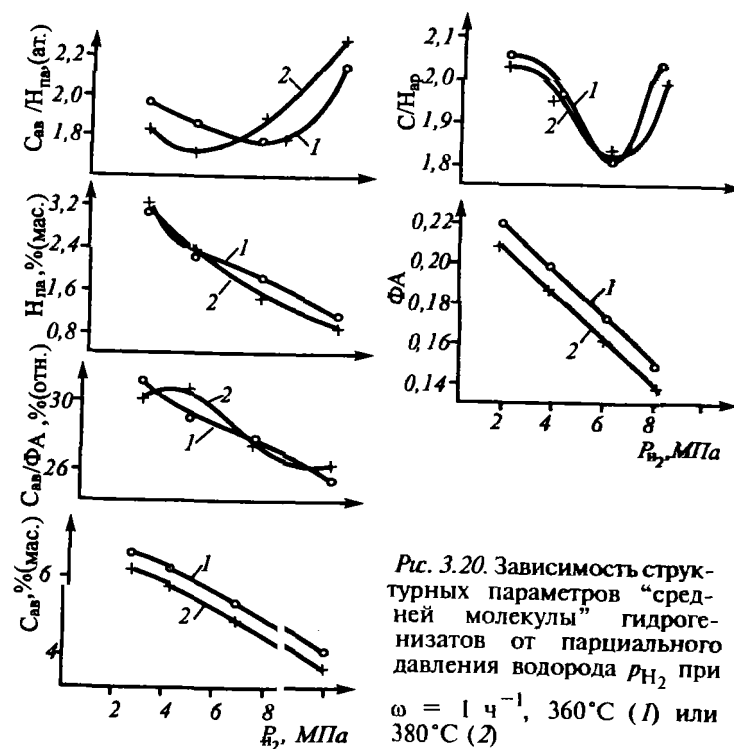


Рис. 3.20. Зависимость структурных параметров “средней молекулы” гидрогенизатов от парциального давления водорода P_{H_2} при $\omega = 1 \text{ ч}^{-1}$, 360°C (1) или 380°C (2)

изменения содержания конденсированных ароматических углеводородов в гидрогенизатах.

Известно, что среди полиароматических соединений ангулярные и периконденсированные системы реагируют наиболее медленно: скорость гидрирования тетра- и пентациклических структур ниже, чем би- и тетрациклических. Повышение $\text{C}/\text{H}_{\text{ар}}$ с минимального значения при 6 МПа при росте давления до 10 МПа может быть отражением увеличения доли симметрических (периконденсированных) структур в остаточном содержании ароматических соединений.

Абсолютное содержание конденсированных атомов $\text{C}_{\text{ав}}$ с ростом давления уменьшается с 6,5–7 до 3,5–4% (см. рис. 3.20). Снижается относительная доля этих атомов в общем числе ароматических атомов углерода, что отражает насыщение полициклических аренов. Доля водорода ароматических ядер в полициклических аренах $\text{H}_{\text{па}}$ также существенно уменьшается с ростом давления, при котором проводится процесс. Однако зависимость атомного отношения C/H в полициклических ареновых ядрах ($\text{C}_{\text{ав}}/\text{H}_{\text{па}}$) немонотонна в исследованном диапазоне давлений, характер кривой сходен с зависимо-

стью параметра $C/H_{ар}$. В интервале давлений 2,5–7 МПа отношение $C_{ав}/H_{па}$ изменяется незначительно, что связано, по-видимому, с малой интенсивностью реакций гидрирования полиаренов в этих условиях. Повышение давления до 10 МПа вызывает значительное увеличение отношения $C_{ав}/H_{па}$ вследствие развития реакции гидрирования полиароматических соединений (среди непрореагировавших конденсированных аренов гидрогенизата повышается доля трудногидрируемых полиаренов — бензпроизводных фенантрена, пирена и других периконденсированных и ангулярных структур).

Для уточнения влияния давления на состав ароматических соединений продуктов гидроочистки с помощью УФ-спектроскопии исследован состав полиаренов в гидрогенизатах (табл. 3.48).

Абсолютное содержание всех полиароматических соединений с ростом давления уменьшается, хотя доля отдельных типов соединений изменяется различным образом. Так, в общем балансе полиаренов доля соединений с тремя бензольными кольцами уменьшается, а доля тетрааренов сначала снижается, затем возрастает.

Среди тетраароматических соединений относительная доля аренов периконденсированного типа (пиренов) непрерывно возрастает. Эта величина для гидрогенизата, полученного при 10 МПа, в 1,6 раза выше, чем для продукта, образовавшегося при 4 МПа.

Таблица 3.48. Содержание в гидрогенизатах конденсированных полиароматических углеводородов, определенное с помощью УФ-спектроскопии

Массовая доля аренов, %	Давление		
	4 МПа	7 МПа	10 МПа
Бициклических	7,66	8,18	2,99
Трициклических ^{а)}	4,75	4,17	0,90
Тетрациклических:			
1,2-бензантраценов + 1,2-бензфенантронов	0,51	0,40	0,09
хризенов	1,27	0,68	0,29
пиренов	0,24	0,22	0,09
В сумме полициклических:			
трициклических	32,9	30,5	20,5
тетрациклических	9,5	10,8	14,0
1,2-бензантраценов + 1,2-бензфенантронов	3,5	2,9	2,3
хризенов	8,8	5,0	6,9
пиренов	1,7	1,6	2,1
В сумме тетрациклических:			
1,2-бензантраценов + 1,2-бензфенантронов	25,2	30,8	19,1
хризенов	62,9	52,3	61,7
пиренов	11,9	16,9	19,1

^{а)} Включая соединения с пятичленными и нафтеновыми циклами.

Значения параметра $C/H_{ар}$ и относительная доля тетрациклических аренов в сумме полиароматических соединений изменяются похожим образом. Для диапазона давлений 7–10 МПа изменение доли тетрааренов и величины параметра $C/H_{ар}$ происходило одинаково: оба показателя увеличились на 12–13%. В то же время симбатность показателя $C/H_{ар}$ наблюдается для суммы пиренов и хризенов. Поскольку параметр $C/H_{ар}$ для хризенов и суммы 1,2-бензантраценов и 1,2-бензфенантронов (т.е. для линейных и ангулярных катаконденсированных систем) должен быть одинаковым при допущении равного числа заместителей в ароматическом ядре, можно сделать вывод, что только изменение доли пиренов влияет на величину параметра $C/H_{ар}$. Действительно, увеличение доли пиренов в сумме тетрациклических структур на 13% соответствует росту $C/H_{ар}$ на 12%. С повышением давления гидроочистки высококипящего сырья, содержащего полициклические ароматические системы, в продукте наблюдается обогащение остаточных аренов трудногидрируемыми компактными структурами периконденсированного типа. Поскольку степень превращения в кокс при каталитическом крекинге обычно выше для аренов, обедненных водородом, то следует ожидать, что выход кокса из соединений типа пирен будет заметно выше, чем из производных хризена. Очевидно, при переработке сырья каталитического крекинга, содержащего компоненты с повышенной долей периконденсированных ароматических систем (тяжелые коксовые дистилляты, газойли термодистиллята, угольные дистилляты, сланцевые смолы и др.), типичны ситуации, когда увеличение экономической эффективности крекинга гидроочищенного сырья, связанное с повышением давления гидроочистки, не будет адекватным приросту затрат на проведение процесса, поскольку рост капитальных и эксплуатационных затрат на повышение давления гидроочистки, по-видимому, может превысить прибыль от увеличения конверсии сырья и выхода целевых продуктов крекинга.

Из изложенного материала очевидно, что выбор давления гидроочистки сырья каталитического крекинга с высокой ароматичностью должен осуществляться на основе учета не только традиционных факторов (глубины обессеривания, деазотирования, стабильности работы катализатора, реакторного блока и т.д.), но и глубокого понимания особенностей превращения полиаренов в процессе гидроочистки и значительных колебаний их состава в балансе остаточных ароматических соединений гидроочищенного продукта в зависимости от давления процесса. Очевидно, отмеченная неравномерность реагирования полициклических аренов при изменении давления гидроочистки может сказываться и на эффективности процессов гидрообессеривания и гидродеазотиро-

вания, если доля периконденсированных ареновых систем в сырье будет достаточно высокой (угольные дистилляты, тяжелые фракции газойлей коксования в чистом виде и т.п.).

3.5.2. Модификация катализатора и состав продуктов крекинга

Наиболее перспективным из известных методов получения светлых нефтепродуктов из остаточного нефтяного сырья остается каталитический крекинг. Однако чтобы подвергнуть крекингу тяжелые нефтяные фракции, такие как мазут, необходимо решить ряд задач, важнейшей из которых является предотвращение отравления катализатора металлами (Ni, V, Cu, Fe и др.), содержащимися в нефтях. Накопление металлов на катализаторе значительно снижает конверсию исходного сырья и выход целевых продуктов, способствует образованию водорода и кокса. Один из методов уменьшения вредного воздействия металлов — обработка отравленных катализаторов пассиваторами, в качестве которых могут быть использованы некоторые соединения сурьмы, олова и других элементов [434—436]. Метод пассивации позволяет перерабатывать нефтяное сырье с высоким содержанием металлов по существующей технологии каталитического крекинга с хорошими технико-экономическими показателями [437]. Влияние пассивации на состав продуктов крекинга и качество получаемых топлив изучено недостаточно.

Рассмотрим пример применения ЯМР для решения такой задачи путем изучения ФС катализаторов крекинга, полученных на свежем, отравленном и реактивированном образцах промышленного микросферического цеолитсодержащего катализатора [438, 439]. Характеристики ФС таких катализаторов, элементный состав и содержание в них бензина представлены в табл. 3.49. В результате реактивации катализатора количество α -протонов по отношению к ароматическим ядрам и протонов метиленовых групп в алкильных цепях снижается и приближается к уровню в катализате на неотравленном катализаторе, хотя количество протонов концевых групп алкильных цепей для всех катализаторов одинаково. В катализате, полученном на реактивированном катализаторе, зафиксировано наибольшее содержание ароматических и наименьшее содержание бензильных протонов, что связано со снижением степени замещения ароматических колец (т.е. после пассивации в катализате преобладают алкилбензолы с невысокой степенью замещения колец). Параметр ароматичности изменяется незначительно. Содержание третичных и четвертичных углеродных атомов после пассивации превосходит таковое для катализаторов, полученных как на отравленном, так и на свежем катализаторе. Содержание метиленовых групп в катализате после реактивации отравленного катализатора —

наименьшее. Все эти результаты прямо указывают на значительное увеличение разветвленности алкильных фрагментов в соединениях реактивированного катализата и снижение содержания в нем малозамещенных структур.

Общее число углеродных атомов, принадлежащих циклическим фрагментам в продуктах, изменяется сравнительно мало, однако отношение нафтеновых колец к ароматическим после пассивации увеличивается в два раза, втрое превосходя соответствующее отношение в продукте, полученном на свежем образце катализатора.

Полученную совокупность результатов можно объяснить следующим образом. При крекинге нефтяного сырья на свежем ка-

Таблица 3.49. Характеристики продуктов крекинга атмосферного газойля красnodарской нефти и параметры их спектров ЯМР ^1H и ^{13}C

Показатель	Катализатор		
	свежий	отравленный	реактивированный
Никель, % (мас.)	—	0,75	0,75
Сурьма, % (мас.)	—	—	0,80
Выход катализата, % (мас.)	78,1	79,9	80,2
Содержание бензина, % (мас.)	64,7	53,4	59,5
Атомное отношение H/C	1,60	1,52	1,55
Доля в общей сумме атомов H:			
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,12	0,11	0,17
H_{α}	0,19	0,16	0,14
H_{β}	0,39	0,43	0,40
H_{γ}	0,30	0,30	0,30
Доля в общей сумме атомов C:			
$\text{C}_{\text{ар}}$	0,14	0,13	0,14
$\text{CH}_{\text{ар}}$	0,21	0,20	0,20
$\text{C}_{\text{ч}}$	0,02	0,05	0,07
$\text{C}_{\text{т}}$	0,10	0,10	0,12
$\text{C}_{\text{в}}$	0,28	0,28	0,28
$\text{C}_{\text{п.и}}$	0,16	0,15	0,15
$\text{C}_{\text{п.н}}$	0,09	0,08	0,08
Число циклов на углеродный атом ^{а)} :			
ароматических	0,060	0,065	0,052
нафтеновых	0,019	0,047	0,072
Степень замещения ароматических колец	0,41	0,43	0,30
Средняя длина цепи заместителей	4,7	5,4	5,9
Степень разветвленности	0,28	0,23	0,28
Степень конденсации	0,029	0,152	0,092

^{а)} Методика расчета этого и последующих параметров приведена в работе [174].

тализаторе происходит интенсивное расщепление длинных алкильных фрагментов и нафтеновых колец. Разрушение прочных ароматических структур идет в меньшей степени. При отравлении катализатора металлами, особенно никелем, резко возрастает вклад реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов, что объясняет преобладание в катализатах, полученных на свежем и отравленных образцах, ароматических колец по сравнению с нафтеновыми. После обработки отравленного катализатора пассиватором дегидрирующие свойства никеля резко подавляются, однако активность такого катализатора не может достичь уровня свежего катализатора в силу ряда причин. Основная из них — снижение удельной поверхности за счет блокирования пор цеолита металлами и частичного его разрушения (особенно в случае отравления ванадием), поэтому крекинг сырья на реактивированном катализаторе идет мягче, чем на свежем. Следствием этого является сохранение значительной части нафтеновых колец при крекинге на реактивированном образце. На свежем катализаторе алкилирование протекает быстрее, однако образующиеся соединения вновь легко подвергаются крекингу. Это, в частности, подтверждается высоким выходом на свежем катализаторе ароматических соединений с метильными заместителями, которые образуются в результате крекинга более длинных алкильных заместителей. Дегидрирование углеводородов, катализируемое никелем, приводит к значительно более высокой степени конденсации ароматических колец в случае отравленного катализатора.

Таким образом, обработка отравленного никелем цеолитсодержащего катализатора крекинга пассиватором тяжелых металлов на основе сурьмы приводит к увеличению выхода бензина. Установлено, что в результате пассивации никеля сурьмой в продуктах крекинга газойля на отравленном катализаторе возрастает содержание нафтеновых углеводородов, степень разветвленности алифатических структур и снижение выхода конденсированных ароматических структур.

Поскольку дезактивация катализаторов отлагающимися на них тяжелыми металлами в процессе каталитического крекинга остаточного нефтяного сырья ведет к уменьшению выхода бензиновой фракции и увеличению нежелательных в процессе кокса и водорода, а обработка катализаторов после отравления пассиваторами приводит к значительному увеличению выхода бензиновой фракции и изменению фрагментного состава, целесообразно заранее изменять свойства катализатора путем предварительной обработки пассиватором, что позволяет повысить стойкость катализатора к отравлению металлами.

Фракционный и фрагментный состав жидких продуктов, полученных на катализаторах крекинга, модифицированных соедине-

ниями сурьмы, приведен в табл. 3.50. Модификация катализаторов изменяет фракционный состав продуктов. Содержание бензиновой фракции в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля на предварительно модифицированном, а затем отравленном никелем катализаторе возрастает по сравнению с отравленным на 12%, хотя заметного изменения содержания фракции, выкипающей в интервале 200—350°C, при этом не происходит. Сопоставление фракционных составов жидких продуктов, полученных на модифицированном и свежем катализаторах, обнаруживает аналогичное возрастание выхода бензиновых фракций, но в этом случае содержание увеличивается только на 4% [с 55,0 до 58,7% (мас.)]. Поскольку количество никеля, нанесенного на катализатор, моделирует время его эксплуатации (с учетом равного содержания Ni в опытах с отравлением модифицированного сурьмой и немодифицированного катализаторов), можно заключить, что за время, в течение которого на модифицированном катализаторе выход бензина уменьшается на 8%, на немодифицированном выход падает на 16%. Следовательно, модификация катализатора вдвое увеличивает срок его службы.

Таблица 3.50. Влияние модификации катализатора на состав продуктов крекинга газойля

Показатель	Катализатор			
	свежий	модифицированный	отравленный	отравленный с предварительной модификацией
Содержание бензиновой фракции, % (мас.)	55,0	58,7	38,4	50,6
Содержание фракции 200—350°C, % (мас.)	37,7	36,9	41,3	41,0
Доля в ΣH :				
$H_{ар}$	0,21	0,19	0,17	0,19
$H_{\alpha 1}$	0,14	0,15	0,06	0,12
$H_{\alpha 2}$	0,15	0,10	0,16	0,15
H_{β}	0,32	0,29	0,44	0,33
H_{γ}	0,17	0,27	0,17	0,20
Доля в ΣC :				
$C_{ар}$	0,15	0,18	0,16	0,20
$\Sigma H_{ар}$	0,26	0,26	0,25	0,27
$C_{в+ч}$	0,27	0,24	0,37	0,26
$C_{т}$	0,08	0,07	0,03	0,05
$C_{п,и}$	0,15	0,17	0,11	0,13
$C_{п,н}$	0,09	0,08	0,08	0,08

Технические характеристики получаемых каталитическим крекингом продуктов зависят не столько от их фракционного состава, сколько от особенностей строения углеводородов, являющихся их компонентами. Поэтому вновь важно знать количественный фрагментный состав последних. В спектрах ЯМР ^1H наличие четко выраженного минимума спектральной плотности между двумя группами сигналов в диапазоне 2,0—4,0 м.д. позволяет разделить диапазон H_α , отвечающий содержанию протонов в α -положении к ароматическому кольцу, на два поддиапазона: $\text{H}_{\alpha 1}$ (2,0—2,4 м.д.) и $\text{H}_{\alpha 2}$ (2,4—4,0 м.д.). На основе сопоставления значений химических сдвигов ^1H с известными [148] для алкилбензолов, первый из них относят к группам CH_3 , а второй соответствует протонам CH_2 -групп, присоединенным к ароматическому кольцу. Применение при регистрации спектров ЯМР ^1H биядерного реагента $\text{Ag}(\text{fod})/\text{Yb}(\text{fod})_3$, эффективно смещающего сигналы H_α алкилароматических соединений [440], полностью подтвердило такое отнесение этих групп сигналов. Из спектров ЯМР ^1H можно заключить, что состав продуктов крекинга в основном определяется соотношением полизамещенных алкилароматических соединений и линейных алканов, что и предопределяет выход бензиновых фракций. Количественные характеристики, представленные в табл. 3.50, подтверждают это.

Наиболее яркое отличие продуктов, полученных на отравленном немодифицированном катализаторе, состоит в том, что для них содержание протонов в β -положении к ароматическому кольцу существенно (на 30% и более) превосходит таковое в трех других продуктах, хотя содержание $\text{H}_{\text{ар}}$, H_α и H_γ для этого продукта — наименьшее. Это объясняется тем, что модификация катализатора приводит к уменьшению содержания в жидких продуктах крекинга алканов и алкилбензолов с длинными неразветвленными алифатическими фрагментами. Аналогичная тенденция может быть отмечена при сравнении продуктов, полученных на модифицированном и свежем катализаторах. Кроме того, доля протонов в концевых метильных группах алкильных цепей в продуктах с применением модифицированного, а также отравленного после предварительной модификации образцах катализатора выше, чем в продуктах с применением немодифицированных катализаторов.

Способ подготовки катализатора, изменяя соотношение H_α и H_β в целом, существенно влияет на соотношение $\text{H}_{\alpha 1}$ и $\text{H}_{\alpha 2}$. Так, на отравленном никелем катализаторе значение $\text{H}_{\alpha 1}$ вдвое ниже по сравнению со значениями, полученными для других продуктов. Соответственно, изменяется и выход бензиновых фракций в этих продуктах, поскольку метилбензолы — один из доминирующих

компонентов. Отсюда следует, что модификация катализаторов сопровождается увеличением степени разветвленности алкильных фрагментов алкилбензолов и уменьшением содержания фрагментов нормального строения. Это подтверждается результатами, полученными из спектров ЯМР ^{13}C : доля CH_3 -групп, связанных непосредственно с ароматическим кольцом, в продуктах, полученных на модифицированных катализаторах, несколько выше, чем при использовании немодифицированного катализатора, а CH_2 -групп, принадлежащих алканам нормального строения, — наоборот, ниже. Фактор ароматичности (сумма углеродных атомов, входящих в состав ароматических ядер) продуктов крекинга также выше в случае применения модификации катализаторов.

Совокупность полученных результатов показывает, что в жидких продуктах после модификации катализаторов содержание ароматических фрагментов увеличивается. Более того, можно утверждать (см. разд. 3.2.1), что октановое число бензиновой фракции также возрастает на 5—7 ед. ОЧ.

3.5.3. Гидроочистка тяжелого нефтяного сырья

Проблема эффективного использования продуктов гидроочистки тяжелых нефтяных фракций в качестве сырья вторичных процессов становится все более актуальной. Из этого следует необходимость детального исследования продуктов гидроочистки и влияния на их характеристики особенностей катализаторов. Так, в [441] с помощью адсорбционной хроматографии и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C исследован структурно-групповой состав газойля с пределами кипения 74—169°C и продуктов его гидрооблагораживания на Al-Ni-Mo катализаторе при 300—420°C и 13,9 МПа. В [442] методом жидкостной хроматографии изучен состав мазута и продуктов его гидропереработки на Al-Ni-Mo катализаторе при 300—420°C и 6,1 МПа. Расширение сырьевой базы процесса и различия в требованиях к качеству его продуктов делают необходимым увеличение ассортимента катализаторов и анализ особенностей их каталитического действия. В качестве объекта был взят крекинг-остаток западно-сибирской нефти, имеющий следующие характеристики: н.к. — 246°C; 50% выкипает до 462°C, 70% — до 522°C; содержание C — 86,9%, H — 9,95%, S — 1,08%, Ni — $2,8 \cdot 10^{-3}\%$, V — $1,8 \cdot 10^{-3}\%$, асфальтенов — 11,1%; коксуемость — 12%. Гидроочистку проводили [443, 444] в проточном реакторе в течение 200 ч при температуре 400°C и давлении 10 МПа, скорости подачи сырья 1 ч^{-1} , соотношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нл/л}$ в присутствии Ni-Mo катализатора, нанесенного на Al_2O_3 (АНМ); содержащего

добавку широкопористого Al_2O_3 ($\text{A}_{\text{ш}}\text{HM}$), добавку SiO_2 ($\text{A}_{\text{Si}}\text{HM}$) или щелочную добавку ($\text{A}_{\text{Na}}\text{HM}$); нанесенного на гидратированный TiO_2 (THM). Концентрация MoO_3 — $13,0 \pm 1,0\%$ (мас.), NiO — $4,5 \pm 0,5\%$ (мас.), размер зерен — 2–4 мкм. Характеристики катализаторов приведены в табл. 3.51. Пробы для исследования, усредненные за 8 ч, отбирали через 30–40 ч.

В табл. 3.52 и 3.53 представлен использованный в настоящем случае вариант разбиения спектров ЯМР ^1H на диапазоны и значения структурных параметров, полученные для сырья и гидрогенизатов, отобранных в начальный и конечный периоды работы катализатора.

Таблица 3.51. Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Насыпная масса, $\text{г}/\text{см}^3$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
АНМ	180	0,69	0,53	11,8
$\text{A}_{\text{Na}}\text{HM}$	140	0,68	0,62	17,7
$\text{A}_{\text{Si}}\text{HM}$	180	0,81	0,35	7,7
$\text{A}_{\text{ш}}\text{HM}$	160	0,52	0,81	20,2
THM	200	1,00	0,30	6,0

Таблица 3.52. Структурные параметры из спектров ЯМР ^1H

Параметр	Диапазон ХС ^1H , м.д.	Отнесение
H_{M}	0,5–1,0	Атомы водорода CH_3 -групп парафинов и CH_3 -групп в γ -положении к моноароматическому кольцу
H_{B}	1,0–1,45	Атомы водорода в CH_2 -группах парафинов, β - CH_3 -групп моноароматических колец
H_{H}	1,45–2,0	Атомы водорода нафтеновых и CH -групп изопарафинов
$\text{H}_{\text{ам}}$	2,0–2,37	Атомы α - CH_3 -групп при моноароматических кольцах и олефиновых фрагментах
$\text{H}_{\text{ап}}$	2,37–2,65	Атомы водорода α - CH_3 -групп при конденсированных ароматических системах
$\text{H}_{\text{ав}}$	2,65–4,0	Атомы водорода α - CH - и CH_2 -групп при моно- и конденсированных ароматических структурах
$\text{H}_{\text{ол}}$	4,5–6,3	Атомы водорода олефиновых групп
$\text{H}_{\text{арм}}$	6,3–7,05	Атомы водорода моноароматических колец
$\text{H}_{\text{арб}}$	7,05–7,5 ^{а)}	Атомы водорода бициклических систем
$\text{H}_{\text{арк}}$	7,5–8,2 ^{а)}	Атомы водорода конденсированных ароматических систем
$\text{H}_{\text{арг}}$	8,2–9,0	Атомы водорода ароматических гетероатомных колец, содержащих N, O

^{а)} В этом диапазоне находятся также сигналы протонов бенз- и дибензтиофеновых структур.

Промежуточный период характеризуется в большинстве случаев монотонным изменением параметров. Количественная обработка спектров ЯМР ^1H показала, что 90% водорода сосредоточено в насыщенных нафтенопарафиновых структурах, 8–9% принадлежит ароматическим соединениям. Степень ароматичности составляет 0,4. Это является свидетельством высокой конденсации ароматических молекул. Из сопоставления значений структурных параметров следует, что при гидроочистке крекинг-остатка на Al-Ni-Mo катализаторах различных модификаций наблюдается снижение числа протонов бициклических, поликонденсированных, гетероциклических ароматических систем ($\text{H}_{\text{арб}}$, $\text{H}_{\text{арк}}$, $\text{H}_{\text{арг}}$) и метильных групп в α -положении к ним ($\text{H}_{\text{ап}}$), а также олефиновых фрагментов ($\text{H}_{\text{ол}}$). При этом увеличивается количество протонов метильных групп парафиновых цепей (H_{M}), моноароматических колец ($\text{H}_{\text{арм}}$) и метильных заместителей при них ($\text{H}_{\text{ам}}$). Изменение содержания протонов H_{H} , $\text{H}_{\text{ав}}$, H_{B} неоднозначно. Приближение значений структурных параметров к значениям, характерным для сырья, в зависимости от времени работы катализатора указывает на его дезактивацию. Уменьшение количества водорода конденсированных ароматических систем разной степени конденсации свидетельствует о протекании гидрирования. Снижение интенсивности сигналов протонов в области 7,26–8,2 м.д. может быть обусловлено распадом структур, содержащих тиофеновые фрагменты. На рис. 3.21, а, б приведена взаимосвязь между изменением содержания $\text{H}_{\text{арб}}$, $\text{H}_{\text{арк}}$ и $\text{H}_{\text{арг}}$ после контакта сырья с катализатором и степенью обессеривания в ходе процесса.

Такое сопоставление правомерно, поскольку в сырье данного типа сера присутствует главным образом в виде конденсированных ароматических тиофеновых соединений, следовательно, удаление

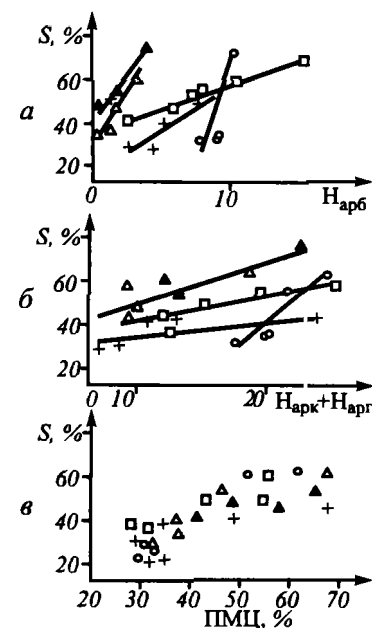


Рис. 3.21. Взаимосвязь между обессеривающей активностью катализатора и степенью изменения содержания протонов (а, б) и парамагнетизма (в):

○ — $\text{A}_{\text{Na}}\text{HM}$, × — $\text{A}_{\text{Si}}\text{HM}$, Δ — $\text{A}_{\text{ш}}\text{HM}$, ▲ — THM, □ — АНМ

ее должно быть в той или иной мере связано с гидрированием. Степень снижения доли $H_{арб}$ для большинства катализаторов не превышает 10%, а в случае $H_{арк}$ и $H_{арг}$ — находится в интервале 10—30%. Это может быть объяснено менее интенсивным гидрированием бициклических ароматических соединений в сравнении с высококонденсированными, а также превращением последних в бициклические. Для всех катализаторов характерно симбатное изменение степени удаления серы и уменьшения числа ароматических атомов водорода конденсированных систем (рис. 3.21, а, б). В начальный период работы активность катализаторов в обоих направлениях максимальна, а по мере дезактивации происходит ее падение. Вместе с тем в зависимости от катализатора наблюдается различное соотношение этих двух процессов, что особенно заметно при сопоставлении концентрации серы и $H_{арб}$.

Так, для ТНМ, наиболее активного в процессе удаления серы, характерно слабое изменение концентрации $H_{арб}$, а катализатор с самым сильным изменением последней ($A_{Na}HM$) уступает ему по степени обессеривания. В меньшей степени это выявляется при рассмотрении взаимосвязи гидрирования более конденсированных ароматических систем и обессеривания. При достаточно близких значениях параметров $H_{арб}$, $H_{арк} + H_{арг}$ для ряда катализаторов различия в степени обессеривания существенны. Наблюдаемые закономерности подтверждают существующее представление о том, что гидрирование и разрыв связей $C-S$ протекают на разных

Таблица 3.53. Фрагментный состав крекинг-остатка и продуктов его гидроочистки на никель-молибденовых катализаторах

Катализатор	$H_{арг}$	$H_{арк}$	$H_{арб}$	$H_{арм}$	$H_{ав}$	$H_{ап}$	$H_{ам}$	H_n	H_b	H_m	H_o
Крекинг-остаток	0,91	3,14	3,51	1,58	8,21	2,88	3,31	12,36	44,67	19,27	0,16
$A_{Na}HM^a)$	0,65	2,34	3,09	2,07	7,86	2,48	3,45	12,52	45,15	20,34	0,04
	0,70	2,53	3,19	2,03	8,14	2,59	3,58	12,40	44,93	19,88	0,05
$A_{Si}HM$	0,71	2,34	3,20	2,03	7,76	2,34	3,36	12,31	45,28	20,16	0,05
	0,92	2,84	3,44	1,87	8,29	2,69	3,52	12,37	44,40	19,50	0,10
$A_{ш}HM$	0,73	2,56	3,34	1,80	8,51	2,43	3,43	12,32	44,92	19,82	0,04
	0,80	2,72	3,47	2,05	8,41	2,67	3,39	12,76	43,81	20,00	0,05
ТНМ	0,70	2,33	3,29	2,03	8,70	2,41	3,49	12,45	45,16	20,01	0,02
	0,91	2,79	3,50	1,90	8,49	2,66	3,44	12,23	44,58	19,45	0,05
АНМ	0,63	2,27	2,85	2,05	7,80	2,44	3,43	12,61	45,22	20,65	0,04
	0,77	2,70	3,38	1,92	8,44	2,67	3,52	12,36	44,41	19,78	0,05

^{a)} Здесь и далее: первая строка — начальный период работы катализатора, вторая — конечный (200 ч).

активных центрах, а гидрообессеривание осуществляется по двум маршрутам, один из которых включает на начальной стадии образование продуктов гидрирования без разрыва связей $C-S$, а при реализации другого разрыв связей $C-S$ может предшествовать гидрированию углеродных фрагментов. Такая схема превращения использовалась при описании гидрогенолиза тиофена, а также более сложных моделей [442]. Превращение по первому маршруту происходит через образование π -комплекса с катализатором, а по второму — мультиплетного комплекса, претерпевающего разрыв по связи $C-S$.

Количество продуктов того или другого типа превращения должно зависеть от свойств катализатора и прежде всего — от соотношения гидрирующей функции и способности разрывать связь $C-S$. Например, при гидрогенолизе дибензтиофена на $Al-Co-Mo$ катализаторе преимущественно образуется бифенил и лишь незначительное количество циклогексилбензола и бициклогексана. Значительное увеличение (на 28—31%) $H_{арм}$ в гидрогенизатах может быть вызвано повышением содержания бензола и его производных, а также снижением степени замещения моноароматических соединений. Содержание протонов метильных групп в полиароматических соединениях ($H_{ап}$) в продуктах гидрирования меньше, чем в сырье. К концу испытания оно увеличивается до 89% от исходного значения. Снижение доли $H_{ап}$ связано с гидрированием конденсированных молекул и переходом $H_{ап}$ в $H_{ам}$, значение которого соответствует количеству α -метильных протонов моноароматических структур. Увеличение значений $H_{ам}$ после контакта сырья с катализатором, кроме того, обусловлено гидрогенолизом бенз- и дибензтиофеновых структур.

Изменение параметра H_n несет неоднозначную информацию. Гидрирование ароматических соединений повышает, а крекинг понижает количество нафтенового водорода (H_n). В то же время при одновременном увеличении или уменьшении гидрирующей и крекирующей активности катализаторов этот параметр остается постоянным. Раскрытие нафтеновых циклов приводит к появлению протонов CH_2 -групп длинных парафиновых цепей (H_b), и взаимодействие крекинг-остатка с катализаторами данного типа вызывает увеличение H_b . Количество атомов водорода CH - и CH_2 -групп при ароматических циклах ($H_{ав}$) уменьшается после контакта с катализатором (исключение составляет $A_{ш}HM$). К концу эксперимента $H_{ав}$ для продуктов гидрирования, полученных на катализаторах $A_{ш}HM$, ТНМ и АНМ, становится выше, чем в сырье. Это можно объяснить опережающим падением крекирующей способности (активности) катализатора по сравнению с гидрирующей и

изменением в процессе крекинга соотношения парафиновых ароматических структур с CH- и CH_2 -группами в α -положении.

В гидрогенизатах наблюдается увеличение числа метильных протонов насыщенных соединений (H_M). Антибатное изменение значений параметров H_M и $H_{ав}$ свидетельствует о том, что увеличение H_M связано с ростом числа длинных парафиновых цепей. Величина приращения H_M зависит от крекирующей активности катализатора, мерой которой может служить отношение $\Delta H_M/H_M$, где ΔH_M — разность между значениями H_M сырья и гидрогенизата.

Гидрирующая активность катализатора (A) в первую очередь влияет на количество конденсированных протонов, следовательно, она определяется долей гидрированных фрагментов ароматических углеводородов относительно сырья, равной

$$A = \frac{\Delta(H_{арг} + H_{арк} + H_{арб})}{H_{арг} + H_{арк} + H_{арб}} \quad (3.45)$$

Тогда из выражения

$$C = \frac{\Delta H_M (H_{арг} + H_{арк} + H_{арб})}{H_M \Delta(H_{арг} + H_{арк} + H_{арб})} \quad (3.46)$$

рассчитывается “эффективный вклад” крекинга (C) относительно процессов гидрирования (табл. 3.54). Из полученных результатов следует, что наибольшей гидрирующей активностью обладает катализатор $A_{Na}HM$, а крекирующей — A_{NH} . По мере дезактивации катализаторов гидрирование и крекинг идут медленнее.

Исключение составляет $A_{ш}HM$, для которого изменение параметра C за 200 ч работы увеличивается ~ в 2 раза. Процесс гидрокрекинга связан с деструкцией высококонденсированных полисопряженных молекул, наличием которых обусловлен парамагнетизм в нефтепродуктах. Спектры ЭПР крекинг-остатка и его гидроге-

Таблица 3.54. Показатели активности катализаторов^{а)}

Катализатор	A, %	B, %	C, %	Катализатор	A, %	B, %	C, %
$A_{Na}HM$	19,6 ^{б)}	5,5	28,1	TNM	16,4	3,8	23,2
	15,1	3,2	21,2		4,8	0,9	18,7
$A_{Si}HM$	17,3	4,6	26,6	A_{NH}	18,0	7,2	40,0
	4,8	1,2	25,0		9,4	2,6	27,6
$A_{ш}HM$	12,3	2,8	22,8				
	7,5	3,8	50,7				

^{а)} A и C — см. формулы (3.45) и (3.46); $B = \Delta H_M/H_M$.

^{б)} Первая строка — начальный период работы катализатора, вторая — через 200 ч.

низатов состоят из двух типов сигналов. Один с $g = 2,0034$, близким к g -фактору свободного электрона, относится к радикалу, де-локализованному в полисопряженной системе. Другой сигнал соответствует спектру V^{+4} , который в нефтепродуктах находится в виде ванадия порфиринового комплекса. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) оценивали по первому сигналу. В начальный период работы катализатора концентрация ПМЦ в гидрогенизатах снижается, а с увеличением времени гидрирования — повышается, что указывает на ослабление деструктивных процессов вследствие дезактивации катализатора. К концу испытания количество ПМЦ достигает 57—67% от сырья, а число конденсированных ароматических систем 85—95% (табл. 3.55).

Такое несоответствие вызвано тем, что содержание ПМЦ в большей мере отражает степень конденсации ароматических молекул, чем параметр $N_{конд}$. Значение $N_{конд}$ определяется как сумма конденсированных, бициклических и гетероциклических протонов. Степень обессеривания и концентрация ПМЦ меняются в одних пределах (ПМЦ — 27—67%, сера — 30—69%). Это подтверждает то, что снижение концентрации ПМЦ и удаление серы являются следствием одного процесса — деструкции конденсированных систем. Разброс точек, по-видимому, обусловлен удалением серы из молекул, не входящих в полисопряженную структуру. Характер взаимосвязи содержания серы и ПМЦ позволяет предположить, что щелочная добавка (в $A_{Na}HM$) влияет на удаление серы, не включенной в конденсированную систему, а TiO_2 в TNM способствует распаду последней.

Пример, представленный в этом разделе, показывает, что сочетание доступных и экспрессных методов ЯМР ^1H и ЭПР без применения более трудоемкого метода ЯМР ^{13}C позволяет весьма успешно решать проблемы оценки активности катализаторов в процессах крекинга и гидрирования.

Таблица 3.55. Влияние катализатора на относительное содержание ПМЦ, серы, $N_{конд}$, %

Параметр	$A_{Na}HM$	$A_{Si}HM$	$A_{ш}HM$	TNM	A_{NH}
ПМЦ	53 ^{а)}	28	27	28	45
	67	62	65	57	67
Сера	40	52	42	30	39
	50	69	58	55	59
$N_{конд}$	80	83	88	84	76
	85	95	92	95	91

^{а)} Первая строка — начальный период работы катализатора, вторая — через 200 ч.

3.6. Сероорганические соединения нефти

Из предшествующих разделов складывается впечатление, что наиболее корректно метод спектроскопии ЯМР может быть применен для установления химического состава углеводородной части нефтей. В связи с вовлечением в процессы переработки высокосернистых нефтей и тяжелых нефтяных остатков, обогащенных гетероатомными компонентами, возникает необходимость структурно-группового анализа последних, в первую очередь — наиболее представительных органических соединений серы. Использование традиционных видов спектроскопии ЯМР, т.е. ЯМР на ядрах водорода и углерода, для анализа смесей сероорганических соединений (СОС) нефти малоэффективно, поскольку ХС ^1H и ^{13}C ядер, находящихся в α - и тем более в β - и γ -положениях к атому сульфидной серы, не отличаются от ХС CH_2 -групп в соответствующих положениях к углероду [388]. Анализ структурных особенностей продуктов окисления сероорганических соединений нефти и угля методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C можно проводить только при надежном разделении их на фракции, близкие по структурно-групповому составу. Кроме того, необходимо отделить кислородсодержащие соединения, так как ХС ^{13}C атомов углерода в α -положении к кислороду близки по значению к ХС ^{13}C сульфоксидов и сульфонов [445].

Даже при выполнении всех этих требований метод ЯМР ^1H и ^{13}C при исследовании смесей сульфоксидов и сульфонов встречает трудности идентификации и оценки атомов серы различных типов. Более перспективным для исследования СОС является метод спектроскопии ЯМР непосредственно на ядрах ^{33}S (см. разд. 1.1.4). В настоящее время известны работы, в которых с помощью спектроскопии ЯМР ^{33}S исследовали смеси сероорганических соединений высококипящих фракций нефти [446] и нефтяных асфальтенов [447]. Авторы [446], используя данные по ХС ^{33}S в различных классах модельных сульфонов, идентифицировали основные типы сероорганических соединений в исследуемых фракциях, тогда как в работе [447] делается вывод, что спектроскопия ЯМР ^{33}S неперспективна в количественном анализе соединений серы нефтяных фракций из-за очень широких резонансных сигналов ^{33}S .

В настоящем разделе представлены результаты исследования структурных особенностей органических соединений серы, выделенных из нефти, и проведено количественное определение содержания атомов серы в различных классах СОС совокупностью методов спектроскопии ЯМР ^{33}S , ^{17}O , ^{13}C и ^1H [448—450].

Исследованы сульфоны (I—IV) дизельных фракций ромашкинской и арланской нефтей, полученные двухстадийным окислением и вакуумной разгонкой на более узкие фракции сернистых концентратов [448]. Физико-химические характеристики фракций сульфонов ромашкинской нефти (табл. 3.56) и результаты полярографического восстановления сульфонов позволили сделать предварительное заключение о составе групп I—IV: группы I, II представлены моно- и бициклическими, би- и трициклическими алифатическими сульфонами соответственно; группы III, IV — производными бензтиофендиоксида. В группах I—III присутствуют производные дибензтиофендиоксида, содержание которых по данным химического анализа в группе III достигает 52%. Методом спектроскопии ЯМР ^{33}S идентифицированы основные типы сульфонов групп I—IV (табл. 3.57). Значения ХС ^{33}S фракций групп I, II соответствуют структуре пятичленных алициклических сульфонов. Для фракций 1—5 группы III ХС ^{33}S равен 348 м.д., а для фракции 6 — 333 м.д., что характерно для производных бензтиофендиоксида и дибензтиофендиоксида соответственно. Фракции группы IV представлены производными бензтиофендиоксида. Ширина резонансных линий ($\nu_{1/2}$) в спектрах ЯМР ^{33}S большинства фракций не превышает 300 Гц.

Таблица 3.56. Физико-химические характеристики фракций нефтяных сульфонов, полученных окислением дизельной фракции ромашкинской нефти

Группа	Фракция	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}^a$	n_d^{20}	d_4^{20}	ММ	С, % (мас.)	Н, % (мас.)	С, % (мас.)
I	1	98—149	1,4911	1,0213	227	66,60	10,14	9,46
	2	149—163	1,4963	1,0526	233	66,16	10,45	11,42
	3	163—174	1,5003	1,0591	243	66,22	9,82	11,40
	4	174—182	1,5050	1,0606	269	68,40	10,23	11,38
	5	182—197	1,5084	1,0568	283	69,25	9,70	9,92
	6	197—210	1,5180	1,0584	321	70,53	9,84	9,21
II	1	70—110	1,4919	—	—	70,00	10,39	7,99
	2	110—146	1,5159	—	—	66,13	8,96	10,41
	3	146—164	1,5257	—	—	66,88	8,89	10,39
	4	164—178	1,5322	—	—	68,83	8,87	10,62
	5	178—187	1,5408	—	—	70,55	8,76	9,61
III	1,2	132—142	1,5682	1,1540	229	66,18	7,60	12,49
	3	142—146	1,5705	1,1568	240	67,22	7,01	12,89
	4	143—163	1,5729	1,1529	251	67,90	7,15	12,27
	5	163—179	1,5835	1,1624	265	70,04	7,11	11,66
	6	179—195	1,5957	1,1733	270	71,46	7,17	11,60
IV	1	160—168	1,5318	1,0286	303	73,91	9,60	8,36
	2	168—195	1,5378	1,0467	307	73,41	9,04	8,50
	3	195—210	1,5400	1,0331	321	75,23	9,60	6,85

^{a)} При давлении, Па: I — 29,3; II — 10,7; III — 8,0; IV — 9,3.

Для ряда фракций не удалось зарегистрировать спектры ЯМР ^{33}S даже за 12 ч, что обусловлено большим разнообразием строения сульфонов при низкой молярной концентрации каждого компонента.

Высокая чувствительность ХС ^{17}O к структурным особенностям молекул и как следствие — высокая информативность этого метода отмечались неоднократно [192]. Спектры ЯМР ^{17}O с хорошим отношением сигнал/шум получены для нескольких фракций групп I, III. Значения ХС ^{17}O (160 м.д. и 130 м.д.) для этих фракций подтверждают выводы о структуре сульфонов, сделанные на основании спектров ЯМР ^{33}S . Однако существенные временные затраты (8—12 ч) и большие значения полуширины линий (600—800 Гц) ограничивают возможности метода ЯМР ^{17}O в количественном анализе состава окисленных СОС. Параметры фрагментного состава СОС представлены в табл. 4.58—4.59. Для фракций группы I характерно наличие длинных алифатических заместителей ($H_\beta = 0,544 \div 0,589$). Наличие в спектрах групп I, II резонансных сигналов ароматических протонов подтверждает результаты химического анализа о присутствии в них дибензтиофендиоксидов. Из распределения водорода по структурным фрагментам групп II, IV видно, что они представлены производными бенз- и дибензтиофендиоксидами с короткими алкильными заместителями в III ($L = 1,9 \div 2,0$ углерод-

Таблица 3.57. Параметры спектров ЯМР ^{33}S и ^{13}C отдельных фракций нефтяных сульфонов ромашкинской нефти

Ядро	Параметр	Группа/фракция ^{а)}				
		I/6	II/6	III/3	III/6	IV/3
^{33}S	ХС ^{33}S	368	373	348	333	343
	$\nu_{1/2}$	290	900	150	300	265
^{13}C	$C_{\text{ач}}$ ^{б)}	0,085	0,172	0,353	0,330	0,229
	$C_{\text{ат}}$	0,052	0,104	0,239	0,270	0,129
	$C_{\text{т}}$	0,162	0,128	0,029	0,049	0,107
	$C_{\text{в+ч}}$	0,428	0,304	0,149	0,168	0,313
	$C_{\text{пи}}$	0,075	0,087	0,054	0,079	0,088
	$C_{\text{пн}}$	0,108	0,127	0,176	0,105	0,133
	$\text{CH}-\text{SO}_2$	0,059	0,045	0,00	0,00	0,00
	CH_2-SO_2	0,030	0,035	0,00	0,00	0,00

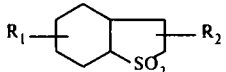
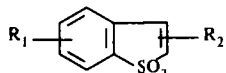
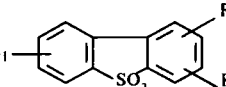
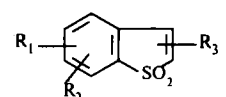
^{а)} ХС ^{33}S фракций I—5 группы I — 372—368 м.д.

^{б)} Представлена доля соответствующих атомов углерода; $\Sigma C_i = 1$.

Таблица 3.58. Распределение атомов водорода по структурным фрагментам нефтяных сульфонов ромашкинской нефти

Группа	Фракция	$H_{\text{ар}}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
I	1	0,017	0,163	0,557	0,260
	2	0,013	0,159	0,570	0,255
	3	0,016	0,169	0,544	0,261
	4	0,016	0,174	0,554	0,224
	5	0,018	0,152	0,589	0,241
	6	0,026	0,182	0,545	0,264
II	1	0,026	0,174	0,549	0,284
	2	0,039	0,234	0,527	0,199
	3	0,050	0,243	0,500	0,207
	4	0,056	0,250	0,475	0,218
	5,6	0,067	0,250	0,466	0,217
III	1,2	0,168	0,434	0,269	0,130
	3	0,185	0,444	0,253	0,118
	4	0,159	0,434	0,260	0,146
	5	0,183	0,391	0,269	0,159
	6	0,186	0,396	0,276	0,142
IV	1	0,079	0,229	0,434	0,259
	2	0,076	0,239	0,425	0,259
	3	0,069	0,223	0,452	0,254

Таблица 3.59. Параметры среднестатистических молекул нефтяных сульфонов ромашкинской нефти, рассчитанные по спектрам ЯМР ^{33}S и ^{13}C

Фракция	Структурная формула ^{а)}	ММ	Эмпирическая формула	Содержание, % (мас.)		
				C	H	S
I/6		314	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{SO}_2$	69,5	11,1	9,4
III/3		236	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{SO}_2$	66,1	6,8	13,5
III/6		356	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{SO}_2$	73,9	8,1	8,9
IV/3		362	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{SO}_2$	73,1	9,1	8,8

^{а)} Заместители R_1 , R_2 , R_3 — алифатические цепи нормального и *изо*-строения с длиной до 7 атомов углерода.

ных атома) и более длинными — в IV ($L = 3, 1 \div 4, 3$), где L — длина алкильной цепи.

Использование количественных спектров ЯМР ^{13}C позволило более детально охарактеризовать исследуемые фракции. На нефтеный характер групп соединений I и II указывает высокая спектральная плотность (“нафтенный горб”) в диапазоне спектра ^{13}C от 20 до 60 м.д. с максимумом 30 м.д., причем в группе II такая картина наиболее ярко выражена. В спектрах ЯМР ^{13}C фракций группы II отсутствуют сигналы атомов углерода со значениями ХС 29,7, 22,7 и 14,1 м.д., характерные для цепей парафиновых углеводородов с $L > 7$ углеродных атомов. Углеродные атомы, находящиеся в α -положении к SO_2 -группе, в спектре ЯМР ^{13}C групп I и II наблюдаются в диапазоне 50—60 м.д. Раздельная количественная оценка содержания фрагментов $\text{CH}-\text{SO}_2$ и CH_2-SO_2 во фракциях групп I, II позволяет рассчитать структурный параметр, характеризующий замещенность α -положений в пятичленных циклах относительно SO_2 -групп (см. табл. 3.57).

Содержание этих фрагментов и элементный состав исследуемых фракций позволяет рассчитать содержание атомов серы, % (мас.), находящихся в составе алифатических сульфонов, по формуле

$$S = \frac{q_{\text{CSO}_2} \cdot C \cdot 32}{2 \cdot 12} = \frac{4}{3} q_{\text{CSO}_2} C, \quad (3.47)$$

где q_{CSO_2} — доля атомов углерода, непосредственно связанных с сульфогруппой; 12 и 32 — атомные массы углерода и серы; C — содержание атомов углерода, % (мас.).

Так, в I/6 значение S составляет 8,37% (мас.), а в II/6 — 7,52% (мас.). По разности содержания общей серы и S , рассчитанного по (3.47), можно оценить содержание серы в составе дибензтиофенсульфонов. В I/6 оно составляет 0,84%, а в II/6 — 2,09%, что подтверждает значения параметров $N_{\text{ар}}$ и $C_{\text{ар}}$ спектров ЯМР ^{13}C (табл. 3.57, 3.58). На основании спектров ЯМР ^{33}S , ^{17}O и количественного анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C рассчитаны параметры среднестатистических молекул разных групп СОС (табл. 3.59). Молекулярные массы и элементный состав среднестатистических молекул, рассчитанные для фракций групп I—IV только на основании данных ЯМР, хорошо согласуются с результатами химических методов исследования.

Физико-химические характеристики и ХС ^{33}S фракции сульфонов дизельной фракции арланской нефти представлены в табл. 3.60. На основании ХС ^{33}S сделан вывод, что фракции группы I (образ-

Таблица 3.60. Физико-химические характеристики фракций сульфонов и параметры спектров ЯМР ^{33}S дизельной фракции арланской нефти

№ образца	Группа	Фракция	$T_{\text{кип}}$	n_d^{20}	d_{20}^4	ММ	Элементный состав, % (мас.)				ЯМР ^{33}S		
							C	H	S	O	ХС ^{33}S , м.д.	$\nu_{1/2}$, Гц	$S^{\text{эл}}$, %
1	I	1	84—125	1,4900	1,047	247	63,46	10,07	13,47	13,03	365	350	—
2		2	125—145	1,4943	1,053	253	64,27	9,94	12,30	13,49	363	190	—
3		3	145—153	1,4980	1,054	255	65,01	9,83	11,02	14,04	365	390	—
4		4	153—160	1,5012	1,052	257	67,12	9,94	12,82	10,12	360	397	—
5		5	160—172	1,5048	1,045	283	68,60	10,29	10,50	10,61	365	397	—
6		6	172—183	1,5090	1,041	311	68,82	9,99	10,73	10,46	363	313	—
7		7	183	—	—	—	—	—	—	—	363	303	—
8	II	1	0—70	1,5370	—	—	—	—	—	—	338	160	—
9		2	7—130	1,4990	—	—	—	—	—	—	336	214	—
10		3	130—170	1,5210	—	—	—	—	—	—	337	195	—
11		4	170—248	1,5453	—	—	—	—	—	—	338	164	—
12	III	1	111—130	1,5285	1,0321	259	72,77	9,03	10,02	8,23	336	183	—
13		2	130—140	1,5395	1,081	248	70,31	8,72	11,58	9,39	335	183	—
14		3	140—150	1,5460	1,102	250	68,39	7,88	11,90	11,83	335	136	—
15		4	150—160	1,5475	1,105	253	69,45	8,30	11,55	10,66	335	183	—
16		5	160—175	1,5478	1,100	262	69,51	8,80	10,95	10,84	335	136	—
17		6	175—205	1,5447	1,088	295	70,98	8,35	10,25	10,42	335	183	—

Таблица 3.60 (окончание)

№ образца	Группа	Фракция	$T_{кип}$	n_D^{20}	d_4^{20}	MM	Элементный состав, % (мас.)				ЯМР ^{33}S		
							C	H	S	O	ХС ^{33}S , м.д.	$\nu_{1/2}$, Гц	S^a , %
18	IV	1	107—140	1,5060	1,146	262	76,53	10,61	6,23	6,63	335	183	—
19		2	140—160	1,5162	0,811	273	74,52	9,79	8,13	7,56	338	183	5,8
20	IV	3	145—160	1,5215	0,953	—	73,26	9,55	8,86	8,33	368	221	2,4
21		4	154—177	1,5248	—	316	70,93	9,25	9,20	10,62	337	152	5,5
22	IV	5	177	1,5268	1,044	323	71,98	9,70	8,68	9,67	363	183	3,4
23		6	177—196	1,5286	1,043	330	72,91	9,92	9,81	7,36	336	228	5,9
24	V	7	196—209	1,5308	1,039	347	72,89	9,54	9,11	8,46	366	242	3,3
25		8	209—216	1,5330	1,038	379	73,44	9,96	8,00	8,10	349	179	5,0
26	V	1	60—130	1,4676	—	—	—	—	—	—	376	266	3,6
27		2	130—170	1,4912	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	V	3	170—205	1,5248	—	—	—	—	—	—	—	—	—
											348	190	—
											—	—	—
											335	152	40 ^{b)}
											361	396	60

a) Указано содержание атомов ^{33}S , соответствующее каждому сигналу, если их два.

b) Относительная интенсивность двух сигналов.

цы 1—7) представлены пятичленными алифатическими сульфонидами. Фракции групп II и III (образцы 8—17) — дибензтиофендиоксидами.

В отдельных фракциях групп IV и V методом ЯМР ^{33}S установлено наличие смеси дибензтиофендиоксидов и пятичленных алифатических сульфонов (образцы 19—21, 28) либо смеси бензтиофендиоксидов и пятичленных алифатических сульфонов (образцы 22 и 24).

В спектре ЯМР ^{33}S образца 26 наблюдается один сигнал с ХС, отвечающим резонансу атома серы бензтиофендиоксида. Ширина резонансных линий в спектре ЯМР ^{33}S образцов 8—26 не превышает 300 Гц, что позволяет проводить оценку содержания атомов серы в различных классах сульфонов непосредственно по интегральным интенсивностям сигналов ^{33}S смеси.

Как уже отмечалось, количественные спектры ЯМР ^{13}C смесей сульфонов позволяют оценивать содержание атомов серы, входящих в состав алифатических и ароматических структур. Используя фрагментный и элементный состав отдельных образцов групп сульфонов I—IV, по соотношению (3.48) рассчитали содержание атомов серы $S_{ал}$ и $S_{ар}$ (табл. 3.61).

Для образцов 19, 24 данные, полученные из спектров ЯМР ^{13}C , сопоставимы с результатами анализа спектров ЯМР ^{33}S (см. табл. 3.60). Максимальное отклонение оценки содержания атомов серы двумя независимыми методами составляет 0,66% (абс.) или 8% (отн.) для

Таблица 3.61. Фрагментный состав отдельных фракций сульфонов арланской нефти. Содержание серы в алифатических и ароматических фрагментах — $S_{ал}$ и $S_{ар}$, % (мас.)

Параметр	Образцы								
	2	4	6	8	9	14	18	19	24
f_a	0,219	0,125	0,167	0,397	0,231	0,368	0,231	0,252	0,244
$C_{ач}$	0,080	0,059	0,097	0,197	0,092	0,182	0,117	0,140	0,132
$C_{ат}$	0,139	0,066	0,070	0,202	0,139	0,186	0,114	0,112	0,112
C_T	0,144	0,184	0,204	0,075	0,129	0,082	0,164	0,112	0,160
$C_{в+ч}$	0,384	0,351	0,337	0,249	0,371	0,255	0,288	0,357	0,259
$C_{п,и}$	0,124	0,115	0,111	0,086	0,121	0,082	0,140	0,092	0,129
$C_{п,н}$	0,128	0,142	0,102	0,176	0,148	0,185	0,164	0,142	0,169
$CH-SO_2$	0,033	0,067	0,074	0,017	0,00	0,026	0,011	0,017	0,037
CH_2-SO_2	0,003	0,015	0,005	—	—	—	—	—	—
$S_{ал}$	3,08	7,34	7,25	—	—	2,37	1,12	1,70	3,59
$S_{ар}$	9,22	5,48	4,48	—	—	9,23	5,11	6,43	5,52

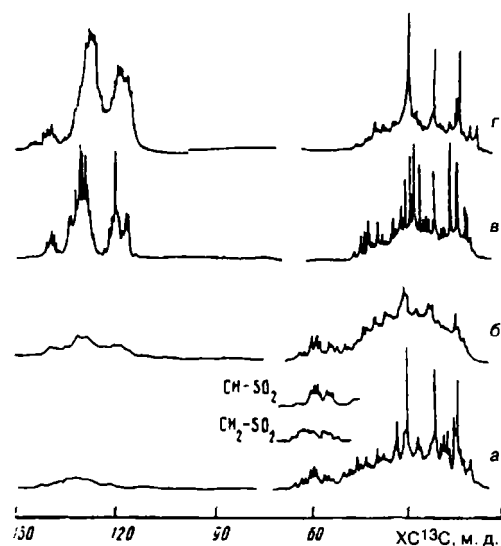


Рис. 3.22. Типичные спектры ЯМР ^{13}C фракций сульфонов моно- и бициклических (а), би- и трициклических алифатических сульфонов (б); производных дибензтиофендиоксида (в) и бензтиофендиоксида (г)

образца 19 и 0,13% (абс.) или 1,5% (отн.) — для образца 24. Это ниже ошибки количественного анализа содержания функциональных групп методами химического анализа. Общий вид спектров ЯМР ^{13}C сульфонов арланской нефти практически не отличается от спектров соответствующих фракций сульфонов ромашкинской нефти (рис. 3.22).

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам фракций сульфонов арланской нефти приведены в табл. 3.62. Данные свидетельствуют о наличии во всех фракциях алифатических сульфонов (образцы 1—6) ароматических структур. Содержание $S_{\text{ар}}$ в отдельных фракциях ука-

зано в табл. 3.60, причем в образцах 2 и 4 оно довольно велико, хотя в спектрах ЯМР ^{33}S этих образцов резонансных сигналов ^{33}S ароматических диоксидов не обнаружено. Это можно объяснить наличием недоокисленных форм серы, например SO-групп, как в алифатических, так и в ароматических СОС. Во фракциях дибензтиофендиоксидов (образцы 8—17) присутствуют небольшие количества алифатических сульфонов, о чем свидетельствуют резонансные сигналы ^{13}C $\text{CH}-\text{SO}_2$ -фрагментов (см. табл. 3.61).

Наиболее слабым местом такой методологии изучения нефтяных СОС является этап тотального, т.е. количественного, перевода соединений двухкоординационной серы в сульфонную форму, а также необходимость фракционирования продуктов для получения относительно узких сигналов ядер ^{33}S . Однако эти проблемы снимаются при решении задач с относительно простыми смесями сероорганических соединений, применительно к которым информацию из количественных спектров ЯМР ^{33}S трудно переоценить и для которых их малое естественное содержание и низкая чувстви-

Таблица 3.62. Распределение атомов водорода по структурным фрагментам сульфонов дизельной фракции арланской нефти

№ образца	Группа	$H_{\text{ар}}$	H_I	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
1	I	0,078	0,011	0,205	0,471	0,235
2		0,062	0,007	0,195	0,512	0,223
3		0,033	0,009	0,181	0,539	0,237
4		0,026	0,011	0,179	0,530	0,258
5		0,027	0,012	0,180	0,521	0,258
6		0,039	0,018	0,192	0,253	0,228
8	II	0,116	0,014	0,314	0,356	0,199
9		0,072	0,004	0,182	0,515	0,226
10		0,076	0,010	0,224	0,471	0,214
11	III	0,100	0,011	0,291	0,387	0,211
14		0,106	0,009	0,315	0,399	0,171
15		0,106	0,009	0,311	0,371	0,202
16		0,093	0,006	0,292	0,389	0,220
17	IV	0,085	0,010	0,264	0,413	0,228
18		0,048	0,011	0,158	0,508	0,275
19		0,056	0,011	0,189	0,497	0,247
20		0,057	0,007	0,213	0,557	0,166
21		0,051	0,005	0,195	0,490	0,259
22		0,053	0,006	0,190	0,496	0,255
24		0,051	0,009	0,175	0,527	0,237
25		0,049	0,004	0,184	0,521	0,242
26		0,074	0,009	0,243	0,449	0,225
27		0,033	0,001	0,090	0,542	0,334

тельность метода ЯМР ^{33}S не создает проблем при регистрации спектров. Хотя нельзя не отметить еще раз, что регистрация спектров ЯМР ^{33}S в случае соединений двухкоординационной серы бесперспективна при классическом варианте регистрации спектров ЯМР этого ядра.

Исследование конкретных СОС дизельных фракций ромашкинской и арланской нефтей совокупностью методов ЯМР позволило заключить, что СОС этих нефтей составляют в основном пятичленные циклические алифатические сульфиды, бензтиофены и дибензтиофены с короткими разветвленными алифатическими заместителями.

Представленный пример подтверждает, что идентификацию СОС, а также оценку содержания атомов серы в различных классах СОС, предварительно окисленных до сульфонов, целесообразно осуществлять совокупностью методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^{33}S , ^{13}C и ^1H .

Гуминовые вещества — продукты химической модификации растительного сырья (углеводов, белков и лигнина), составляющие до 80% органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. По своему молекулярному строению они могут быть отнесены к стохастическим структурам, нерегулярное строение которых затрудняет интерпретацию спектров ЯМР (спектры ЯМР более сложны и менее информативны, чем спектры лигнинов, нефти и их фракций). Для понимания закономерностей изменения состава и строения гуминовых веществ целесообразно рассмотреть некоторых наших экспериментальных результатов, предпослать краткий обзор основных положений теории гумификации, функций и строения гуминовых веществ, что немаловажно и для понимания строения углей.

4.1. Представления о гумификации, функциях и строении гуминовых веществ

4.1.1. Генезис

Анализ гуминовых веществ (ГВ) имеет более чем двухсотлетнюю историю, т.к. его начало обычно связывают с работой Ф. Ахарда (1786 г.), посвященной химическим исследованиям состава торфа [451]. Однако до сих пор важнейшие вопросы генезиса и строения ГВ практически не решены. Причин, по-видимому, две: смещение научных приоритетов в XX веке преимущественно к биоорганическим молекулам в связи с проблемами медицины, биотехнологии, генной инженерии, селекции; сложность изучения их генезиса и строения. Если синтез высокомолекулярных органических соединений в живых организмах осуществляется на основе генетического кода и приводит к структурам, большая часть которых может трактоваться как индивидуальные вещества, а нарушение генетической информации — патология, гибель организма и прекращение синтеза, то в основе синтеза ГВ лежат иные принципы и их главное требование — отбор структур, которые в условиях биосферы, главным образом в корнеобитаемых слоях почв, способны приобрести устойчивые свойства и создать необходимые экологические условия для обитания растений и почвеннаселяющих микроорганизмов.

Сложность механизмов образования ГВ обуславливает не только многообразие структур, но и их высокую полидисперсность, в

частности по молекулярной массе (5000—100000 [452]). Гумусовые кислоты (ГК) — часть гуминовых веществ. Они не являются четко ограниченным классом соединений. В соответствии с работами Т. Кухаренко [452] гумусовые кислоты — группа аморфных темноокрашенных органических кислот, выделяемых щелочными растворами из торфов, бурых и выветрившихся каменных углей, а также почв, которые объединены общностью строения и свойств, но различаются между собой в зависимости от происхождения исходного вещества.

Классификаций ГВ существует не меньше, чем определений. Все они основаны не на строении ядерной части молекул, а на растворимости отдельных компонентов торфа, углей и т.д. Классификация Одена условно разделяет гуминовые вещества на фульвокислоты — растворимые в воде, гиматомелановые — растворимые в спирте и гумусовые — нерастворимые в этих растворителях. Условность такого разделения очевидна, поскольку из одного и того же источника можно выделить целый ряд переходных форм ГВ — от растворимых до нерастворимых в различных растворителях [453].

Классификация Потонье подразумевает деление каустобиолитов (от греческого *kaustos* — горючий, *bios* — жизнь и *lithos* — камень) на гумиты и сапропелиты. Первые имеют преимущественно ароматический характер, вторые — алифатический, причем образуются в совершенно различных условиях: гумиты — из высших растений при затрудненном доступе кислорода, сапропелиты — в восстановительной среде из низших растений и планктона [452].

Можно обсуждать два способа формирования ГВ по схемам абиотической конденсации и деградации биополимеров [454]. По конденсационной гипотезе органические остатки (биополимеры) распадаются полностью до простых продуктов — H_2O , CO_2 и мономеров, затем конденсируются и полимеризуются, образуя гуминовые вещества. Сторонники деградации биополимеров считают возможным формирование ГВ на стадии неполного разложения таких высокомолекулярных веществ, как лигнин [455, 456].

Одна из гипотез изложена в трудах Фляйга [457], Кононовой [458] и основана на представлениях о конденсации хинонов или полифенолов с аминокислотами. Меланоидиновая гипотеза, предполагающая конденсацию аминокислот и моносахаридов, выдвинута Майлардом [459]. Для водных ГВ предложена гипотеза конденсации полиненасыщенных жирных кислот [460].

Начальные стадии гумификации, по мнению Кононовой [461], включают в себя следующие процессы:

1) гумификация растительных остатков сопровождается минерализацией входящих в них компонентов до CO_2 , H_2O , NH_3 и других продуктов;

2) все компоненты растительных тканей могут быть первоисточниками структурных единиц ГК в формах продуктов распада, продуктов метаболизма, продуктов распада и ресинтеза;

3) конденсация структурных единиц происходит путем окисления фенолов ферментами типа фенолоксидаз, через семихиноны до хинонов и взаимодействия последних с аминокислотами и пептидами;

4) заключительное звено — поликонденсация (полимеризация).

Конденсационная гипотеза в ее любых вариантах не дает ответа на многие вопросы. Низкие концентрации в почве свободных мономеров типа аминокислот, фенолов, феноксикикислот не дают оснований говорить о достаточно глубокой деполимеризации природных биополимеров. Небольшие количества мономерных фрагментов скорее всего поступают в почву как метаболиты и не могут образовать достаточный фонд мономеров для последующего формирования ГВ. Бензоидные фрагменты гуминовых кислот тяготеют по своей структуре к наиболее устойчивым компонентам лигнина и флавоноидов. Не объясняет эта схема формирования азотистых гетероциклов, а также удивительного постоянства элементного и фрагментного состава. Конденсационная гипотеза требует достаточно эффективного механизма, позволяющего доставлять мономеры из различных объемов почвы для их последующей конденсации ("сборки" каждой конкретной молекулы ГВ). Она не позволяет уверенно объяснить специфику гуминовых веществ и группового состава гумуса таких контрастных почв, как подзолистые, черноземные и бурые (серо-бурые) пустынные.

Концепция деградации биополимеров, т.е. формирование гуминовых веществ на любых этапах разложения (трансформации) лигнина, белков, полисахаридов и других источников [456], не требует обязательного распада биополимеров до мономеров и основана на трех основных этапах "жизни" ГВ: новообразование → гумификация → разрушение.

Первый этап — окислительное кислотообразование. В реакциях участвуют высокомолекулярные соединения различных классов, входящие в состав растительных остатков. Поэтому уже на первых порах образуются высокомолекулярные кислоты с различными молекулярными массами. Прямые эксперименты подтвердили, что при гумификации растительных остатков в модельных опытах новообразованные ГВ имеют более высокие молекулярные массы, чем кислоты соответствующих почв. В ходе дальнейшей гумификации молекулярные массы уменьшаются. Это подтверждается и наблюдениями в природе: наиболее гумифицированные черноземные ГВ имеют меньшие молекулярные массы, чем ГВ подзолистых почв. Согласно изложенной выше конденсационной гипотезе должно наблюдаться обратное явление.

Второй этап — дальнейшая гумификация новообразованных ГВ — состоит в том, что трансформация их молекул происходит непрерывно, от зарождения молекулы до полной минерализации. Какой-либо конечной стадии нет, конечного продукта не образуется. Молекулы постепенно приобретают черты ГВ. В таком состоянии, подвергаясь только медленной минерализации, они могут находиться в почве сотни и тысячи лет, что подтверждается результатами определения их возраста методами радиоуглеродного датирования. Наряду с перегруппировкой азотсодержащих фрагментов происходит частичная перестройка основного скелета молекулы, снижается доля алифатических цепей в результате частичного разрушения, нарастает степень бензоидности.

На третьем этапе ГВ или полностью минерализуются, или распадаются на структурные фрагменты, вновь участвующие в синтезе ГВ.

Эта схема хорошо объясняет многие известные экспериментальные данные для ГВ, в частности, их полидисперсность и динамику изменения молекулярных масс.

Как конденсационная гипотеза не исключает участия высокомолекулярных фрагментов в процессе гумификации, так и деградационная гипотеза не исключает реакций конденсации как одного из механизмов трансформации преимущественно высокомолекулярных соединений. Можно предположить, что оба пути гумификации реально сосуществуют, а преобладание одного из них должно зависеть от факторов, управляющих процессом гумусообразования.

Представленные модели могут быть оценены на основе тщательного исследования молекулярного строения ГВ. Поэтому главной фундаментальной задачей, стоящей перед спектроскопией ЯМР в исследовании как ГВ, так и углей, можно назвать решение проблем генезиса этих объектов. Это, естественно, требует накопления обширного и надежного материала по строению различных типов ГВ, углей, продуктов биodeградации древесины, лигнинов и т.д. Только завершение такого этапа позволит перейти к адекватному моделированию процессов.

4.1.2. Функции гуминовых веществ

ГВ в биосфере выполняют ряд разнообразных функций. Правомочна гипотеза о том, что эволюция живого и неживого на Земле была единой, развивающиеся жизненные формы изменяли окружающую среду так, чтобы она максимально отвечала потребностям живого, но и само живое вещество эволюционировало в направлении оптимального соответствия складывающимся условиям окружающей среды. С этих позиций ГВ — не продукт, а необходимое

звено в эволюции, важнейший фактор устойчивости жизненных процессов.

Аккумулятивная функция. Сущность этой функции заключается в накоплении в форме ГВ важнейших элементов питания живых организмов, органических соединений, несущих энергетические запасы или непосредственно необходимых и усваиваемых микроорганизмами или растениями, а также элементов, не участвующих в биологических процессах. Такое накопление происходит не только в почвах, но также в природных водах, донных отложениях, где ГВ служат источниками энергии и питания для биоты. Именно в форме ГВ в почвах накапливается до 90% всего азота, половина и более фосфора, серы [451]. В этой же форме аккумулируются и сохраняются длительное время калий, кальций, магний, железо и практически все необходимые микроорганизмам микроэлементы. В составе ГВ идентифицируются такие элементы, как Hg, Pb, Ni, Zn, Cu и Au, которые они очень эффективно сорбируют.

Значение аккумулятивной функции особенно важно, если принять во внимание, что, согласно радиоуглеродному датированию, возраст ГВ может достигать сотен и даже тысяч лет. Иными словами, ГВ создают в различных средах долгосрочные запасы всех элементов питания, а также углеводов и аминокислот. Без таких длительно существующих в почвах или водах запасов вряд ли могли бы устойчиво существовать известные в настоящее время жизненные формы, целостные природные биоценозы и агробиоценозы. Функции ГВ в природе противоречивы и даже противоположны, хотя и сосуществуют. Аккумулятивной функции в известной мере противоречит транспортная функция ГВ.

Транспортная функция. Противоречивость в данном случае заключается в том, что ГВ наряду с малорастворимыми устойчивыми соединениями с катионами металлов или другими органическими веществами могут образовывать и устойчивые, но растворимые и способные к геохимической миграции соединения. Например, хорошо известно, что при обычных для большинства почв и природных вод значениях pH оказывается практически неподвижным железо, если оно находится в форме минеральных солей; доминирующая обычно форма — гидроксид железа с произведением растворимости порядка 10^{-38} — не может обусловить заметное передвижение ионного железа в почвенном профиле, в речных, морских и океанических водах. Тем не менее миграция железа — хорошо установленный факт, доминирующая миграционная форма представлена органоминеральными соединениями, в которых роль лигандов играют преимущественно анионы фульвокислот. Активно мигрируют в такой форме большинство микроэлементов, значительная часть соединений фосфора и серы. Установлено, что хотя гуматы не проникают в растительную клетку, оказывая прямое мембра-

нотропное действие, они вызывают структурную перестройку мембран, которая обуславливает изменения в цепи метаболических реакций [462].

Таким образом, транспортная функция ГВ отличается от транспорта ионов и молекул в живых клетках и определяется устойчивостью образующихся комплексных соединений, их растворимостью и общими законами геохимии.

Регуляторная функция. Эта функция охватывает большой круг явлений и процессов. Наиболее полно они изучены для почв, менее — для природных вод, торфов, илов. ГВ принимают участие в регулировании практически всех важнейших почвенных свойств. Они формируют окраску гумусных горизонтов и на этой основе — тепловой режим, так как отражают очень небольшую часть падающей на них электромагнитной энергии солнечного излучения, и поэтому гумусированные почвы всегда значительно теплее малогумусных. Это свойство может быть использовано для регулирования теплового режима холодных глинистых почв. ГВ ответственны и за образование почвенной структуры. Наиболее заметно это проявляется в почвах, обогащенных кальцием и имеющих реакцию среды, близкую к нейтральной, поскольку в таких условиях начинают преобладать гуматы кальция, связывающие механические элементы почвы и играющие роль органоминеральных мостиков между микроагрегатами.

Протекторная функция. ГВ в почве защищают или сохраняют почвенную биоту, растительный покров в случае возникновения различного рода неблагоприятных экстремальных ситуаций. Гумусированные почвы лучше противостоят засухе, переувлажнению, меньше подвержены эрозии и дольше сохраняют удовлетворительные свойства при орошении вообще, в том числе — повышенными дозами воды или минерализованными водами. Почвы, богатые ГВ, выдерживают более высокие техногенные нагрузки, сглаживают токсическое действие тяжелых металлов на растения [463]. ГВ довольно прочно связывают многие радионуклиды, детергенты, пестициды, предупреждая тем самым их поступление в растения. И н-корпорирова некоторые пестициды, ГВ надолго выводят их из сферы прямых контактов с живыми клетками, причем с течением времени трансформация самих ГВ может сопровождаться разрушением некоторых токсичных органических соединений или превращением их в неактивные соединения.

Физиологическая функция. Хотя в целом этот вопрос изучен крайне недостаточно, есть указания на то, что ГВ оказывают прямое или опосредованное физиологическое влияние на растения и микроорганизмы, выступая в роли носителей незаменимых аминокислот, некоторых витаминов, антибиотиков.

Управление свойствами и функциями ГВ и их эффективное использование возможны только в случае решения основных вопросов о строении, об активных группах, фракциях и фрагментах ГВ, определяющих основной уровень физиологической активности, о стандартизации препаратов.

4.1.3. Молекулярное строение гумусовых кислот

Гумусовые кислоты — группа природных высокомолекулярных азотсодержащих органических кислот, молекулы которых содержат ароматические группировки, — характеризуются неоднородностью и поликомпонентностью [464—467]. Многообразие молекулярных форм ГК предопределяется различиями в природе источников их образования, механизмом биохимических реакций, сопровождающих процесс образования, условиями геохимической трансформации [468—470].

Попытки представить строение ГК позволяют говорить лишь о более или менее удачных моделях, которые следует разделить на три группы: блок-схемы, условные структурные формулы, фрагментный состав.

Как пример блок-схем можно привести блок-схему Мистерски и Логинава [471], согласно которой (рис. 4.1) в состав гумусовых кислот входит “ядро”, представленное ароматическими шестичленными кольцами и гетероциклами. Оно окружено периферическими алифатическими цепями, цепями углеводного и полипептидного характера. За счет комплексообразования и сорбции ГК могут содержать минеральные компоненты.

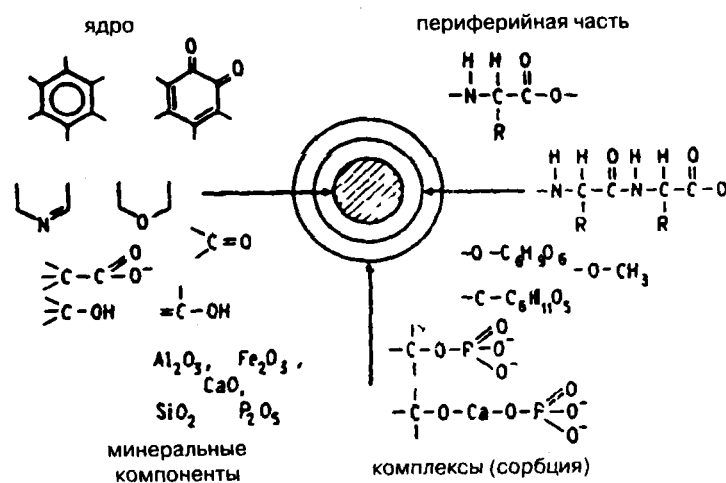


Рис. 4.1. Блок-схема ГК [471]

Формулы строения молекул гумусовых кислот бурых углей, иллюстрирующие схему их конденсации при старении, предложены Фуксом [472].

Наиболее реально, по мнению большинства отечественных исследователей, отражают свойства ГК две формулы, одна из которых предложена Комиссаровым для ГК углей, другая — Орловым для ГК почв [473—475] (рис. 4.2). Обе формулы имеют только статистический характер: сочетания структурных фрагментов, способы их соединения, конечно, предположительны и не подтверждены прямыми структурными исследованиями. Тем не менее эти формулы достаточно хорошо объясняют практически все известные сегодня химические и физические свойства ГК, могут служить основой для понимания природы их физиологической активности. Как и многие другие, они предполагают двучленность ГК, в состав которых входят гидролизуемые компоненты типа моно- и полиса-

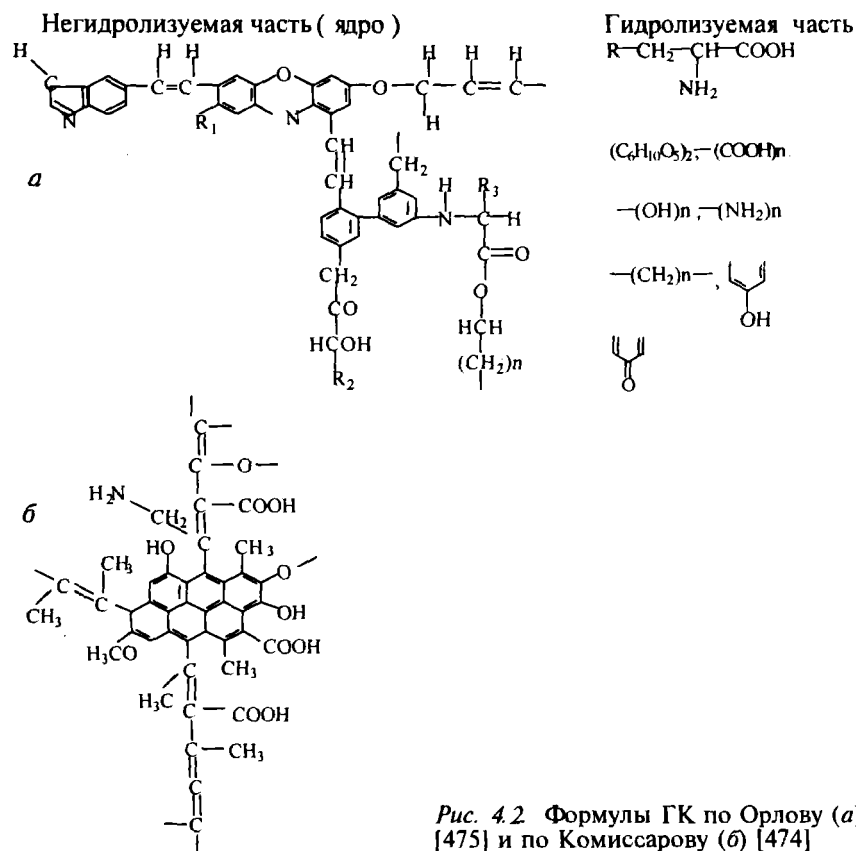


Рис. 4.2. Формулы ГК по Орлову (а) [475] и по Комиссарову (б) [474]

харидов и полипептидов (отдельных аминокислот). Негидролизуемая часть представлена сравнительно слабо конденсированными бензольными фрагментами (по Орлову — не более двух-трех конденсированных колец), образующими с участием мостиков —C=C— сильно развитую непрерывную цепь сопряженных двойных связей. Негидролизуемая часть содержит также азотистые и кислородные гетероциклы.

Особенность ГК — насыщенность молекул функциональными группами: карбоксильными, фенольными и спиртовыми гидроксильными группами, хиноидными группировками, метоксильными группами, amino- и амидогруппами. Формулы составлены с таким расчетом, что общий баланс входящих в них элементов и структурных фрагментов отвечает известным данным по элементному составу и составу продуктов глубокой окислительной деструкции реальных ГК.

Самое существенное различие между рассматриваемыми схемами предполагаемого строения ГК состоит в признании или непризнании реальности существования многоядерных конденсированных систем. Формула Орлова для ГК почв этого не предусматривает. В структурной формуле Комиссарова полиядерная конденсированная система занимает центральное положение в молекуле. Характерно некоторое завышение доли ароматического углерода, не отражены в должной мере алифатические фрагменты, не вскрыты возможные формы включения азота. Возможно, это объясняется тем, что данная схема была разработана для объяснения специфики ГК из окисленного угля, где доля ароматического углерода действительно высока.

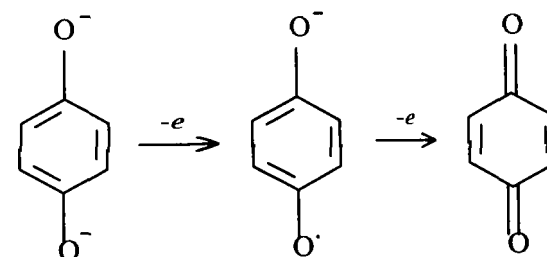
Было бы неверно представлять все структурные ячейки ГК идентичными по составу и строению. Возможны замены в составе компонентов гидролизуемой части молекул, в наборе и сочленении ароматических циклов, в типах их замещения. При этом изменяется облик каждой отдельной молекулы, а общие типовые признаки гумусовых кислот остаются постоянными.

По нашему мнению, которое выше уже излагалось, наиболее предпочтительно представлять любые результаты на точном и статистически надежном языке количественного фрагментного или компонентного состава. Представленные условные структурные формулы ГК и углей не имеют смысла, так как “визуализируют ирреальное”. Поэтому единственный строгий способ представления строения ГК — фрагментный состав, основанный на количественной спектроскопии ЯМР. И задача дальнейшего продвижения ЯМР к пониманию строения ГК — переход от языка единичных структурных фрагментов, которыми мы пока вынуждены представлять состав, к языку “укрупненных” фрагментов, как это уже

удалось осуществить нам, в частности, для лигнина, некоторых нефтепродуктов.

С проблемой строения тесно связан вопрос о поисках активного начала в отношении физиологической активности ГВ. Нет сомнений, что действующее начало ГВ обеспечивают его функциональные группы. В связи с этим возникает необходимость оценки неорганической части, входящей в состав ГВ. С одной стороны, минеральные примеси (в первую очередь — алюмосиликаты), присутствующие во многих, особенно буроугольных, препаратах, — это балласт, наполнитель, снижающий активность препарата не за счет его “разбавления”, а вследствие блокирования важнейших функциональных групп, от которых зависит реакционная способность гуматов. С другой стороны, физиологическая активность ряда природных образований обусловлена именно присутствием в них металлических или неметаллических минеральных составляющих.

Воздействие ГК на интенсивность биохимических процессов в растениях объясняется участием их в окислительно-восстановительных реакциях благодаря наличию полифенольных и хиноидных групп. При ферментативном окислении полифенолов через промежуточные соединения типа семихинонов образуются хиноны [476]:



Сложность строения и многообразие функций ГК обуславливают применение всех доступных методов для изучения их структуры, в том числе наиболее информативного, количественного и неdestructивного метода — спектроскопии ЯМР.

Спектроскопия ЯМР ^1H ГК. Растворимость ГК наиболее высока в водном растворе щелочи. В традиционных для спектроскопии ЯМР ^1H растворителях — таких как DMSO-D_6 и ГМФА-D_{18} , — ГК растворяются значительно хуже. Поэтому в качестве растворителя ГК чаще всего используется 0,1 М раствор NaOD в D_2O [477–480]. Типичный спектр представлен на рис. 4.3.

Быстрый обмен протонов фенольных и карбоксильных групп OH с дейтерием воды приводит к единому сигналу HDO , что делает невозможным их дифференцированное количественное

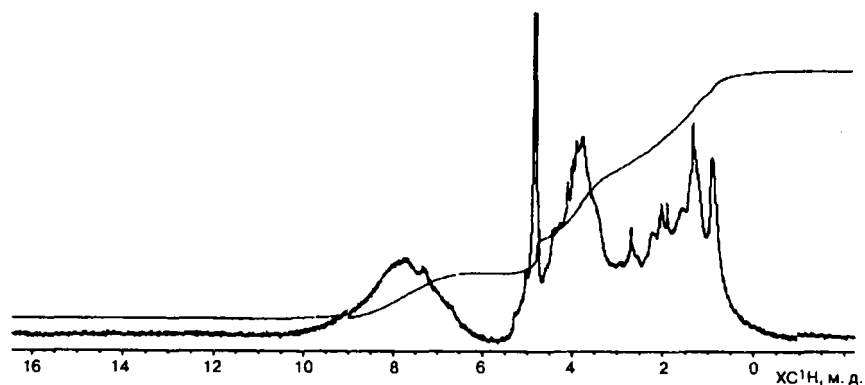


Рис. 4.3. Спектр ЯМР ^1H ГК почв, растворитель — D_2O — NaOD [477]

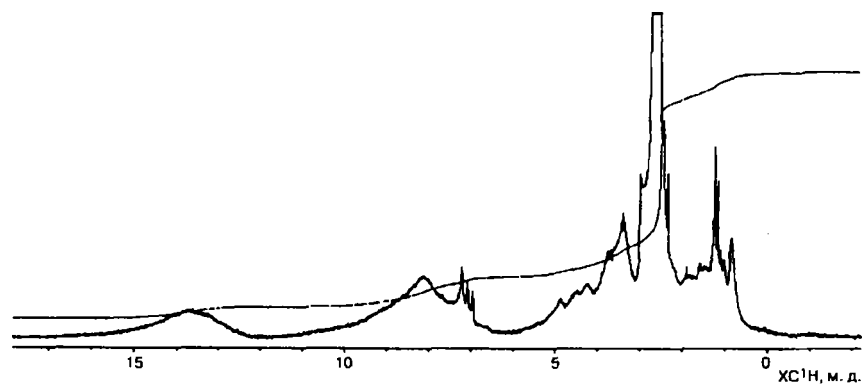


Рис. 4.4. Спектр ЯМР ^1H ГК почв, растворитель — DMSO-D_6 [483]

ределение. Поэтому корректно из спектра ЯМР ^1H в воде можно оценить только соотношение атомов водорода ароматических колец и алифатических фрагментов. Регистрация спектра ЯМР ^1H ГК в растворителе DMSO-D_6 позволяет провести дифференцированную оценку уже трех типов атомов водорода: карбоксильных групп, фенольных и ароматических (суммарно) и алифатических фрагментов [483—485] (рис. 4.4).

В работе [484] предложена методика отдельной оценки содержания протонов кислых гидроксильных групп и алифатических (спиртовых) групп OH ГК путем последовательной регистрации спектров ЯМР ^1H ГК сначала в растворе DMSO-D_6 , а затем — с добавкой трифторуксусной кислоты (ТФУК) в этот раствор (рис. 4.5).

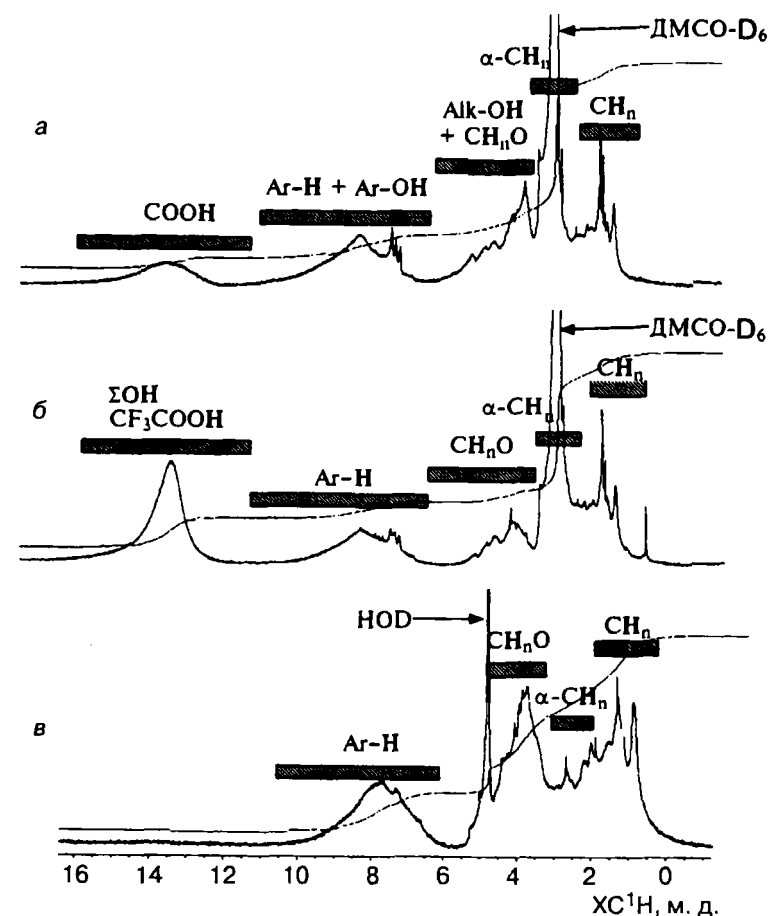


Рис. 4.5. Спектры ЯМР ^1H препарата в DMSO-D_6 (а), в DMSO-D_6 с добавкой CF_3COOH (б) и в 0,1 M растворе NaOD в D_2O (в) [484]

Отличие ее от методики авторов этой книги состоит в том, что определение содержания атомов водорода фенольных OH -групп проводят не непосредственно по интегральным интенсивностям их резонансных сигналов, а по суммарному уменьшению интегральной интенсивности в диапазоне спектра 11,5—6,0 м.д. после добавления в раствор ГК трифторуксусной кислоты.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C ГК. Типичные спектры ЯМР ^{13}C ГК, выделенных из угля, торфа, почвы и воды, приведены на рис. 4.6.

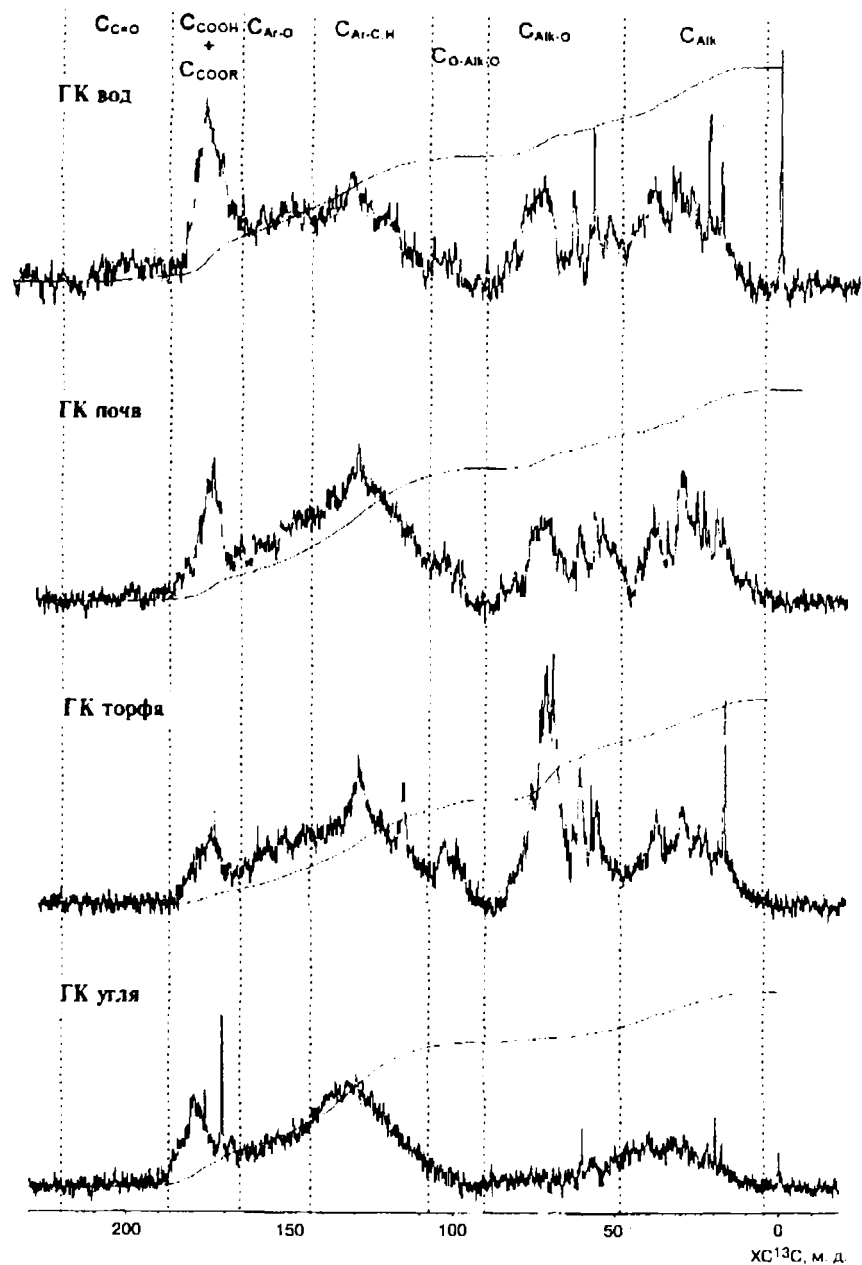


Рис. 4.6. Типичные спектры ЯМР ^{13}C ГК различного происхождения [484]

Здесь же показано обычно используемое разбиение спектра на группы сигналов, по интегральным интенсивностям которых проводится количественная оценка содержания различных структурных фрагментов молекул ГК [484]. В зависимости от задач исследования указанные диапазоны подразделяют на более узкие [485] либо их объединяют [486, 487], если они недостаточно разрешаются (т.е. сильно перекрываются) в спектре.

Широкие возможности спектроскопии ЯМР в характеристике структурных особенностей ГК различного происхождения продемонстрированы неоднократно [484, 488, 489]. Так, в работе [484] сделана удачная попытка исследовать взаимосвязь фрагментного состава ГК с их детоксицирующими свойствами по отношению к Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Фрагментный состав при этом описывался набором из 12 параметров, частично представленным на рис. 4.6.

4.2. Спектроскопия ЯМР ^{13}C в изучении структуры компонентов углей

В этом разделе на примере ГК и других компонентов бурого угля показаны новые возможности ЯМР ^{13}C в изучении их структуры и некоторых практически важных свойств. Спектроскопия ЯМР ^1H , как правило, не используется для ГК углей ввиду того, что исследуемые образцы являются растворами в воде со щелочью.

Наш интерес к угольным объектам мотивировался как фундаментальными проблемами поиска взаимосвязей между особенностями молекулярного строения и свойствами, так и связанными с этим чисто практическими задачами их нетопливного использования в промышленности и сельском хозяйстве [490].

Исследованы ГК и битумоиды бурых углей и сапропелитов западной части Иркутского угленосного бассейна, характеризующихся, с одной стороны, различным исходным материалом, с другой — одинаковыми степенями метаморфизма и буроугольной степенью зрелости.

Битумоиды были выделены в аппарате Сокслетта экстракцией (100 часов), ГК — по стандартной методике [491, 492].

Элементный состав углей, ГК и битумоидов и выход выделенных препаратов представлены в табл. 4.1; спектры ЯМР ^1H и ^{13}C всех объектов зарегистрированы на частотах 200,1 и 50,3 МГц соответственно. Детали эксперимента приведены в работах [491, 492]. Помимо обычных количественных спектров, по методике, предложенной нами в работе [493], получены подспектры замещенных

Таблица 4.1. Элементный состав углей, битумоидов и ГК

Образцы ^{а)}	Состав, %					Атомные соотношения		Выход, %
	С	Н	N	O	S	H/C	O/C	
С-1	77,6	10,2	0,7	11,5	—	1,58	0,11	—
С-2	74,4	9,1	0,8	15,4	—	1,48	0,15	—
А	73,1	5,1	1,2	20,6	—	0,84	0,21	—
М	71,6	4,9	1,3	22,2	—	0,82	0,23	—
ГК С-1	59,2	6,9	0,9	31,4	1,6	1,28	0,39	1,4
ГК С-2	57,4	5,8	2,1	33,1	1,6	1,21	0,43	6,3
ГК А	54,1	5,3	0,4	38,8	1,4	1,18	0,45	7,8
ГК М	53,7	4,9	4,4	35,5	1,5	1,09	0,50	30,7
ХБ С-1	81,2	12,7	—	6,0	0,1	1,77	0,06	2,0
ХБ С-2	80,7	12,5	—	5,3	1,5	1,86	0,05	3,8
ХБ А	80,7	10,2	—	6,8	2,3	1,52	0,06	9,3
ХБ М	78,1	8,7	—	9,7	3,5	1,34	0,09	10,3
СБ С-1	70,5	9,4	—	19,9	0,2	1,60	0,21	2,9
СБ С-2	75,3	11,0	—	13,6	0,1	1,75	0,14	7,0
СБ А	74,0	6,2	—	19,6	0,2	1,01	0,20	13,5
СБ М	78,0	8,3	—	13,6	0,1	1,28	0,13	17,0

^{а)} С-1 — будаговский сапропелит, С-2 — будаговский гелито-сапропелит, А — азейский бурый уголь, М — мугунский бурый уголь, ГК — гуминовые кислоты, ХБ — хлороформенные битумоиды, СБ — спиртобензолные битумоиды.

и незамещенных ароматических атомов углерода и подспектры алифатических атомов углерода с различным числом присоединенных атомов водорода.

4.2.1. Гуминовые кислоты

Из табл. 4.1 видно, что образцы различных исходных углей существенно отличаются по выходу ГК. Структурные параметры ГК, полученные из спектров ЯМР ¹³С, представлены в табл. 4.2.

Ароматичность f_a ГК, выделенных из сапропелитов, достаточно высока и в случае образца ГК из собственно сапропелита (ГК С-1). Она даже несколько выше, чем из гумусированного. Следует отметить, что выход ГК из С-1 составляет лишь 1,4% его органической массы, т.е. около 1% исходного углерода. Это согласуется с данными петрографического анализа. Буроугольные ГК отличаются более высокими значениями f_a , чем сапропелитовые. В спектрах ГК бурых углей присутствуют сигналы в области 140—150 м.д., характерные для четвертичных ароматических атомов углерода в конденсированных системах, что указывает на наличие в ГК бурых углей значительного количества конденсированных ароматиче-

ских фрагментов в отличие от ГК сапропелитов, в которых такие структуры не обнаружены.

Независимо от исходного материала углей доля алифатического углерода высока во всех исследуемых образцах. В спектрах гуминовых кислот из сапропелитов наблюдается интенсивный сигнал при 29—30 м.д., характерный для линейных полиметиленовых цепей. Отсутствие сигналов концевых CH_3 -групп (ХС 13,9 м.д.) свидетельствует о том, что алифатические фрагменты с большой длиной цепи являются либо мостиковыми структурами между ароматическими кольцами, либо циклическими полиметиленовыми структурами с очень большим числом атомов углерода в цикле (более 20). Последнее менее вероятно.

Алифатическая часть спектра ЯМР ¹³С буроугольных ГК (ХС 0—40 м.д.) содержит плохо разрешенные сигналы, образующие плавную огибающую. Такая картина характерна для коротких, сильно разветвленных алифатических структур и конденсированных нафтеновых систем. Вероятно присутствие обоих типов структур, поскольку в соответствующих хлороформенных битумоидах (см. ниже) идентифицировано значительное содержание пентациклических тритерпановых углеводородов и изопреноидных алканов.

Количественная обработка спектров ЯМР ¹³С позволила получить данные о содержании углерода в сложноэфирных и карбонильных группах альдегидов и кетонов. Установлено, что количество углерода СОО-групп, которые могут быть включены в различные функциональные группы — карбоксильные, сложноэфирные, лактонные и, в меньшей степени, ангидридные, — колеблется от 7 до 11% от исходного. Во всех образцах идентифицирован карбонильный углерод, наиболее высокое содержание которого отмечается в образцах ГК из гелито-сапропелита (С-2) и мугунского бурого угля (М) (соответственно 7,2 и 7,5%). В спектрах гелито-сапропелитовых ГК в области резонанса карбонильного углерода имеется интенсивный сигнал при 214 м.д., отвечающий карбонильному углероду кетогрупп, связанному с двумя алифатическими фрагментами. В ГК М при равном с ГК С-2 содержании карбонильного углерода качественный состав карбонильных групп несколько иной. Присут-

Таблица 4.2. Структурные параметры гуминовых кислот

Образцы	f_a	Распределение С, %				Распределение О, %				
		COO	C=O	C _{ар} -O	C _{ал} -O	COO	C=O	C _{ар} -O	C _{ал} -O	Σ
ГК С-1	0,27	6,9	2,1	2,1	20,2	11,1	1,7	1,7	16,0	30,5
ГК С-2	0,21	11,3	7,2	4,5	5,2	17,3	5,5	3,5	4,0	30,3
ГК А	0,32	7,2	1,6	4,0	17,7	10,5	1,2	3,0	12,8	27,5
ГК М	0,34	10,6	7,5	5,2	21,2	14,6	5,5	3,7	15,2	39,0

ствуется большое количество сигналов, из которых трудно выделить и отнести отдельные. Это указывает на разнообразие заместителей при C=O-группе. При наличии значительного количества ароматического углерода в этом образце можно полагать, что часть карбонильного углерода связана с ароматическими структурами.

В спектрах ЯМР ^{13}C отчетливо проявляются и количественно определяются алифатические и ароматические углеродные атомы, связанные с эфирным кислородом. Эти связи могут принадлежать самым разнообразным функциональным группам — фенольным, спиртовым, простым эфирным, сложноэфирным, ангидридным, лактонным и углеводным. Количество фрагментов $\text{C}_{\text{ал}}-\text{O}$ преобладает над количеством $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$.

По данным распределения углерода в идентифицированных методом спектроскопии ЯМР ^{13}C функциональных группах сделан расчет содержания кислорода (в расчете на все органическое вещество), результаты которого представлены в табл. 4.3.

Сравнение данных табл. 4.2 и 4.3 показывает, что общее количество кислорода по результатам химического анализа согласуется со значениями, полученными методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Это свидетельствует о высокой эффективности применения метода ЯМР ^{13}C при идентификации функциональных групп гуминовых кислот. Сравнение трудозатрат на химическое определение функциональных групп с таковыми на ЯМР-анализ показало, что последний по времени анализа имеет выигрыш в 100 раз, а по стоимости — почти на порядок.

Таблица 4.3. Распределение (в %) кислорода гуминовых кислот по функциональным группам ^{а)}

Группы	Образцы ГК			
	C-1	C-2	A	M
Общая кислотность	10,53	12,72	12,76	12,38
COOH	9,21	10,84	9,55	9,24
ОН _{общ}	3,19	4,22	5,61	4,86
ОН _{ар}	1,32	1,88	3,21	3,14
ОН _{ал}	1,87	2,34	2,41	1,72
C—O _{общ}	4,48	5,83	6,21	4,25
O _{идентифицированный}	15,98	20,89	21,83	18,35
O _{неидентифицированный}	15,42	12,21	16,97	17,15
O _{общ}	31,40	33,10	38,80	35,50

^{а)} Данные химического анализа.

4.2.2. Битумоиды

Успехи в исследовании битумоидов в значительной степени связаны с развитием физических методов исследования. Поскольку основу молекул битумоидов составляет углеродный скелет, применение количественных методов спектроскопии ЯМР ^{13}C , позволяющее получить информацию о доминирующих типах взаимосвязи атомов, образующих скелет молекул битумоидов, наиболее перспективно [493—496]. Состав и структура битумоидов, выделенных из углей различных месторождений, отражают особенности структуры и характер исходного “материнского” материала. Для понимания закономерностей преобразования каустобиолитов в процессе катагенеза особое значение имеет установление в составе битумоидов так называемых реликтовых структур, к которым относятся нормальные и изопреноидные алканы, стераны, тритерпаны — составные части ископаемого органического вещества. В углях различных стадий метаморфизма идентифицированы алканы нормального и изостроения [494, 495], причем в ряду пристана и фитана установлено, что отношение $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ больше единицы и имеет тенденцию к уменьшению с увеличением стадии метаморфизма. Пентациклические углеводороды гопанового ряда идентифицированы в угольных и торфяных экстрактах [495]. Наряду с углеводородами в состав битумоидов входят воски, смолы, жирные и ароматические кислоты и их производные. Все это очень верные признаки для понимания катагенеза угольного вещества.

Как видно из табл. 4.1, спиртобензольные (СБ) и хлороформенные битумоиды (ХБ) сапропелитов и бурых углей существенно различаются как по выходу, так и по химическому составу. Хлороформенные битумоиды содержат больше углерода, чем спиртобензольные, которые в свою очередь характеризуются повышенным содержанием кислорода. Между сапропелитовыми и буроугольными битумоидами также прослеживаются различия, заключающиеся в повышенном содержании водорода в сапропелитовых экстрактах по сравнению с соответствующими экстрактами из бурых углей.

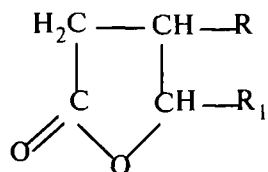
Сапропелитовые и буроугольные битумоиды существенно различаются значением параметра f_a , отражающего содержание ароматических атомов углерода. Видно, что в буроугольных битумоидах содержится до 25% ароматического углерода от исходного, в то время как для сапропелитов это значение не превышает 5% (табл. 4.4).

Параметр $\text{C}_{\text{ар}}$ свидетельствует о высокой степени замещения ароматических структур для всех образцов, которая для сапропелитовых составляет 50—55%, а для буроугольных — около 60%. На наличие в битумоидах полиметиленовых структур с длинной ли-

нейной цепью указывает большое содержание фрагментов CH_2 , которое выше для сапропелитовых образцов.

Рассмотрение подспектров $(\text{C}+\text{CH}_2)$ и $(\text{CH}+\text{CH}_3)$ алифатической области позволяет получить дополнительную информацию о структуре экстрактов. Сигналы ^{13}C при 14,1, 22,8 и 32,0 м.д. позволяют идентифицировать фрагменты изопреноидной структуры фитанового типа. Относительно высокие содержания фрагментов C и CH_3-i свидетельствуют о значительном содержании нафтеновых углеводородов и углеводородов *изо*-строения.

Еще две характерные особенности спектров ЯМР ^{13}C исследуемых образцов состоят в следующем. Наличие узкого сигнала со значением $\text{XC } ^{13}\text{C}$ 178,8 м.д. позволяет сделать заключение о присутствии достаточно однородных по окружению сложноэфирных групп. Это хорошо согласуется с ИК-спектрами экстрактов, в которых наблюдается интенсивная полоса при 1300 см^{-1} . Второй особенностью является наличие узких сигналов CH_2 - и CH -групп, находящаяся рядом с фрагментом COOR . Моделью, объясняющей как $\text{XC } ^{13}\text{C}$ при 178,8 м.д., так и $\text{XC } ^{13}\text{C}$ CH_2 - и CH -групп, является предположение о наличии фрагмента типа γ -лактонов:



Существование таких структур в органическом веществе углей и гуминовых кислот доказано их идентификацией в продуктах окисления этих углей озонородушной смесью.

Методом элюентной хроматографии на силикагеле из битумоидов выделены углеводородные фракции, элюируемые гексаном. Согласно данным элементного анализа эти фракции являются смесями углеводородов. Судя по величине атомных отношений H/C ,

Таблица 4.4. Распределение водорода и углерода по структурным фрагментам хлороформенных битумоидов, %

Образец	Фрагменты и группы												
	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	C _{ар}	CH _{ар}	f _α	C	CH	CH ₂	CH ₃ -s	CH ₃ -i	C=O
ХБ С-1	1,0	3,8	72,3	22,9	2,0	2,0	4,0	3,8	13,5	67,5	6,3	5,1	0,7
ХБ С-2	1,5	4,3	70,6	23,6	2,0	2,5	4,5	4,9	12,1	66,4	5,7	5,7	0,9
ХБ А	6,7	15,7	57,3	20,3	13,6	10,0	23,6	4,8	15,9	42,3	5,0	8,4	0,6
ХБ М	7,8	17,0	55,8	19,4	14,3	10,7	25,0	5,0	16,0	40,0	5,0	8,0	0,6

гексановые фракции сапропелитовых битумоидов представлены более насыщенными структурами, чем буроугольные. Состав гексановых фракций исследовали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии с целью установления в их составе реликтовых углеводородов.

В табл. 4.5 приведены относительное содержание *n*-алканов и величины коэффициентов нечетности (КН) для всего ряда нормальных парафинов и для высокомолекулярных парафинов. Для гексановых фракций сапропелитовых битумоидов наблюдается один максимум распределения с преобладанием парафинов C_{23} и C_{25} . Для буроугольных образцов характерны два максимума на кривой распределения: при C_{17} и $\text{C}_{27}-\text{C}_{31}$. Значения КН соответствуют буроугольной стадии зрелости этих образцов угля.

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе гексановых фракций идентифицированы изопреноидные алканы и тритерпеновые углеводороды (табл. 4.6 и 4.7). Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре "Varian-MAT" (капиллярная колонка длиной 50 м, фаза SE-54, газ-носитель — гелий, потенциал ионизации 70 эВ). Из данных табл. 4.7 видно, что изопарафины значительно шире представлены в составе углеводородной фракции битумоидов сапропелитов, чем бурых углей. Для всех образцов наибольшее содержание от суммы изопреноидов имеют пристан ($i-\text{C}_{19}$) и фитан ($i-\text{C}_{20}$), причем отношение $i-\text{C}_{19}/i-\text{C}_{20}$ больше единицы, что также характерно для каустобиолитов буроугольной стадии зрелости.

Таблица 4.5. Распределение *n*-алканов в гексановых фракциях

Образец	Распределение <i>n</i> -алканов, %			Коэффициент нечетности		Элементный состав, %	
	$\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$	$\text{C}_{19}-\text{C}_{24}$	$\geq \text{C}_{25}$	для всего ряда <i>n</i> -парафинов	для $\geq \text{C}_{25}$	C	H
С-1	13,2	34,7	47,2	1,4	1,7	85,52	14,63
С-2	9,0	36,1	52,7	2,1	2,1	84,20	15,85
А	23,7	32,0	41,0	2,1	1,6	86,76	13,30
М	7,5	25,8	61,7	2,2	2,2	87,38	13,69

Таблица 4.6. Изопреноидные алканы, идентифицированные в гексановых фракциях битумоидов

Образец	Число атомов углерода в молекуле изопарафина											
	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	
C-1	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
C-2	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—	
A	—	—	—	—	+	+	+	+	+	—	—	
M	—	—	—	—	+	+	+	+	+	—	—	

Во всех исследуемых образцах идентифицированы тритерпеновые углеводороды гопанового ряда, фрагментация которых при электронном ударе достаточно подробно описана в литературе [496]. Приведенные в табл. 4.7 идентифицированные соединения представлены углеводородами гопанового ряда с одной двойной связью, хотя в составе образца А обнаружен насыщенный гопан C_{27} .

Кроме того, в образцах из бурых углей обнаружен ряд соединений, в масс-спектрах которых присутствуют сигналы осколочных ионов, характерные для тритерпеновых углеводородов и имеющие следующие значения m/e для молекулярного иона M^+ : 390, 404, 418, 432, 446, 394. Первые пять соединений, по-видимому, относятся к одному гомологическому ряду, т.е. отличаются от рядом стоящего на группу CH_2 . Соединение с $m/e = 394$ предположительно можно отнести к гопену C_{29} с двумя двойными связями.

Таким образом, с помощью методики структурно-группового анализа получено распределение атомов углерода битумоидов по структурным единицам. Установлено существенное различие в содержании ароматического углерода между сапропелитовыми и буроугольными битумоидами. Показано, что более половины кислорода битумоидов находится в составе сложноэфирных групп, доказано наличие циклических ненасыщенных структур с кислородом в цикле. Получено количественное распределение n -алканов в битумоидах. В углеводородной части битумоидов идентифицированы парафины изостроения и ненасыщенные пентациклические углеводороды гопанового ряда.

Исследования, аналогичные представленному как по совокупности используемых методов, так и по характеру получаемой информации, проводились и с другими многочисленными угольными объектами, такими как жидкие продукты термической деструкции тяжелой смолы скоростного пиролиза канско-ачинских углей [497], гидрогенизатов смол черемховских углей [498], других продуктов термической деструкции углей [499]. Во всех случаях коли-

Таблица 4.7. Тритерпеновые углеводороды в гексановых фракциях битумоидов

Образцы	Значение m/e для M^+	Идентифицированное соединение
А	370	Гопан $C_{27}H_{46}$
С-1, С-2, А, М	368	Гопен $C_{27}H_{44}$
С-1, С-2, А, М	382	Гопен $C_{28}H_{46}$
С-1, С-2, А, М	396	Гопен $C_{29}H_{48}$
С-1, С-2, А, М	410	Гопен $C_{30}H_{50}$
С-1, С-2, А, М	424	Гопен $C_{31}H_{52}$
С-1, С-2, А, М	438	Гопен $C_{32}H_{54}$

чественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C дает уникальную информацию о деталях строения объектов исследования, недостижимую другими методами.

4.3. Зависимость структуры ГК от методов их предобработки и выделения

Внедрение в сельскохозяйственную практику удобрений, содержащих гумусовые кислоты, ставит вопрос о создании перспективных технологий их получения. В этом разделе проведен анализ влияния природы щелочного экстрагента, окислительной деструкции, механообработки и обработки электрическим газовым разрядом, вермикомпостирования на выход, состав и структуру извлекаемых ГК.

4.3.1. Влияние экстрагента

Исследование физиологической активности (ФА) гуматов натрия, аммония, калия, кальция и железа показали, что наиболее положительное влияние на рост растений оказывают два первых. Поэтому объектами сравнительного анализа выбраны ГК, выделенные из бурых углей Хандинского месторождения Иркутской области гидроксидами натрия (ГК-1) и аммония (ГК-2). Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O регистрировались на спектрометре Varian VXR 500S с рабочей частотой 125,1 и 67,6 МГц соответственно в 0,2 н. растворе NaOD при pH 8. Спектры ЯМР ^{13}C ГК-1 и ГК-2 приведены на рис. 4.7, элементный состав и параметры фрагментного состава указаны в табл. 4.8 и 4.9. Как видно из табл. 4.8, рассматриваемые угли характеризуются очень высокой степенью окисленности и, соответственно, высоким содержанием ГК.

Спектры ЯМР ^{13}C ГК хандинского бурого угля, в отличие от описанных в литературе спект-

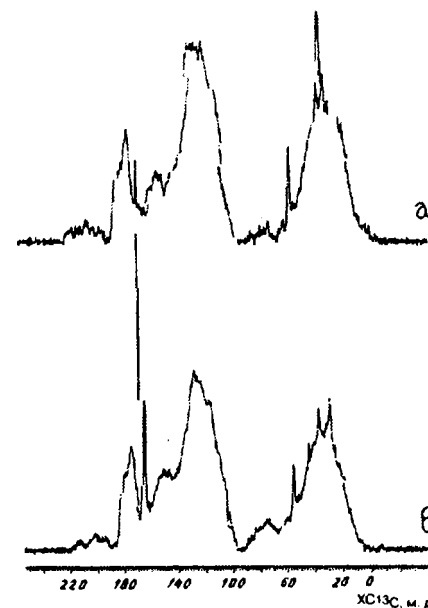


Рис. 4.7. Спектры ЯМР ^{13}C ГК-1 (а) и ГК-2 (б)

ров ГК любого другого происхождения, имеют разрешенные сигналы в области значений ХС 160—220 м.д., соответствующей углероду СО-групп. Как уже отмечалось выше, диапазон ХС 206—220 м.д. наиболее характерен для сигналов карбонильного углерода алифатических кетонов, тогда как диапазон 200—205 м.д. — для алифатических альдегидов.

ГК-2, выделенные гидроксидом аммония, характеризуются пониженным содержанием карбонильных групп кетонного типа по сравнению с ГК-1, выделенными гидроксидом натрия. В то же время увеличивается содержание углерода в хиноидных, спиртовых и фенольных ($C_{ар}-O$) группах (табл. 4.9).

Содержание карбоксильных групп, рассчитанное из спектров ЯМР ^{13}C ГК (диапазон спектра 165—179 м.д.), согласуется с результатами определения их химическими методами. Вместе с тем различия содержания фенольных гидроксидов качественно иные. Так, из спектров ЯМР ^{13}C следует, что фенольных групп в ГК-2 на 25% больше, чем в ГК-1, тогда как химические методы показывают их уменьшение на 10%. На наш взгляд, это возможно вследствие того, что химическая методика не учитывает стерически затрудненные фенолы, тем самым недооценивая их общее содержание (табл. 4.10). Подтверждением этого предположения является хорошее соответствие отношений O/C , определенных из

Таблица 4.8. Характеристика гуминовых кислот бурого угля Хандинского месторождения

ГК	Элементный состав, %			Атомные отношения			Выход, %
	C	H	O ^{a)}	H/C	O/C	O/C ^{b)}	
ГК-1	64,43	4,59	30,98	0,85	0,36	0,26 (0,30)	40,85
ГК-2	61,50	5,62	32,88	1,1	0,40	0,36 (0,43)	19,55

^{a)} Определено по разности.

^{b)} Определено из спектров ЯМР ^{13}C ; в скобках приведены значения с учетом содержания карбонатов.

Таблица 4.9. Содержание углерода в структурных фрагментах гуминовых кислот (без учета карбонатов), %

ГК	Структурные фрагменты ^{a)}								$\Sigma C_{ал}$
	C=O кетоны	C=O хиноны	R ₁ COOH	R ₂ COOH	$C_{ар}-O$	$C_{ар}+CH_{ар}$	карбогидраты	$C_{ал}-O$	
ГК-1	2,4	1,9	5,7	0,8	7,7	49,7	1,1	1,4	20,1
ГК-2	1,8	3,4	6,6	4,3	10,5	46,6	3,0	3,3	24,6

^{a)} R, R₁ — алифатические группы, R₂ — ароматические группы.

элементного анализа и из спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл. 4.8) с учетом рассчитанной поправки.

Из-за трудностей анализа и большой ошибки определения оценка содержания кетонных и хиноидных групп химическими методами не проводилась. Расчет содержания этих структур легко осуществить из спектров ЯМР ^{13}C (см. табл. 4.10).

Способ выделения ГК заметно влияет не только на содержание функциональных групп. Он отражается и на ядерной, т.е. ароматической, части молекулы ГК. Так, в зависимости от природы используемой щелочи в спектрах ГК наблюдаются изменения в характере распределения интенсивности резонансных сигналов ароматических атомов углерода в диапазоне $C_{ар}+CH_{ар}$. В спектре ЯМР ^{13}C ГК-2, выделенной NH_4OH , обнаружено уменьшение содержания $C_{ар}H$ наряду с увеличением доли ароматических атомов углерода, связанных с кислородом (диапазон $C_{ар}-O$), по сравнению с ГК-1. При этом общее содержание ароматических атомов углерода для ГК-1 и ГК-2 практически одинаково (~57%).

Количество циклов алифатических углеводородных фрагментов в молекулах ГК может быть, как и в нефтяных углеводородах, охарактеризовано значением параметра общей цикличности (R), рассчитанным по соотношению

$$R = 0,5C(2 - H/C - f_a) + 1,$$

где C — число атомов углерода в молекуле (отношение при принятой молекулярной массе ГК ≈ 5000); H/C — атомное отношение; f_a — общая ароматичность.

Значение параметра R для ГК-1 оказалось в 1,5 раза выше, чем для ГК-2. В алифатической области спектра ($\Sigma C_{ал}$) обращает на себя внимание характеристичный сигнал при 30 м.д., который принадлежит атомам углерода в полиметиленовых цепях, причем ГК-1 содержит больше алкильных фрагментов.

Итак, различие в строении и составе ГК в зависимости от способа их выделения состоит в следующем: выделенная более слабым основанием ГК-2 более окислена, т.е. имеет в своем составе больше активных кислых групп, чем ГК-1, содержит меньше кетонных, но больше хиноидных групп. ГК, выделенная NaOH, в

Таблица 4.10. Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах, мг-экв/г

ГК	Химические методы		Метод ЯМР ^{13}C			
	карбоксильные группы	гидроксильные фенольные	карбоксильные группы	гидроксильные фенольные	кетонные группы	хиноидные группы
ГК-1	3,38	6,27	3,10	5,03	1,29	1,02
ГК-2	7,53	5,71	5,12	5,51	0,87	1,69

свою очередь содержит больше алкильных фрагментов. Общая ароматичность выше у ГК-1, как и количество циклов в ее молекуле, по сравнению с ГК-2.

Следующим этапом исследования ГК бурых углей Хандинского месторождения явилось изучение состава и строения растворимых и нерастворимых в ацетоне фракций гуминовых кислот [500].

Экстракция гуминовых кислот спиртами обычно сопровождается частичной этерификацией карбоксильных групп, а последующее омыление фракций щелочью приводит к существенному изменению их состава и строения [501, 502]. Сравнение выхода и свойств фракций, выделенных ацетоном, обнаруживает, что в количественном отношении растворимые компоненты ГК в значительной мере соответствуют растворимым в спирте гиматомелановым кислотам (ГМК). Извлечение происходит без этерификации, а возможная адсорбция ацетона может контролироваться по характеристичным сигналам в карбонильной области спектров ЯМР ^{13}C фракций ГК. Нерастворимый в ацетоне остаток — гуматоуглеводные кислоты (ГУК).

Дополнительно были выделены ГК после предварительной деминерализации угля соляной кислотой — ГК-3. Фракции (ГМК, ГУК), как и исходные гуминовые кислоты, извлекались по единой схеме. Элементный состав фракций и исходных гуминовых кислот представлен в табл. 4.11.

Таблица 4.11. Выход и элементный состав гуминовых кислот и их фракций бурых углей Хандинского месторождения, %

ГК, фракции	Выход, %	C	H	S	N	O ^{a)}	O/C	O/C ^{b)}	O/C ^{a)}	C/H
ГК-1	40,85	64,43 (56,31)	4,59 (4,87)	— (1,16)	— (1,24)	30,98 (36,42)	0,36	0,28	0,25	1,17
ГМК	7,31	67,92	8,34	0,85	—	22,89	0,25	0,19	0,25	0,68
ГУК	92,68	55,41	4,60	1,18	1,24	37,57	0,51	0,27	0,31	1,00
ГК-2	19,55	61,50 (56,13)	5,62 (4,49)	— (1,36)	— (2,21)	32,88 (35,81)	0,40	0,36	0,32	0,91
ГМК	14,90	64,48	6,79	1,11	—	27,62	0,32	0,32	0,31	0,79
ГУК	85,09	54,66	4,10	1,40	2,21	37,63	0,52	0,24	0,29	1,11
ГК-3	63,60	63,13 (55,96)	5,21 (4,67)	— (1,09)	— (0,98)	31,66 (37,26)	0,37	0,25	0,25	1,00
ГМК	12,54	64,65	7,25	0,78	—	27,32	0,32	0,30	0,30	0,74
ГУК	87,46	54,71	4,30	1,13	0,98	38,68	0,53	0,26	0,23	1,06

Примечания: 1) ГК — исходная гуминовая кислота, ГМК — растворимая фракция, ГУК — нерастворимая фракция; 2) содержание S, N в препаратах исходных ГК не определялось.

^{a)} Вычислено по разности.

^{b)} Вычислено по соотношению (4.2).

^{a)} Вычислено по соотношению (4.3).

Выход ГМК значительно ниже, чем ГУК, и составляет 7,3—14,9%. ГМК имеют более высокое содержание углерода и водорода, чем ГУК и сами исходные гуминовые кислоты. Для них характерно более низкое содержание серы, кислорода и отсутствие азота. Атомные отношения C/H этих фракций также более низкие. Закономерности изменения этой характеристики позволяют предположить снижение степени конденсированности ароматических фрагментов ГМК, увеличение в их составе доли гидроароматических и нефтяных структур, повышение степени замещенности ароматических структур.

ГУК характеризуются атомными отношениями C/H, близкими по величине к таковым для исходных гуминовых кислот. Вместе с тем значительное снижение количества углерода, увеличение содержания кислорода в составе нерастворимой части по сравнению со значениями для исходных ГК свидетельствуют о протекании побочных процессов в ходе фракционирования. Это подтверждается и расчетом общего содержания C и H во фракциях с учетом их выхода, который всегда меньше, а общее содержание кислорода (ΣO) всегда выше, чем в исходном препарате.

Расчет балансового содержания C, H и ΣO проводили по соотношению

$$z = z_1x_1 + z_2x_2, \quad (4.1)$$

где z — содержание определяемого элемента в исходных ГК, %; x_1 и x_2 — массовые доли растворимой и нерастворимой фракций; z_1 и z_2 — содержание определяемого элемента в растворимой и нерастворимой фракциях соответственно, %.

Рассчитанные значения содержания элементов приведены в скобках в табл. 4.11.

Из табл. 4.12 видно, что значения ароматичности (f_a) фракций гуминовых кислот изменяются в широких пределах (0,28—0,54) и зависят от способа выделения ГК, причем наименьшие значения f_a отвечают растворимым фракциям из ГК-1 и ГК-2. Нерастворимые фракции характеризуются более высокими значениями f_a (0,49—0,54), которые меньше зависят от способа выделения.

Растворимые фракции отличаются от нерастворимых более высоким содержанием алкильных фрагментов. Особенно существенно это различие для фракций ГК-1. Интенсивный сигнал ($\text{XC} \approx 30$ м.д.) в спектрах ЯМР ^{13}C ГМК, принадлежащий атомам углерода в полиметиленовых цепях периферийной части молекул, свидетельствует об относительно большем содержании таких групп у растворимых фракций.

Более высокое содержание метоксильных и карбоксильных групп в ГМК согласуется с результатами для растворимых фракций бурых углей. По количеству карбонильных групп фракции различаются незначительно. Общей закономерности в содержа-

нии фенольных фрагментов не обнаружено, хотя для растворимой части ГК-2 и ГК-3 отмечается их более высокая концентрация. Особый интерес представляет изменение содержания хиноидных групп. В отличие от ранее известных результатов [500], количество хиноидных групп оказалось выше в ГМК.

Расчет баланса распределения структурных фрагментов в препаратах гуминовых кислот до и после экстракции ацетоном по соотношению (4.1) (значения в скобках в табл. 4.12), как и баланс их элементного состава (табл. 4.11), выявил значительные изменения в составе гуминовых кислот в ходе разделения их на фракции. Понижается ароматичность гуминовых кислот, уменьшается количество хиноидных, карбоксильных и метоксильных групп в их составе. Одновременно увеличивается содержание углеводных и алкильных фрагментов. Для ГК-2 и ГК-3 отмечается рост концентрации кетонных групп.

Адсорбция ацетона гуминовыми кислотами не обнаружена. Можно предположить, что в процессе выпаривания ацетоновых экстрактов теряется часть летучих веществ. Однако это не объясняет столь резкого изменения элементного состава ГК. Сопоставление результатов ранее проведенных нами исследований структуры гуминовых кислот до и после окисления их перманганатом калия [503] позволяет сделать вывод о том, что изменение состава ГК при фракционировании обусловлено процессами, подобными

Таблица 4.12. Интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C (%) и ЭПР (I , спин/г) гуминовых кислот и их фракций

ГК	Содержание углерода в структурных фрагментах, %									f_a	$I \cdot 10^{-16}$, спин/г
	CO	C _x	COOH	C _{исорг}	C _{ар} O	C _{ар} +CH _{ар}	C _y	CH ₃ O	C _{ал}		
ГК-1	2,4 (2,2)	1,9 (1,5)	5,7 (3,8)	0,8 (3,3)	7,6 (11,6)	49,3 (38,9)	1,1 (6,2)	1,4 (1,2)	29,8 (31,3)	0,57 (0,51)	25,6
ГМК	1,8	1,7	4,1	0,7	3,9	23,9	3,4	1,9	58,6	0,28	0,5
ГУК	2,2	1,5	3,8	3,5	12,2	40,1	6,4	1,2	29,1	0,52	3,6
ГК-2	1,7 (3,2)	3,3 (2,0)	6,6 (3,7)	4,3 (3,4)	10,2 (7,2)	45,1 (44,4)	2,8 (7,2)	3,2 (1,2)	23,8 (27,7)	0,55 (0,52)	26,5
ГМК	3,6	3,5	5,2	0,9	6,9	29,2	4,9	1,4	44,4	0,36	0,4
ГУК	3,1	1,8	3,5	3,8	7,3	47,1	7,5	1,2	24,7	0,54	2,7
ГК-3	1,9 (4,9)	2,3 (2,1)	4,5 (3,0)	0,9 (0,7)	7,5 (5,9)	40,2 (42,2)	3,1 (3,7)	2,9 (1,5)	36,7 (36,0)	0,48 (0,48)	4,0
ГМК	2,4	2,1	5,9	—	9,5	34,6	3,2	1,4	40,9	0,44	1,1
ГУК	5,4	2,1	2,6	0,7	5,3	43,3	3,8	1,5	35,3	0,49	3,1

Примечания: 1) рассчитанные значения указаны в скобках; 2) C_x — атомы углерода хиноидных фрагментов, C_y — атомы углерода углеводных фрагментов; 3) $f_a = (I_{C_{ар}O} + I_{C_{ар}+CH_{ар}})/100$.

процессу окисления. На это указывают высокие атомные отношения О/С нерастворимых фракций ГК.

Расчет отношений О/С из спектров ЯМР ^{13}C проводился по следующим уравнениям [504, 505]:

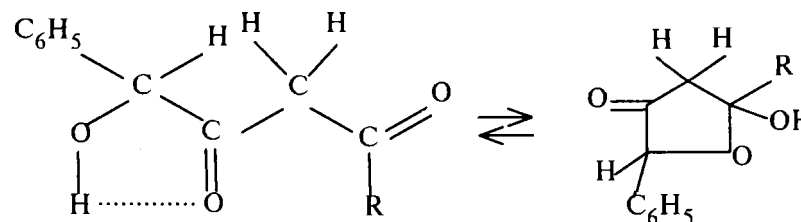
$$(O/C)_{\text{ЯМР}} = \{2[\Sigma \text{RCOH}(R_1) + \Sigma \text{COOH}] + \Sigma \text{PhOR}\}/100, \quad (4.2)$$

$$(O/C)_{\text{ЯМР}} = [\Sigma \text{RCOH}(R) + 2\Sigma \text{COOH} + \Sigma \text{PhOR} + 1,25\Sigma \text{CH}_2\text{OH}]/100. \quad (4.3)$$

Уравнение (4.2) учитывает процессы, изменяющие состав карбонил- и фенолсодержащих фрагментов. Уравнение (4.3) более полно описывает отношение О/С за счет учета кислородсодержащих фрагментов карбогидратов, но не учитывает содержания отличных по строению углеродных фрагментов, включающих в себя эфирный кислород.

Обнаружено хорошее соответствие рассчитанных значений и атомных отношений О/С для исходных гуминовых кислот и ГМК. Лучшее соответствие значений О/С получено при использовании уравнения (4.3) (табл. 4.11).

Наиболее существенны различия отношений О/С, рассчитанных из элементного состава и спектров ЯМР ^{13}C , для нерастворимых фракций ГК (табл. 4.11). Мы полагаем, что различия отношений О/С, полученных в независимых экспериментах, определяется рядом особенностей состава ГУК. Одна из них может быть связана с процессами таутомерных превращений оксидикетонных фрагментов с образованием циклических форм по схеме



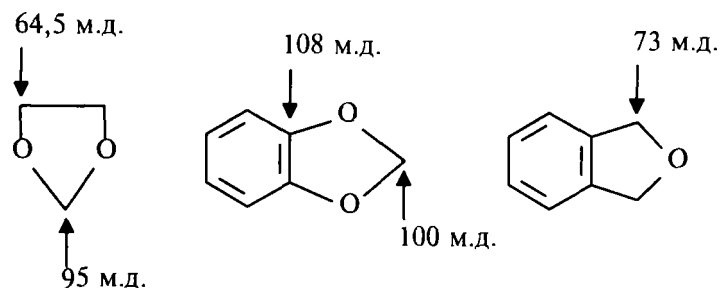
с образованием циклических производных, что отражается в изменении содержания карбонильных фрагментов и увеличении доли карбогидратов в нерастворимых фракциях по сравнению с исходными ГК.

Кроме того, отмеченные выше закономерности изменения параметров фрагментного состава позволили выявить их главную особенность, связанную с незначительными вариациями карбонилсодержащих фрагментов при существенном различии в содержании фрагментов C_{ар} + CH_{ар}, особенно выраженную для ГУК.

При этом максимум спектральной плотности в спектрах ЯМР ^{13}C

проявляется в области ХС 90—120 м.д. Анализ ХС ^{13}C этой области спектра показывает, что это может быть обусловлено присутствием в ГК значительного количества кислородсодержащих структурных единиц с простой эфирной связью, т.е. углеводов.

Используя количественные подходы, основанные на многоимпульсных экспериментах для получения редактированных спектров ЯМР ^{13}C , нам удалось идентифицировать фрагменты со значениями ХС ^{13}C углеродных атомов в диапазоне 70—120 м.д., которые могут соответствовать структурам следующих соединений (указаны значения ХС ^{13}C отдельных атомов):



Наличие подобных фрагментов не учитывается приведенными выше уравнениями расчета О/С, а различия значений О/С, определенных из элементного состава и из спектров ЯМР ^{13}C , может явиться показателем содержания фрагментов с простой эфирной связью. Содержание таких структурных единиц в нерастворимой части ГК-2 и ГК-3 может достигать ~37%. Следует отметить, что эти результаты получены без учета интегральной интенсивности углеродных атомов со значениями ХС 160—168 м.д., которые отнесены нами к карбонатам общей формулы $\text{K}_x\text{Na}_y\text{CO}_3$, не входящим в структуру ГК и их фракций. Интенсивность этого сигнала существенно выше в спектрах нерастворимых фракций. В спектрах ЯМР ^{13}C этот сигнал ранее наблюдался, но его отнесение к структурным фрагментам не производилось [505]. Идентификация таких соединений проведена нами методом добавок с контролем по спектрам ЯМР ^{13}C и ^{23}Na . С учетом интенсивности сигналов карбонильной группы карбонатов содержание фрагментов с эфирным кислородом понижается ~ до 19%.

Известно, что одной из важнейших характеристик ГК является высокое содержание в них парамагнитных центров (ПМЦ), наличие которых может быть обусловлено свободными радикалами, содержание которых увеличивается с ростом ароматичности ГК [506]. Спектры электронного парамагнитного резонанса регистри-

ровали на спектрометре ЭПР "PS-100X" на воздухе при комнатной температуре. В качестве эталона использовали дифенилпикрилгидразин (ДФПГ). Концентрацию неспаренных электронов определяли по методике [507]. Точность измерения содержания парамагнитных центров составляла 10%, ошибка измерения g-фактора $\pm 0,0002$.

Парамагнетизм ГК и их фракций складывается по крайней мере из трех типов парамагнитных составляющих: радикалов с преимущественной локализацией неспаренного электрона на гетероатомных периферийных группах; высокомолекулярных систем с достаточно развитой цепью полисопряжения с дефектами структуры, а также комплексов металлов переменной валентности в органической массе ГК [508]. Обнаружены различия в величине относительной интенсивности сигналов ЭПР ГК и их фракций (табл. 4.12). Установлено, что деминерализация исходного угля существенно понижает степень парамагнетизма выделенных гуминовых кислот. Так, в ГК-3 содержание ПМЦ понижается почти в 6 раз по сравнению с ГК-1.

Количество ПМЦ также падает в ходе разделения гуминовых кислот на фракции, что подтверждает предположение об окислении ГК при экстракции их ацетоном, поскольку процесс окисления всегда сопровождается уменьшением концентрации ПМЦ [509]. Между собой фракции различаются следующим образом: содержание ПМЦ выше в нерастворимых фракциях, чем в растворимых, причем наблюдается полу количественная взаимосвязь содержания парамагнитных центров с f_a , атомными отношениями О/С и С/Н, а именно: чем выше отношение О/С, тем больше относительная интенсивность сигналов в ЭПР-спектрах. Результаты исследования ГК и их фракций методом ЭПР-спектроскопии подтверждают основные выводы, полученные на основе анализа фрагментного состава из количественных спектров ЯМР ^{13}C .

Таким образом, исследование растворимых и нерастворимых в ацетоне фракций гуминовых кислот бурых углей Хандинского месторождения показало, что ароматичность растворимых фракций значительно ниже, чем нерастворимых и исходных гуминовых кислот, количество алкильных фрагментов, напротив, выше в составе растворимой части ГК. Найдены различия в содержании метоксильных и карбоксильных групп. Выявлен диапазон вариаций содержания хиноидных групп в растворимых и нерастворимых фракциях. Идентифицированы кислородсодержащие фрагменты с простой эфирной связью, проведена их количественная оценка.

4.3.2. Влияние условий окисления KMnO_4

Для выяснения поставленного вопроса изучены восемь образцов ГК бурых углей месторождения Харбин (Китай) и Тулун (Россия, Иркутская обл.), подвергнутые различной степени окисления [490].

Обнаружено, что спектры ЯМР ^{13}C таких ГК в отличие от ранее известных имеют достаточно хорошо разрешенные группы сигналов в области значений химических сдвигов 160—210 м.д. Это позволило идентифицировать нижеперечисленные диапазоны спектра и определить содержание углеродных фрагментов представленного строения (А: 210—186 м.д., RR_1CO ; В: 186—174 м.д., RCOOH ; С: 174—172 м.д., ROCH_2COOH ; D: 172—160 м.д., RCOOR_1 , где R и R_1 — алкильные и ароматические заместители), а также оценить распределение углерода в основных ароматических и алифатических фрагментах (табл. 4.13). Следует отметить, что в диапазоне 174—186 м.д. наблюдается перекрывание сигналов карбонильных атомов хиноидных структур и кислот RCOOH . Для ГК 1—3 при увеличении времени окисления ГК KMnO_4 происходит увеличение содержания алкильных фрагментов, понижается ароматичность. Для ГК 1—6 увеличение времени окисления влечет за собой уменьшение вклада фрагментов ароматического характера ($\text{C}_{\text{арO}}$, $\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$), увеличение доли алифатических фрагментов ($\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$). ГК, выделенные из неокисленного бурого угля (ГК-7), имеют в своем составе незначительное содержание структур типа А, С, D. Структурные параметры ГК из тулунских углей (ГК-8) отличаются от харбинских преобладанием сложноэфирных и кислотных групп, но существенным уменьшением алкильных.

Для ГК окисленных углей обнаружено появление в алифатической области спектра ЯМР ^{13}C нескольких узких сигналов, интенсивность которых возрастает с повышением как температуры, так

Таблица 4.13. Фрагментный состав гуминовых кислот из бурых углей ^{а)}

ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, %							
	А	В	С	D	$\text{C}_{\text{арO}}$	$\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$	$\text{C}_{\text{алO}}$	$\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$
1	0,5	8,9	5,5	8,2	5,1	40,9	6,7	24,2
2	8,0	12,0	0,5	3,2	4,3	40,6	6,9	33,1
3	1,9	2,9	5,4	3,2	3,4	18,7	3,9	60,6
4	5,0	3,3	4,2	4,7	3,5	17,2	9,7	52,4
5	1,8	1,9	4,2	1,2	1,1	17,3	3,2	69,2
6	1,0	9,0	6,0	3,0	2,7	49,6	3,1	25,7
7	0,7	4,4	0,2	0,5	1,9	36,8	7,0	49,8
8	1,2	11,0	0,7	16,0	4,9	43,1	3,0	19,2

^{а)} ГК 1, 2, 3 получены при температуре 75°C и времени окисления (t) перманганатом калия 40, 60 и 120 мин соответственно; ГК 4, 5 — при температуре 53°C и значениях t 120 и 240 мин; ГК 6 — при температуре 100°C и t = 60 мин; ГК 7 выделена из неокисленного бурого угля провинции Харбин; ГК 8 — из неокисленного бурого угля Тулунского месторождения Иркутской области.

и длительности окисления. Мы полагаем, что интенсивность таких сигналов определяется содержанием аморфной фазы, ранее количественно оцененной рентгенографически. В растворах ГК измерены ХС и время релаксации ядер кислорода ^{17}O ($\nu_{1/2}$) воды в системе “гуминовая кислота— $\text{NaOD—D}_2\text{O}$ ”. Обнаружено уширение сигнала ядер ^{17}O в растворах ГК, максимальное — для ГК-3. Закономерности изменения $\Delta\nu_{1/2}$ ^{17}O и ХС ^{17}O системы позволяют выявить некоторые особенности состава, строения и реакционной способности ГК, которые определяются соотношением ряда факторов — состава и строения карбонилсодержащих фрагментов, характера распределения неспаренной спиновой плотности между π -системой ароматического кольца и насыщенными циклами, характера и соотношения графитоподобной и аморфной фаз в изучаемых гуминовых кислотах.

Можно полагать, что процесс окисления угля KMnO_4 протекает двухступенчато: сначала идет окисление ароматических колец с образованием кислородсодержащих групп; вследствие этого разрушается ароматический каркас и повышается содержание алифатических фрагментов.

4.3.3. Механодеструкция бурых углей

Нами изучены ГК, выделенные из бурых углей Березовского (Б), Хандинского (Х) и Щеткинського (Щ) месторождений до и после механодеструкции. Механообработку (м/о) углей проводили в активаторе-измельчителе АИ-2/150 (мельница планетарного типа, два сосуда по 150 мл, мелющие металлические шары диаметром 8 мм). Выход ГК и их элементный состав представлены в табл. 4.14.

Предварительная окислительная механодеструкция значительно увеличивает выход ГК из всех углей. Фрагментный состав изученных ГК представлен в табл. 4.15.

Таблица 4.14. Выход и элементный состав ГК из исходных и механообработанных углей

ГК	Выход, %	Элементный состав, %			Атомные отношения	
		С	Н	$\Sigma \text{O, N, S}$	Н/С	О/С
ГКХ	33,5	64,4	4,6	30,9	0,85	0,36
ГКХм/о	54,9	52,7	4,9	42,4	1,10	0,60
ГКБ	11,2	57,7	4,9	37,4	1,04	0,49
ГКБм/о	47,8	58,1	4,7	37,2	0,98	0,48
ГКЩ	33,5	56,3	4,6	39,1	0,98	0,50
ГКЩм/о	73,9	54,5	4,8	40,7	1,06	0,56

Под влиянием окислительной механодеструкции углей в ГК наблюдается увеличение количества карбонильных групп (0,4—0,8%). Содержание хиноидных групп увеличивается в составе ГКХм/о (1,6%), карбоксильных групп больше в ГК из механообработанных углей Хандинского и Шеткинских месторождений по сравнению с ГК исходных углей (0,6—4,5%), $C_{ал}O$ -фрагментов больше в структуре ГК всех механообработанных углей (0,3—5,9%). Уменьшается степень ароматичности ГК, особенно существенно — для ГК из хандинского угля (на 19%).

В целом в макромолекулах ГК из механообработанных углей по сравнению с исходными увеличивается доля кислородсодержащих гидрофильных фрагментов, что особенно существенно в случае ГК углей Шеткинских месторождений.

Изменяется молекулярно-массовый состав ГК. На примере гуминовых кислот, выделенных из угля Хандинского месторождения до и после механообработки, видно увеличение в составе ГК доли низкомолекулярных фракций (табл. 4.16). Уменьшается среднечисловая и среднечисловая молекулярные массы, степень полидисперсности препарата ГК, доля высокомолекулярных фракций с $MM > 10000$.

Таблица 4.15. Фрагментный состав ГК из спектров ЯМР ^{13}C

ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, % (отн.)									
	C=O	C _х	COOH	C _{исорг}	C _{ар} O	C _{ар} C _н	C _{ал} O	CH ₃ O	C _{ал}	f _о
ГКХ	2,4	1,9	5,7	0,7	7,6	49,3	1,8	0,8	29,8	57
ГКХм/о	3,2	3,5	6,3	—	7,3	31,1	7,7	3,9	37,2	38
ГКБ	2,6	2,2	7,1	—	8,3	41,5	6,2	0,4	31,6	48
ГКБм/о	3,2	1,8	5,5	0,8	8,0	37,2	9,8	0,8	32,9	45
ГКШ	2,6	4,4	7,4	0,1	12,9	47,6	4,5	1,3	19,2	60
ГКШм/о	3,0	2,0	11,9	—	18,8	39,5	4,8	1,1	18,9	58

Таблица 4.16. Молекулярно-массовый состав ГК хандинских углей

Параметры	ГКХ	ГКХм/о
ММ:		
среднемассовая	16800	13000
среднечисловая	7300	5800
Степень полидисперсности	2,32	2,26
ММ	Молекулярно-массовый состав, %	
<1000	3,5	5,3
1000—5000	15,5	20,4
5000—10000	15,3	19,0
>10000	65,7	55,3

Изменения количественного и качественного состава ГК углей под влиянием механоактивации обуславливают их большую растворимость в щелочных агентах и как следствие — большой выход из многокомпонентных систем природного происхождения. Кроме того, увеличение содержания гидрофильных фрагментов в ГК механообработанных бурых углей может проявляться в более высоком уровне их физиологической активности по сравнению с ГК исходных бурых углей.

4.4. Спектроскопия ЯМР ^{13}C и ^{17}O в изучении физиологической активности ГК

В 1999 г. проведены испытания гуматов натрия отдельных ГК как ростовых веществ. В табл. 4.17 представлены их результаты, как и результаты испытания некоторых коммерческих образцов ГК, спектры которых не рассматривались в настоящем разделе. Поиск взаимосвязи ростостимулирующих свойств ГК с особенностями их молекулярного строения (надмолекулярной структуры, парамагнетизма, дисперсности и т.д.) уже дал обнадеживающие результаты. Поэтому разработка методологии комплексного использования спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{17}O в сопоставлении с результатами биологического тестирования различных ГК может привести к созданию метода оценки их свойств как биостимуляторов роста растений, детоксикантов и т.д. без проведения

Таблица 4.17. Результаты полевых испытаний ГК

Образец ^{а)}	Пшеница		Ячмень		Горох		Кукуруза	
	Урожай, ц/га	% от контр.	ц/га	% от контр.	ц/га	% от контр.	Длина стебля, м	% от контр.
1	25,09	120,6	67,67	157,45	48,62	153,81	0,389	138,93
2	25,08	120,55	80,23	186,67	37,64	119,08	0,393	140,36
3	31,04	149,2	76,41	177,78	27,52	87,06	0,467	166,79
4	29,57	142,13	70,09	163,08	38,50	121,79	0,375	133,93
5	32,31	155,3	49,85	115,98	12,25	38,75	0,557	198,93
6	25,55	122,81	27,31	63,54	14,36	45,43	0,471	168,21
7	15,29	73,49	25,16	58,54	14,41	45,59	0,405	144,64
8	20,81	100	42,98	100	31,61	100	0,28	100

^{а)} Образцы: 1 — гуминовая кислота, выделенная из бурого угля Хандинского месторождения по ГОСТ 9517—69; 2 — то же самое, с предварительной деминерализацией угля; 3 — то же самое, с предварительной механообработкой угля; 4 — гуминовая кислота, выделенная из бурого угля Березовского месторождения по ГОСТ 9517—69; 5 — то же самое, с предварительной механообработкой угля; 6 — “Гумат” (коммерческий препарат); 7 — раствор NaOH, пошедший на нейтрализацию кислот; 8 — контроль.

полевых испытаний, а только на основе анализа структурных особенностей молекул ГК по спектрам ЯМР.

4.4.1. Спектроскопия ЯМР ^{13}C

Гуминоподобные вещества из природного и вторичного органического сырья различного происхождения, различной степени химической зрелости и предобработанные различными способами обнаруживают существенные отличия по уровню ФА (см. табл. 4.17). Мы предположили, что эти отличия обусловлены не только содержанием ПМЦ в препаратах ГК как основного регулятора ФА [508] и их молекулярно-массовым распределением [510], но и параметрами фрагментного состава ГК. Это побудило нас к поиску взаимосвязи ФА и параметров фрагментного состава ГК из количественных спектров ЯМР ^{13}C . В табл. 4.18 приведены параметры фрагментного состава ряда ГК и результаты их лабораторных и полевых испытаний.

Обнаружены взаимосвязи ФА и структурных параметров ГК, статистические показатели которых представлены в табл. 4.19.

Наиболее значимые статистические показатели получены для комплексного структурного параметра Φ_1 , который характеризует отношение количества активных функциональных групп и алкоксифрагментов к углеродзамещенной ароматической составляющей. Он может определять соотношение гидрофильно-гидрофобных свойств макромолекул ГК и отражать реакционную способность

Таблица 4.18. Некоторые структурные параметры и показатели физиологической активности ГК

ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, %							Δ_1 , % ^{a)}	Δ_2 , % ^{a)}
	COOH	COH _{ар}	CH _{ар}	C _{ар} C	C _{ал} O	C _{ал}	f _о		
ГКХ	5,7	6,8	21,7	27,6	1,8	29,8	57	13,1	20,6
ГКХм/о	6,3	3,4	31,1		7,7	37,2	38	31,2	49,2
ГКБ	7,1	7,9	41,5		6,2	31,6	48	—	42,1
ГКБм/о	5,5	7,2	37,2		9,8	32,9	45	—	55,3
ГКЩ	7,4	11,6	29,7	17,9	4,5	19,2	60	8,2	—
ГКЩм/о	11,9	16,6	32,9	6,6	4,8	18,9	58	59	—
ГКМБ1	7,9	6,4	29,7	29,2	1,4	20,9	66	-13,1	—
ГКМБ2	8,9	11,3	33,2	14,4	2,4	22,8	60	29,6	—
ГКМБ3	7,4	11,9	25,0	18,8	1,5	25,2	57	-4,9	—
"Гумат"	6,7	7,5	39,0		2,6	29,8	49	—	22,8

^{a)} Δ_1 — прирост корня семян кукурузы под влиянием растворов ГК с концентрацией 0,0004% (лабораторные испытания); Δ_2 — прирост урожая пшеницы, те же растворы (полевые испытания).

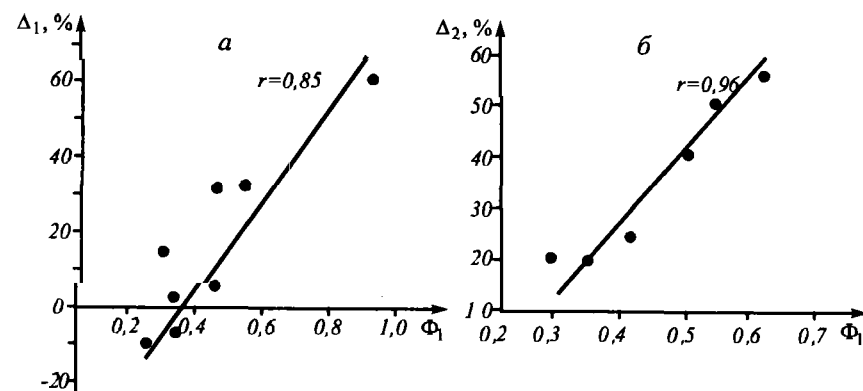


Рис. 4.8. Взаимосвязь показателей ФА и комплексного параметра Φ_1 :

а — лабораторные испытания (Δ_1 — прирост корня проростков кукурузы); б — полевые испытания (Δ_2 — прирост урожая зерновых)

отдельных активных центров ГК при взаимодействии с клетками растений. Более надежные статистические параметры взаимосвязи получены в случае полевых испытаний, при которых значительно снижается влияние качества семян на результаты опыта за счет большого количества растений в каждой повторности. На рис. 4.8. показаны зависимости изменения результатов испытаний (Δ , %) от параметра Φ_1 .

Таблица 4.19. Параметры линейных регрессий ($\Delta = a + bx$), характеризующие взаимосвязь ФА и фрагментного состава ГК угле й

x	Δ_1				Δ_2			
	a	b	r	s	a	b	r	s
$C_{ар}C$	64,05	-2,55	0,82	16,4	—	—	—	—
$\Phi_4 = \frac{C_{COOH} + C_{OH_{ар}} + C_{ал}}{C_{ар}C}$	-51,79	3,09	0,80	17,2	11,99	0,17	0,78	0,07
$\Phi_3 = \frac{C_{COOH} + C_{OH_{ар}} + C_{ал}O}{C_{ар}C}$	-7,3	13,5	0,88	13,8	—	—	—	—
$\Phi_2 = \frac{C_{COOH} + C_{OH_{ар}} + C_{ал}O}{C_{ар}C + C_{ал}}$	36,0	0,5	0,83	9,8	13,9	0,31	0,85	3,11
$\Phi_1 = \frac{C_{COOH} + C_{OH_{ар}} + C_{ал}O}{C_{ар}C + C_{ал}}$	34,13	104,4	0,85	16,3	19,0	0,74	0,96	3,7

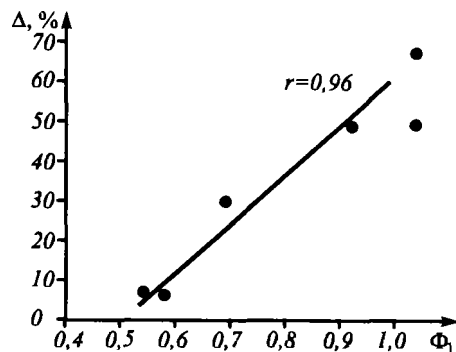


Рис. 4.9. Взаимосвязь показателей ФА и комплексного параметра Φ_1 ЛГК (Δ — прирост урожая зерновых в полевых испытаниях)

спектроскопия ЯМР ^{13}C может быть успешно использована для прогнозирования свойств ГК как биостимуляторов.

4.4.2. Спектроскопия ЯМР ^{17}O

Поскольку при изучении физиологической активности ГК всегда используют их водные растворы, нами изучены системы $\text{ГК} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ на ядрах структурообразующего элемента воды — кислорода. Различие в строении и составе ГК в зависимости от природы исходного вещества и способа выделения может проявиться в характере взаимодействия гуматов с водой, отражая особенности физиологического действия различных ГК.

Для серии водных растворов гуматов зарегистрированы спектры ЯМР ^{17}O для концентраций ГК в диапазоне 0,025—0,0004%. Измерено время спин-спиновой релаксации (T_2) ядер кислорода ^{17}O воды методом импульсных последовательностей Карра—Перселла—Мейбоума—Гилла или по ширине линий на полувысоте сигнала: $\Delta\nu_{1/2}^{17}\text{O} = 1/(\pi T_2)$.

Концентрация кислоты или основания влияет на скорость обмена протонов воды и как следствие — на время релаксации ядер ^{17}O . Это проявляется в изменении ширины резонансной линии, а следовательно — в изменении времени релаксации ядер ^{17}O . Зависимость скорости релаксации ядер ^{17}O ($1/T_2$) в воде, используемой как образец сравнения, от pH обнаруживает наличие максимума

Для лигногуминовых кислот из шлам-лигнинов, обладающих структурой, значительно отличающейся от строения ГК углей, также обнаружена надежная взаимосвязь между ФА и параметром Φ_1 (рис. 4.9).

Таким образом, результаты испытаний ФА гуматов подтвердили предположение о том, что соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре ГК определяет для ряда культур их ростовые свойства. Это позволяет предполагать, что

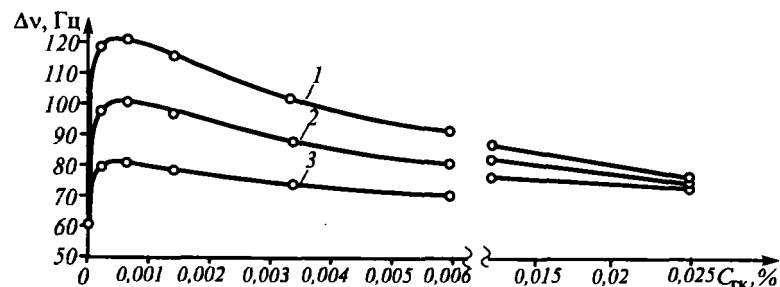


Рис. 4.10. Зависимость значений $\Delta\nu_{1/2}^{17}\text{O}$ воды от концентрации ГК $C_{\text{ГК}}$ в растворе:

1 — ГКМБ1; 2 — ГКХ; 3 — ГКШМ/о

$\Delta\nu_{1/2}^{17}\text{O}$ в нейтральной области (pH 7). Для выявления вклада собственно ГК в изменение релаксационных характеристик ядер ^{17}O необходимо оценить влияние pH раствора. Определены значения pH растворов ГК исследуемых концентраций, а также исходной дистиллированной воды. Все растворы ГК характеризовались значением pH $6,1 \pm 0,2$, исходное значение pH для воды — 5,2.

На рис. 4.10 приведены зависимости $\Delta\nu_{1/2}^{17}\text{O}$ от концентрации ГК ($C_{\text{ГК}}$) на примере ГКМБ1, ГКШМ/о и ГКХ, общий вид которых одинаков: в области высоких концентраций (0,025%) значения параметра $\Delta\nu$ для растворов ГК близки к значению для исходной воды ($\Delta\nu_{1/2}^{17}\text{O} = 62,0$ Гц); с уменьшением концентрации величина $\Delta\nu$ возрастает, проходя через максимум. Наибольшие значения параметра $\Delta\nu$ соответствуют концентрациям ГК около 0,0004%.

Итак, впервые экспериментально доказано существенное влияние малых концентраций ГК на структуру воды в водной матрице системы вода—ГК. Поскольку ГК имеют исключительно сложный химический состав, их структурные фрагменты можно условно разделить на гидрофильные (полярные функциональные группы) и гидрофобные (неполярные ароматические и алифатические фрагменты). Механизм взаимодействия воды с гидрофильными фрагментами связан с разрушением водородных связей между молекулами воды (уменьшением параметра $\Delta\nu$). На примере ряда органических соединений, моделирующих отдельные ароматические и алифатические фрагменты гуминовых кислот, нами показано [511] проявление стабилизации водородных связей воды молекулами алифатических углеводов. Следовательно, гидрофобные фрагменты ГК должны способствовать упрочнению структуры воды (увеличение параметра $\Delta\nu$).

Доминирующее направление взаимодействий ГК с водой определяется конкурирующими эффектами гидрофильной и гидрофобной частей ГК.

В области высоких концентраций ГК (0,025% и выше) влияние полярных групп на энергию взаимодействия растворенных молекул ГК с растворителем велико, что обуславливает малые значения $\Delta\nu$, близкие к значениям исходной воды. С уменьшением концентраций ГК, особенно в случае сильно разбавленных растворов, т.е. при сохраняющейся в целом сетке Н-связей, эффект полярных групп компенсируется преимущественным проявлением эффекта гидрофобной гидратации неполярных фрагментов, что выражается в росте $\Delta\nu$. При таких концентрациях, на наш взгляд, происходит максимальное влияние молекул воды на изменение надмолекулярной структуры ГК, т.е. на изменение молекулярной подвижности ее отдельных компонентов и степени полидисперсности молекул ГК. Это приводит к увеличению значений параметра $\Delta\nu$ и свидетельствует о структурировании водной матрицы.

Для подтверждения этих предположений проведена сравнительная оценка проявления межмолекулярных взаимодействий в водных системах при использовании ряда индивидуальных соединений и их бинарных смесей, моделирующих активные центры и фрагменты ГК. В качестве модельных соединений выбраны ароматические кислоты (бензойная и салициловая), β -нафтол, таннин, мальтоза в соответствии с общей гипотетической структурой ГК [452, 475].

Обнаружено (рис. 4.11) увеличение значений параметра $\Delta\nu$ относительно значения исходной воды для растворов β -нафтола, соединений углеводного типа, а также таннина. Это отвечает эффекту стабилизации структуры воды при концентрациях, близких таковым для случая ГК. Ароматические кислоты разрушают структуру воды, что выражается в уменьшении значений параметра $\Delta\nu$. Наличие двух функциональных групп в составе салициловой кислоты приводит к более сильному эффекту деструктурирования.

Взаимодействие в системах β -нафтол—салициловая кислота— H_2O при вариации соотношений компонентов существенно различается (см. рис. 4.11, е). Преобладание одного из компонентов преобразует зависимость $\Delta\nu - C_{\text{вещества}}$ к виду, характерному для соответствующего индивидуального соединения.

Результаты количественной оценки связи межмолекулярного взаимодействия в системах ГК—NaOH— H_2O (представленные в виде разности значений параметра $\Delta\nu_{1/2}^{17O}$ для растворов различных ГК с концентрацией 0,0004% и исходной воды) со строением ГК и их ФА представлены в табл. 4.20.

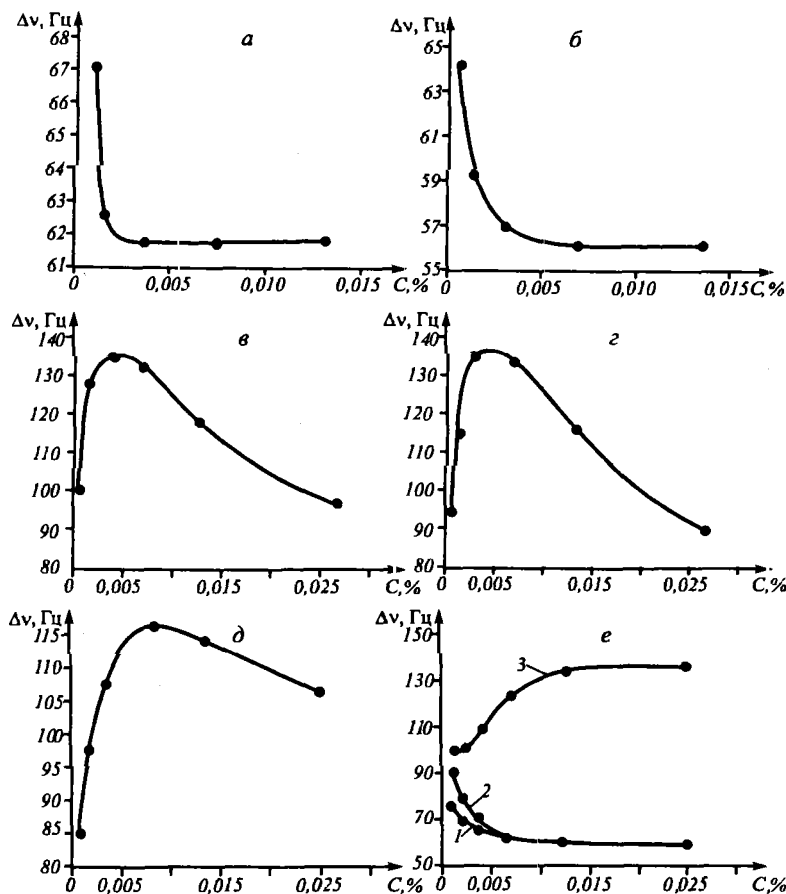


Рис. 4.11. Зависимость значений $\Delta\nu_{1/2}^{17O}$ воды от концентрации в ней некоторых веществ:

а — бензойная кислота; б — салициловая кислота; в — мальтоза; г — 2-нафтол; д — таннин; е — смеси 2-нафтола и салициловой кислоты (1 — 20 : 80, 2 — 50 : 50, 3 — 80 : 20)

Взаимосвязь параметра $\Delta\nu_{1/2}^{17O}$ систем ГК—NaOH— H_2O с показателем физиологической активности позволяет рекомендовать метод спектроскопии ЯМР ^{17}O для экспрессного мониторинга свойств ГК как биостимуляторов роста растений без проведения полевых испытаний.

Изменение структуры воды в системе ГК—NaOH— H_2O за счет конкурирующих эффектов молекулярных и надмолекулярных составляющих макромолекул ГК может быть причиной отсутствия яв-

Таблица 4.20. Взаимосвязь релаксационных характеристик воды в системе ГК— $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ со структурными параметрами и показателями физиологической активности ГК

ГК	$\Delta\nu$, Гц ^{a)}	$\Phi A(\Delta_1, \%)$	Φ_1
ГКХ	35,8	20,1	0,29
ГКХдем	46,3	2,8	0,30
ГКШ	52,7	-4,3	0,49
ГКШм/о	17,3	40,6	0,87
ГКМБ1	56,3	-23,2	0,27
ГКМБ2	23,3	14,5	0,48
ГКМБ3	55,2	-15,9	0,36
Статистические показатели взаимосвязи параметров $\Delta\nu$ с ΦA и Φ_1		$a = 44,28$	$a = 63,98$
		$b = -0,67$	$b = -52,61$
		$r = 0,93$	$r = 0,70$
		$s = 6,48$	$s = 12,4$
		$n = 7$	$n = 7$

^{a)} $\Delta\nu$ — отклонения от значений $\Delta\nu_{1/2}^{17\text{O}}$ воды, выбранной в качестве образца сравнения ($\Delta\nu_{1/2}^{17\text{O}} = 62,1$ Гц при pH 6,1).

ной взаимосвязи между значениями $\Delta\nu_{1/2}^{17\text{O}}$ из спектров ЯМР ^{17}O растворов ГК и структурным параметром Φ_1 из спектров ЯМР ^{13}C ГК ($r = 0,70$). Фрагментный состав ГК, определенный из спектров ЯМР ^{13}C , являясь универсальным молекулярным “отпечатком” объекта, не зависит от степени молекулярной дисперсности образца. Значения ХС одинаковых фрагментов ГК с ММ, равной, например, 10000 и 1000, одинаковы. Однако ГК, имеющие молекулярно-массовое распределение с максимумами в области значений ММ 10000 и 1000, будут иметь существенно различную ΦA . Поэтому для получения наиболее полной информации о физиологической активности ГК, прогнозируемой из спектров ЯМР ^{13}C , необходимо учитывать соотношение надмолекулярной и молекулярной составляющих.

Представленный в этом разделе материал по связи параметров спектров ЯМР ^{13}C и ^{17}O с физиологической активностью ГК, возможно, излишне упрощенно представляет ее характер. Однако из него с несомненностью следует одно важное заключение: спектроскопия ЯМР, дающая информацию как о фрагментном составе сложных органических объектов, так и о характере их взаимодействия в растворе, т.е. о надмолекулярной структуре последнего, — один из немногих и исключительно важных методов изучения проблемы структуры и функций водных растворов органических соединений как основы всего живого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608 с.
2. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 401 с.
3. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
4. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990. 709 с.
5. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. М.: Изд. МГУ, 1981. 280 с.
6. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 269 с.
7. Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б., Кушнарев Д.Ф. и др. Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти//Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 3. С. 435—463.
8. Каницкая Л.В., Дейнеко И.П., Кушнарев Д.Ф., Клемпер А.В., Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C лигнина. Химия древесины. 1989. № 6. С. 17—23.
9. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР: Пер. с англ./Под ред. Э.И. Федина. М.: Мир, 1973. 164 с.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ./Под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Иностранная литература, 1963. 551 с.
11. Смирнов М.Б., Крапивин А.М. Методика анализа углеводородных фрагментов высших фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР/В кн.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука, 1985. С. 138—181.
12. Sotak C.H., Dumoulin C.L., Levy G.C. Software for quantitative analysis by carbon-13 Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1983. V. 55. № 4. P. 782—787.
13. Wiess G.H., Ferretti J.A. Accuracy and precision in the estimation of peak areas and NOE factors//J. Magn. Reson. 1983. V. 55. № 3. P. 397—407.
14. Nakayama T., Fujiwara Y. Computer compensation for nuclear magnetic resonance quantitative analysis of trace components//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 1. P. 25—28.
15. Conover W.W. Practical guide to shimming superconducting NMR magnets//Top. Carbon-13 NMR Spectroscopy. 1984. V. 4. P. 37—51.
16. Mareci T.N., Scott K.N. Quantitative analysis of mixtures by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1977. V. 49. № 14. P. 2130—2136.
17. Blunt J.W., Munro M.H.G. An automated procedure for qualitative and quantitative analysis of mixtures by means of carbon magnetic resonance spectroscopy: application to carbohydrate analysis//Aust. J. Chem. 1976. V. 29. № 5. P. 975—986.
18. Shaw D. Fourier transform NMR spectroscopy. N. Y.: Elsevier scientific publishing company, 1976. 357 p.
19. Ladner W.R., Snape C.E. Application of quantitative ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy to coal derived materials//Fuel. 1978. V. 57. № 11. P. 658—662.
20. Sykora S., Vogt J. Experimental noise in data acquisition and evaluation//Bruker Report. 1979. № 2.
21. Ernst R.R. Sensitivity enhancement in magnetic resonance//Adv. Magn. Reson. 1966. V. 2. P. 1—35.
22. Stejskal E.O., Shaefer J. Data routing in quadrature FT NMR//J. Magn. Reson. 1974. V. 13. № 2. P. 249—251.
23. Stejskal E.O., Shaefer J. Comparisons of quadrature and single-phase Fourier transform NMR//J. Magn. Reson. 1974. V. 14. № 2. P. 160—169.
24. Canet D., Brondeau J., Marchall J.P., Robin-Lherbier B. A convenient method of observing relatively broad nuclear magnetic resonances in the Fourier-transform mode//Org. Magn. Reson. 1974. V. 20. № 1. P. 51—53.
25. Shaefer J., Stejskal E.O. Baseline artifacts in high-resolution Fourier transform NMR spectra//J. Magn. Reson. 1974. V. 15. № 1. P. 173—176.
26. Thiault B., Mersseman M. Quantitative analysis by NMR with Fourier transformation: I — prd on case/Org. Magn. Reson. 1975. V. 7. № 1. P. 575—579.
27. Thiault B., Mersseman M. Quantitative analysis by NMR with Fourier transformation: II — ^{13}C resonance//Org. Magn. Reson. 1976. V. 8. № 1. P. 28—33.
28. Hoult D.I., Chen C.N., Eden H., Eden M. Elimination of baseline artifacts in spectra and their integrals//J. Magn. Reson. 1983. V. 51. № 1. P. 110—117.

29. Pearson G.A. A general baseline-recognition and baseline-flattening algorithm//J. Magn. Reson. 1977. V. 27. № 2. P. 265—272.
30. Svergun V.I., Tarabakin S.V., Dubrovina V.I. et al. Automatic procedure for the quantitative analysis of mixtures using ^{13}C NMR: analysis of free amino acids//Bruker Report. 1983. № 1. P. 26—29.
31. Brown J.K., Ladner W.R., Sheppard M. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. I — The measurement and interpretation of the spectra//Fuel. 1960. V. 39. № 1. P. 79—86.
32. Knight S.A. Analysis of aromatic petroleum fraction by means of absorption mode carbon-13 NMR spectroscopy//Chem. Ind. 1967. № 45. P. 1920—1923.
33. Martin M.L., Delpuech J.-J., Martin G.J. Practical NMR Spectroscopy. London: Heyden, 1980. 453 p.
34. Meakin P., Jesson J.P. Computer simulation of multipulse and Fourier transform NMR experiments. I — Simulations using the Bloch equations//J. Magn. Reson. 1973. V. 10. № 3. P. 290—315.
35. Freeman R., Hill H.D.W. Phase and Intensity anomalies in Fourier Transform NMR//J. Magn. Reson. 1971. V. 4. № 3. P. 366—383.
36. Demco D.E., Van Hecke P., Waugh J.S. Phase-shifted pulse sequence for measurement of spin-lattice relaxation in complex systems//J. Magn. Reson. 1974. V. 16. № 3. P. 467—470.
37. Gerhards R. Quantitative Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren von Mineralöl und Kohlenprodukten//Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 1980. V. 33. № 2. P. 23.
38. Wiess G.H., Ferretti J.A., Kiefer J.E., Jacobson L. A method for eliminating error due to phase imperfection in NOE measurements//J. Magn. Reson. 1983. V. 53. № 1. P. 7—13.
39. Bartholdi E., Ernst R.R. Fourier spectroscopy and the causality principle//J. Magn. Reson. 1973. V. 11. № 1. P. 9—19.
40. Comisarow M.B., Melka J.D. Error estimates for finite zero-filling in Fourier transform spectrometry//Anal. Chem. 1979. V. 51. № 13. P. 2198—2203.
41. Cooper J.W. The computer in Fourier transform NMR//Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy. 1976. V. 2. P. 392—433.
42. Ernst R.R., Anderson W.A. Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance//Rev. Sci. Instrum. 1966. V. 37. № 1. P. 93—102.
43. Forsyth D.A., Hediger M., Mahmoud S.S., Giessen B.C. Quantitative analysis of alkene/alkane mixtures by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 1896—1898.
44. Freeman R., Pachler K.G.R., La Mar G.N. Quenching the nuclear Overhauser effect in NMR spectra of carbon-13//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4586—4593.
45. Kasler F., Tierney M. Nondestructive determination of phosphorus by Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 1070—1074.
46. Freeman R., Hill H.D.W., Kaptein R. An adaptive scheme for measuring NMR spin-lattice relaxation times//J. Magn. Reson. 1972. V. 7. № 1. P. 82—98.
47. Chan S.O., Comisarow M.B. Exact interpolation and integration of Fourier transform nuclear magnetic resonance spectra//J. Magn. Reson. 1983. V. 51. № 2. P. 252—263.
48. Kumar A., Johnson C.S. The effect of H_1 inhomogeneity on T_1 measurements//J. Magn. Reson. 1972. V. 7. № 1. P. 55—59.
49. Freeman R., Kempell S.P., Levitt M.H. Radiofrequency pulse sequences which compensate their own imperfections//J. Magn. Reson. 1980. V. 38. № 3. P. 453—479.
50. Levitt M.H., Freeman R. Compensation for pulse imperfection in NMR spin-echo experiments//J. Magn. Reson. 1981. V. 43. № 1. P. 65—80.
51. Ernst R.R., Morgan R.E. Saturation effects in Fourier spectroscopy//Mol. Phys. 1973. V. 26. № 1. P. 49—74.
52. Noggle J.H., Schirmer R.E. The nuclear Overhauser effect. N. Y.: Academ. Press. 1971. 259 p.
53. Cookson D.J., Smith B.E. Optimal experimental parameters for quantitative pulse Fourier transform proton nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 14. P. 2591—2593.
54. Shoolery J.N. Some quantitative applications of ^{13}C NMR spectroscopy//Progress in NMR spectroscopy. 1977. V. 11. P. 79—83.
55. La Mar G.N. The problem with carbon-13 intensities in proton-decoupled nuclear magnetic resonance spectra. Undermining the Overhauser effect with free radicals//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 4. P. 1040—1041.
56. Natusch D.F.S. The carbon-13 intensity problem. Elimination of the Overhauser effect with an added paramagnetic species//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 10. P. 2566—2567.
57. Gutowsky H.S., Natusch D.F.S. Influence of paramagnetic species on internuclear Overhauser effect//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 3. P. 1203—1215.
58. Gansow O.A., Burke A.R., Vernon W.D. Temperature dependent carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of h^5 -cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer, an application of shiftless relaxation reagent//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 7. P. 2550—2552.
59. Alger T.D., Solum M., Grant D.M., Silcox G.D., Pugmire R.J. Spin-lattice relaxation parameters in quantitative determination of condensed aromatic compounds by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy//Anal. Chem. 1981. V. 53. № 14. P. 2299—2304.
60. Alger T.D., Hamill W.D., Pugmire R.J., Grant D.M., Silcox G.D., Solum M.S. Carbon-13 spin-lattice relaxation in condensed aromatic compounds//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 6. P. 632—636.
61. Gillet S., Delpuech J.-J., Valentin P., Escalier J.-C. Optimum conditions for crude oil and petroleum product analysis by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1980. V. 52. № 6. P. 813—817.
62. Levy G.C., Komorosky R.A. Paramagnetic relaxation reagents. Alternative or complements to lanthanide shift reagents in nuclear magnetic resonance spectral analysis//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 3. P. 678—681.
63. Henricks P.M., Gross S. Are relaxation reagents really shiftless? Medium effects on ^{13}C NMR chemical shifts//J. Magn. Reson. 1975. V. 17. № 3. P. 399—405.
64. Levy G.C., Edlund U. Quantitative carbon-13 Fourier transform nuclear magnetic resonance. Limitation of spin relaxation reagents//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 16. P. 4482—4485.
65. Grahn H., Edlund U., Levy G. Preferential solvation orientation of aromatic substrates toward a paramagnetic relaxation reagent, tris(acetylacetonato)chromium (III)//J. Magn. Reson. 1984. V. 56. № 1. P. 61—76.
66. Ernst R.R. Nuclear magnetic double resonance with an incoherent radio-frequency field//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 10. P. 3845—3861.
67. Kuhlmann K.F., Grant D.M., Harris R.K. Nuclear Overhauser effects and ^{13}C relaxation times in ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ double resonance spectra//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 7. P. 3439—3448.
68. Kuhlmann K.F., Grant D.M. Carbon-13 relaxation and internal rotation in mesitylene and o-xylene//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 6. P. 2998—3007.
69. Freeman R., Hill H.D.W., Kaptein R. Proton-decoupled NMR spectra of carbon-13 with the nuclear Overhauser effect suppressed//J. Magn. Reson. 1972. V. 7. № 3. P. 327—329.
70. Opella S.J., Nelson D.J., Jardetzky O. Dynamics of nuclear Overhauser enhancement in proton decoupled carbon-13 nuclear magnetic resonance//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 6. P. 2533—2535.
71. Harris R.K., Newman R.H. Choice of pulse spacing for accurate T_1 and NOE measurements in NMR spectroscopy//J. Magn. Reson. 1976. V. 24. № 3. P. 449—456.
72. Cookson D.J., Smith B.E. Optimal conditions for obtaining quantitative ^{13}C NMR data//J. Magn. Reson. 1984. V. 57. № 2. P. 355—368.
73. Gillet S., Delpuech J.-J. Optimum conditions for nondestructive quantitative analysis by carbon-13 NMR//J. Magn. Reson. 1980. V. 38. № 3. P. 433—445.
74. Смирнов М.Б., Смирнов Б.А. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для количественного анализа высокомолекулярных углеводородов нефти//Нефтехимия 1985. Т. 25. № 3. С. 402—411.
75. Смирнов М.Б., Бродский Е.С., Смирнов Б.А. Опыт совместного использования метода ЯМР ^{13}C и масс-спектрометрии при изучении высокомолекулярных углеводородов в нефти//В кн.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битуменов. М.: Наука, 1985. С. 232—237.
76. Cookson D.J., Smith B.E., White N. Improved resolution of low field quaternary carbon resonances in ^{13}C NMR spectroscopy//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 1. P. 12—13.
77. Cookson D.J., Smith B.E. Improved methods for assignment of multiplicity in ^{13}C NMR spectroscopy with application to the analysis of mixtures//Org. Magn. Reson. 1981. V. 16. № 2. P. 111—116.
78. Le Coeq C., Lallemand J.Y. Precise carbon-13 NMR multiplicity determination//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 4. P. 150—152.

79. Bendall M.R., Doddrell D.M., Pegg D.T. Editing of carbon-13 NMR spectra. A pulse sequence for the generation of subspectra//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4603—4605.
80. Brown D.W., Nakashima T.T., Rabenstein D.L. Simplification and assignment of carbon-13 NMR spectra with spin-echo Fourier transform techniques//J. Magn. Reson. 1982. V. 45. № 2. P. 302—314.
81. Rutar V. A two-step pulse sequence for cancellation of signals of protonated carbons//J. Magn. Reson. 1982. V. 48. № 1. P. 155—157.
82. Bendall M.R., Pegg D.T., Doddrell D.M., Johns S.R., Willing R.I. Pulse sequence for the generation of a carbon-13 subspectrum of both aromatic and aliphatic quaternary carbons//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. № 19. P. 1138—1140.
83. Snape C.E. Assignment of aliphatic carbon peaks in ^{13}C NMR spectra of coal liquefaction products//Fuel. 1982. V. 61. № 8. P. 775—777.
84. Snape C.E. Estimation of quaternary and tertiary aromatic carbon in coal liquefaction products by spin-echo carbon-13 NMR//Fuel. 1982. V. 61. № 11. P. 1164—1167.
85. Cookson D.J., Smith B.E. Determination of carbon C, CH, CH_2 , CH_3 group abundances in liquids derived from petroleum and coal using selected multiplet ^{13}C NMR spectroscopy//Fuel. 1983. V. 62. № 1. P. 34—38.
86. Cookson D.J., Smith B.E. Investigation of aromatic carbon sites in materials derived from petroleum and coal using ^{13}C NMR methods//Fuel. 1983. V. 62. № 1. P. 39—43.
87. Bendall M.R., Pegg D.T., Doddrell D.M. Comparison of decoupling and spatial randomization methods for use in editing ^{13}C spectra//J. Magn. Reson. 1983. V. 52. № 3. P. 407—423.
88. Bildsoe H., Donstrup S., Jakobsen H.J., Sorensen O.W. Subspectral editing using a multiple quantum trap: analysis of J-cross-talk//J. Magn. Reson. 1983. V. 53. № 1. P. 154—162.
89. Snape C.E. Estimation of aliphatic H/C ratios for coal liquefaction products by spin-echo ^{13}C NMR//Fuel. 1983. V. 62. № 5. P. 621—624.
90. Sorensen O.W., Donstrup S., Bildsoe H., Jakobsen H.J. Suppression of J-cross-talk subspectral editing. The SEMUT GL pulse sequence//J. Magn. Reson. 1983. V. 55. № 2. P. 347—354.
91. Doddrell D.M., Pegg D.T. Assignment of proton-decoupled carbon-13 spectra of complex molecules by using polarization transfer spectroscopy. A superior method to off-resonance decoupling//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 22. P. 6388—6390.
92. Bendall M.R., Pegg D.T., Doddrell D.M. Polarization transfer pulse sequence for one-dimensional NMR by Heisenberg vector analysis//J. Magn. Res. 1981. V. 45. № 1. P. 8—29.
93. Doddrell D.M., Pegg D.T., Bendall M.R. Distortionless enhancement of NMR signals by polarization transfer//J. Magn. Res. 1982. V. 48. № 2. P. 323—327.
94. Bendall M.R., Pegg D.T., Doddrell D.M. Exclusive polarization transfer within methine (CH) groups only. Generation of a methine ^{13}C NMR subspectrum//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. № 15. P. 872—874.
95. Pegg D.T., Doddrell D.M., Bendall M.R. Proton-polarization transfer enhancement of a heteronuclear spin multiplet with preservation of phase coherence and relative component intensities//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 6. P. 2745—2752.
96. Pegg D.T., Bendall M.R. Heisenberg picture approach to polarization transfer by the DEPT sequence//J. Magn. Reson. 1983. V. 53. № 2. P. 229—234.
97. Bendall M.R., Pegg D.T. Complete accurate editing of decoupled ^{13}C spectra using DEPT and a quaternary-only sequence//J. Magn. Reson. 1983. V. 53. № 2. P. 272—296.
98. Sorensen O.W., Ernst R.R. Elimination of spectral distribution in polarization transfer experiments. Improvements and comparison of techniques//J. Magn. Reson. 1983. V. 51. № 3. P. 477—489.
99. Barron P.F., Bendall M.R., Armstrong L.G., Atkins A.R. Application of the DEPT pulse sequence for the generation of $^{13}\text{CH}_n$ subspectra of coal derived oils//Fuel. 1984. V. 63. № 9. P. 1276—1280.
100. Morris G.A., Freeman R. Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 3. P. 760—761.
101. Gerhards R. Differenzierung von Strukturelementen in Kohle- und Mineralölprodukten. ^{13}C NMR-Multipuls-Verfahren//Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1983. V. 36. № 7. P. 316—321.

102. Ward R.L., Burnham A.K. Identification by ^{13}C NMR of carbon types in shale oil and their relation to pyrolysis conditions//Fuel. 1984. V. 63. № 7. P. 909—914.
103. Bendall M.R., Pegg D.T. Signal-to-noise considerations and θ -pulse defects when editing ^{13}C spectra. Comparison of DEPT and SEMUT//J. Magn. Reson. 1984. V. 59. № 2. P. 237—249.
104. Sorensen O.W. Sensitivity optimization in subspectral editing//J. Magn. Reson. 1984. V. 57. № 3. P. 506—512.
105. Cookson D.J., Smith B.E. Quantitative estimation of CH_n group abundances in fossil fuel materials using carbon-13 NMR methods//Fuel. 1983. V. 62. № 8. P. 986—988.
106. Фрейдбергер К. К вопросу о химии и биогенезе лигнина: Пер. с англ. /В кн.: Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. М.: Мир, 1969. С. 3—14.
107. Freudenberg K., Neish A.C. Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin—Heidelberg—New York: Springer Verlag, 1968. 120 p.
108. Грушиков О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 296 с.
109. Adler E. Lignin chemistry — past, present and future//Wood Sci. Technol. 1977. V. 11. P. 169—218.
110. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 511 с.
111. Манская С.М., Кочнева М.Н. Лигнин различных растительных групп//ДАН СССР. 1948. Т. 62. № 4. С. 505—507.
112. Далимова Г.Н., Абдуазимов Х.А. Лигнины травянистых растений//Химия природных соединений. 1994. № 2. С. 160—177.
113. Ludwig C.H., Nist B.J., McCarty J.L. Lignin. XII. The high resolution NMR spectroscopy of protons in compounds related to lignin//J. Amer. Soc. 1964. V. 86. № 6. P. 1186—1196.
114. Lundquist K. NMR studies of lignins. 3. ^1H NMR spectroscopic data for lignin model compounds//Acta Chem. Scand. 1979. V. B 33. P. 418—420.
115. Lundquist K. NMR studies of lignins. 4. Investigation of spruce lignin by ^1H NMR spectroscopy//Acta Chem. Scand. 1980. V. B 34. P. 21—26.
116. Ludwig C.H., Nist B.J., McCarty J.L. Lignin. XII. The high resolution NMR spectroscopy of protons in acetylated lignins//J. Amer. Soc. 1964. V. 86. № 6. P. 1196—1202.
117. Lundquist K., Olsson T. NMR studies of lignins. 1. Signals due to protons in formyl groups//Acta Chem. Scand. 1977. V. B 31. P. 788—792.
118. Lundquist K. NMR studies of lignins. 2. Interpretation of the ^1H NMR spectrum of acetylated birch lignin//Acta Chem. Scand. 1979. V. B 33. P. 27—30.
119. Lundquist K. NMR studies of lignins. 5. Investigation of non-derivatized spruce and birch lignin by ^1H NMR spectroscopy//Acta Chem. Scand. 1981. V. B 35. P. 497—501.
120. Lundquist K., Paterson A., Ramsey L. NMR studies of lignins. 6. NMR studies of the ^1H NMR spectrum of acetylated spruce lignin in a deuterioacetone solution//Acta Chem. Scand. 1983. V. B 37. № 8. P. 734—736.
121. Hauteville M., Lundquist K., von Unge S. NMR studies of lignins. 7. ^1H NMR spectroscopic investigation of the distribution of erythro and threo forms of $\beta\text{-O-4}$ structures in lignins//Acta Chem. Scand. 1986. V. B 40. № 1. P. 31—35.
122. Lundquist K., von Unge S. NMR studies of lignins. 8. Examination of pyridine- d_5 solutions of acetylated lignins from birch and spruce by ^1H NMR spectroscopy//Acta Chem. Scand. 1986. V. B 40. № 10. P. 791—797.
123. Adler E., Brunow G., Lundquist K. Investigation of the acid-alkylation of lignins by means of NMR spectroscopic methods//Holzforschung. 1987. Bd. 41. № 4. S. 199—207.
124. Lademann H.D., Nimm H. ^{13}C Kernresonanzspektren von Ligninen. 1. Chemische Verschiebungen bei monomeren und dimeren Modellsubstanzen//Makromol. Chem. 1974. Bd. 175. № 8. S. 2393—2407.
125. Nimz H. Das Lignin der Buche — Entwurf eines Konstitutionsschemas//Angew. Chem. 1974. Bd. 86. № 9. S. 336—344.
126. Patra A., Mukhopadhyay P.K. Carbon-13 NMR spectra of some benzene derivatives//J. Indian Chem. Soc. 1983. V. LX. № 3. P. 265—268.
127. Hassi H.Y., Aoyama M., Tai D., Chen C.L., Graetz J.S. Substituent effects on ^{13}C chemical shifts of aromatic carbons in $\beta\text{-O-4}$ and $\beta\text{-5}$ type lignin model compounds//J. Wood Chem. and Technol. 1987. V. 7. № 4. P. 555—581.

128. Miyakoshi T., Chen C.L. Substituent effects on C-13 chemical shifts of aromatic carbons in phenylcoumaran type lignin model compounds//Proc. Int. Symp. Wood Pulp Chem. Rateigh N.C., May 22-25, Atlanta. 1989. V. 2. P. 225-232.
129. Kringstad K.P., Morek R. ¹³C-NMR spectra of kraft lignins//Holzforschung. 1983. Bd. 37. № 5. S. 237-244.
130. Drumond M., Aoyama M., Chen C.L., Robert D. Substituent effects on C-13 chemical shifts of aromatic carbons in biphenyl type lignin model compounds//J. Wood Chem. and Technol. 1989. V. 9. № 4. P. 421-441.
131. Kilpelainen I. Synthesis of lignin model compounds and analysis of lignin structure by NMR spectroscopy//Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A, II. Chemica. 1994. V. 255. P. 1-32.
132. Chen C.L., Robert D. Characterization of lignin by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy//Methods in Enzymology/W.A. Wood, S.T. Kellog. - San Diego, 1988. V. 161 (B). Ch. 15. P. 137-174.
133. Robert D., Gagnaire D. Quantitative analysis of lignin by ¹³C NMR//Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. - Stockholm. 1981. V. 1. P. 86-88.
134. Obst J.R., Landucci L.L. The syringyl content of softwood lignin//J. Wood Chem. and Technol. 1986. V. 6. № 3. P. 311-327.
135. Obst J.R., Landucci L.L. Quantitative ¹³C NMR of lignins-methoxyl: aryl ratio//Holzforschung. 1986. Bd. 40. № 1. S. 87-92.
136. Pan D.R., Tai D.S., Chen C.L., Robert D. Comparative studies on chemical composition of wood components in recent and ancient woods of *Bischofia javanica*/Holzforschung. 1990. Bd. 44. № 1. S. 7-16.
137. Gellerstedt G., Robert D. Quantitative ¹³C NMR analysis of kraft lignins//Acta Chem. Scand. 1987. Ser. B. V. 41. P. 541-546.
138. Guittet E., Lallemand J.Y., Lapierre C., Monties B. Applicability of the ¹³C NMR "INADEQUATE" experiments to lignin, a natural polymer//Tetrahedron Letters. 1985. V. 22. P. 2671-2674.
139. Robert D., Lundquist K. ¹³C NMR spectroscopic studies of the distribution of three forms of various types of β-O-4 structures in lignins//Proc. Int. Symp. Wood Pulp Chem. Rateigh N.C., May 22-25, Atlanta. 1989. V. 2. P. 217-219.
140. Bardet M., Gagnaire D., Robert D. Application of the new ¹³C NMR pulse sequences to the structural studies of lignins and polymer model of lignins//Journals Int. etude Groupe Polyphenols et Assem. Gen.: JIEP 86, 1986. P. 111-115.
141. Lapierre C., Monties B., Guittet E., Lallemand J.Y. Two-dimensional ¹³C NMR of poplar lignins: study of carbon connectivities and reexamination of signal assignment by means of the INADEQUATE technique//Holzforschung. 1987. Bd. 41. № 1. S. 41-58.
142. Williams R.B. Nuclear magnetic resonance in petroleum analytical research//Spectrochim. Acta. 1959. V. 14. № 1. P. 24-44.
143. Ramsey J.W., McDonald F.R., Petersen J.C. Structural study of asphalts by nuclear magnetic resonance//Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 1967. V. 6. № 4. P. 231-236.
144. Gillet S., Rubini P., Delpuech J.-J., Valentin P. Quantitative carbon-13 and proton NMR spectroscopy of crude oil and petroleum products. 1. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters//Fuel. 1981. V. 60. № 3. P. 221-225.
145. Mashimo K., Nakayama I., Kiya K., Wainai T. Determination of bridghead aromatic carbons in coal-derived materials//Fuel. 1982. V. 61. № 2. P. 193-195.
146. O'Donnell D.J., Sigle S.O., Berlin K.D., Sturm G.P., Vogh J.W. Characterization of high-boiling petroleum distillate fractions by proton and ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry//Fuel. 1980. V. 59. № 3. P. 166-174.
147. Chemberlain N.F. The practice of NMR spectroscopy with spectra-structure correlations for hydrogen-1. N. Y.: Plenum Press, 1977. P. 2-433.
148. Diskinson E.M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C NMR spectroscopy//Fuel. 1980. V. 59. № 5. P. 290-294.
149. Dereppe J.-M., Moreaux C., Gastex H. Analysis of asphaltenes by carbon and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy//Fuel. 1978. V. 57. № 7. P. 435-441.
150. Clutter D.R., Petrakis L., Stenger R.L., Jensen R.K. Nuclear magnetic resonance spectrometry of petroleum fractions. Carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance characterization in terms of average molecular parameters//Anal. Chem. 1972. V. 44. № 8. P. 1395-1405.
151. Mehl J., Sriča V., Mimica B., Tomaškovič M. Characterization of middle petroleum fractions by nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 1871-1874.
152. Franz J.A. ¹³C, ²H, ¹H NMR and gpc study of structural evaluation of a subbituminous coal during treatment with tetralin at 427 °C//Fuel. 1979. V. 58. № 6. P. 405-412.
153. Bartle K.D., Ladner W.R., Martin T.G., Snape C.E., Williams D.F. Structural analysis of supercritical-gas extracts of coals//Fuel. 1979. V. 58. № 6. P. 413-422.
154. Ohuchi H., Ohi A., Aoyama H. Control for pollutant emission from diesel engine vehicles by fuel modification (part 1). Structural analysis of diesel fuels by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy//J. Japan Petrol Inst. 1982. V. 25. № 4. P. 205-212.
155. Myers M.E., Stallsteimer Jr J., Wims A.M. Determination of hydrocarbon type distribution and hydrogen/carbon ratio of gasoline by nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1975. V. 47. № 12. P. 2010-2015.
156. Dietrich M.W., Nash J.S., Koller R.E. Determination of components in phenol mixtures by nuclear magnetic resonance//Anal. Chem. 1966. V. 38. № 11. P. 1479-1484.
157. Wenzel T.J., Bettis T.C., Sadlowski J.E., Slevers R.E. New binuclear lanthanide NMR shift reagent effective for aromatic compounds//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 23. P. 5903-5904.
158. Wenzel T.J., Slevers R.E. Binuclear shift reagents for nuclear magnetic resonance spectrometry of aromatic and polycyclic aromatic compounds//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 9. P. 1602-1606.
159. Wenzel T.J., Lalonde D.R. New binuclear NMR shift reagents for olefins and aromatics//J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 12. P. 1951-1954.
160. Damska A., Janowski A. The origin of shifts induced by complex silver-lanthanide shift reagents in ¹H NMR spectra of unsaturated hydrocarbons//J. Magn. Reson. 1984. V. 59. № 1. P. 13-19.
161. Snape C.E., Ladner W.R., Bartle K.D. Survey of carbon-13 chemical shifts in aromatic hydrocarbons and its application to coal-derived materials//Anal. Chem. 1979. V. 51. № 13. P. 2189-2198.
162. Hájek M., Šebor G., Lang I., Starčuk Z., Weissner O., Vodička L. Characterization of heavy crude oil fractions by means of the ¹³C-NMR-technique//Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1979. V. 44. № 4. P. 1160-1166.
163. Maekawa Y., Yoshida T., Yoshida Y. Quantitative ¹³C NMR spectroscopy of a coal-derived oil and the assignment of chemical shifts//Fuel. 1979. V. 58. № 12. P. 864-872.
164. Seshadri K.S., Albaugh E.W., Bacha J.D. Characterization of needle coke feedstocks by magnetic resonance spectroscopy//Fuel. 1982. V. 61. № 4. P. 336-340.
165. Yokoyama S., Uchino H., Katoh T., Sanada Y., Yoshida T. Combination of ¹³C and ¹H NMR spectroscopy for structural analysis of neutral, acidic and basic heteroatom compounds in products from coal hydrogenation//Fuel. 1981. V. 60. № 3. P. 254-262.
166. Kershaw J.R., Kelly B.A. The chemical nature of flash pyrolysis tars. An NMR study//Fuel Process. Technol. 1983. V. 7. P. 145-159.
167. Netzell P.A., McKay D.R., Heppner R.A. ¹H and ¹³C NMR studies on naphtha and light distillate saturated hydrocarbon fractions obtained from in situ shale oil//Fuel. 1981. V. 60. № 6. P. 307-320.
168. Young D.C., Galya L.G. Determination of paraffinic, naphthenic and aromatic carbon in petroleum derived materials by carbon-13 NMR spectrometry//Liquid Fuels Technol. 1984. V. 2. № 3. P. 307-326.
169. Brown J.K., Ladner W.R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. II - A comparison with infra-red measurement and the conversion to carbon structure//Fuel. 1960. V. 39. № 1. P. 87-96.
170. Kanda N., Itoh H., Yokoyama S., Ouchi K. Mechanism of hydrogenation of coal-derived asphaltene//Fuel. 1978. V. 57. № 11. P. 676-680.
171. Gillet S., Rubini P., Delpuech J.-J., Escalier J.-C., Valentin P. Quantitative carbon-13 and proton NMR spectroscopy of crude oil and petroleum products. 2. Average structural parameters of representative samples//Fuel. 1981. V. 60. № 3. P. 226-230.

172. Cantor D.M. Nuclear magnetic resonance spectrometric determination of average molecular structure parameters for coal-derived liquids//Anal. Chem. 1978. V. 50. № 8. P. 1185—1187.
173. Посадов И.А., Попов О.Г., Розенталь Д.А. Интегральный структурный анализ высокомолекулярных соединений нефти//Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 3. С. 300—305.
174. Посадов И.А., Попов О.Г., Розенталь Д.А. Система алгоритмов расчета структурных параметров при интегральном структурном анализе высокомолекулярных соединений нефти//Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 3. С. 306—318.
175. Qian S.-A., Li C.-F., Zhang P.-Z. Study of structural parameters on some petroleum aromatic fractions by ^1H n.m.r./i.r. and ^{13}C , ^1H n.m.r. spectroscopy//Fuel. 1984. V. 63. № 2. P. 268—273.
176. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти//Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443—449.
177. Hirsch E., Altgelt K.H. Integrated structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends//Anal. Chem. 1970. V. 42. № 12. P. 1330—1339.
178. Kiet H.H., Malhotra S.L., Blanchard L.-P. Structure parameter analysis of asphalt fraction by a modified mathematical approach//Anal. Chem. 1978. V. 50. № 8. P. 1212—1218.
179. Boduszynski M.M. Limitation of average structure determination for heavy ends in fossil fuel//Liquid Fuels Technol. 1984. V. 2. № 3. P. 211—232.
180. Miknis F.P., Maciel G.E. Application of nuclear magnetic resonance to oil shale evaluation and processing/in: Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 349—364.
181. Oka M., Chang H.-C., Gavalas G.R. Computer-assisted molecular structure constructions for coal-derived compounds//Fuel. 1977. V. 56. № 1. P. 3—8.
182. Petrakis L., Allen D.T., Gavalas G.R., Gates B.C. Analysis of synthetic fuels for functional group determination//Anal. Chem. 1983. V. 55. № 9. P. 1557—1564.
183. Allen D.T., Petrakis L., Grandy D.W., Gavalas G.R., Gates B.C. Determination of functional groups of coal-derived liquids by NMR and elemental analysis//Fuel. 1984. V. 63. № 6. P. 803—809.
184. Mann B.E. The common nuclei/In Book: NMR and the periodic table. L., N. Y.: Acad. Press, 1978. P. 87.
185. Kintzinger J.P. Oxygen NMR characteristic parameters and applications. — NMR basis principles and progress, 1981. V. 17. P. 1.
186. Nitrogen NMR/Eds. M. Witkowski, G.A. Webb. London, New York: Plenum Press, 1973. 291 p.
187. Lichter K.L. ^{14}N nuclear magnetic resonance/Determination of organic structures by physical methods. Eds. by F.C. Nadhod, J.J. Zuckerman. Acad. Press. New York, London, 1971. V. IV B. P. 195—232.
188. Witkowski M., Stefaniak L., Webb G.A. Nitrogen NMR spectroscopy//Ann. Reports on NMR spectroscopy. 1981. V. 11. P. 1—6.
189. Rodger C., Sheppard N., McFarlane W. Group VI — oxygen, sulfur, selenium and tellurium/NMR and the periodic table. L.: Acad. Press. 1978. 383 p.
190. Klemperer W.C. ^{17}O -NMR-Spektroskopie zur Lösung chemischer Probleme//Angew. Chem. 1971. Bd. 90. № 1. S. 258.
191. Katon M., Sugawara T., Kawada Y., Iwamura H. ^{17}O nuclear magnetic resonance studies. V. ^{17}O shielding of some substituted anisoles //Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 52. № 11. P. 3475.
192. Kalabin G.A., Kushnarev D.F., Valeev R.B., Trofimov B.A., Fedotov M.A. ^{17}O NMR investigation of p,π-interactions in α-, β-unsaturated and aromatic ethers//Org. Magn. Reson. 1982. V. 18. № 1. P. 1—9.
193. Delseth N., Nguyen T.T.T., Kintzinger J.P. Oxygen-17 and carbon-13 nuclear magnetic resonance. Chemical shifts of unsaturated carbonyl compounds and acyl derivatives//Helv. Chim. Acta. 1980. V. 63. № 2. P. 498—502.
194. Amour T.E.St., Burgar M.I., Valentine B., Fiat D. ^{17}O NMR studies of substituent and hydrogen-bonding effects in substituted acetophenones and benzaldehydes//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 5. P. 1128—1136.
195. Grist H.A., Diehl P., Schneider H.R., Dahn H. Chemische Verschiebungen in der fernmagnetischen Resonanz von ^{17}O in organischen Verschiebungen//Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. № 3. S. 865.
196. Retcofsky H.L., Friedel R.A. Sulfur-33 magnetic resonance spectra of selected compounds//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 19. P. 6579—6584.
197. Faure R., Vincent E.J., Ruis J. M., Lena L. Sulphur-33 nuclear magnetic resonance studies of sulphur compounds with sharp resonance lines. ^{33}S NMR spectra of some sulphones and sulphonic acids//Org. Magn. Reson. 1981. V. 15. № 4. P. 401—403.
198. Harris J.L., Evans S.A. Sulfur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy of simple sulfoxides. Alkyl substituent-induced chemical shifts effect//J. Org. Chem. 1982. V. 47. № 17. P. 3355—3358.
199. Belton P.S., Cox J.J., Harris R.K. Experimental sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy//J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1985. V. 81. № 2. P. 63—75.
200. Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Валеев Р.Б., Роженко А.Б. Спектроскопия ЯМР ^{33}S ненасыщенных и ароматических соединений в //ДАН УССР, сер. Б — геол., хим. и биол. наук. 1987. № 7. С. 44—48.
201. Evans S.A. Oxygen-17 and sulfur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy of organosulfur compounds//Magn. Reson. Introd. Adv. Top. and Appl. Fossil Energy Proc. Nato Adv. Study Inst. Maleme, Juli 3—15, 1983/Eds. L. Petrakis, J.P. Fraissard. 1984. P. 757—766.
202. Wilson M.A., Collin P.J., Rignire R.J., Gan t D M R e x a t i o n o f ^{13}C and ^{15}N nuclei by solvent-refined coal//Fuel. 1982. V. 61. № 10. P. 956—967.
203. Grandy D.W., Petrakis Z., Young D.C., Gates B.C. Naturally abundant ^{17}O nuclear magnetic resonance and the determination of oxygen functionalities in synthetic fuels/ Magnetic resonance, introduction, advanced topics and applications to fossil energy, Eds. by Z. Petrakis, J.P. Fraissard, D. Redel publishing company, 1984. P. 689—698.
204. Grandy D.W., Petrakis L., Young D.C., Gates B. C. Determination of oxygen functionalities in synthetic fuels by NMR of naturally abundant ^{17}O /Nature. 1984. V. 308. № 8. P. 175—177.
205. Ngassoum M.B., Faure R., Ruis J.M., Lena Z., Vincent E.J., Neff B. ^{33}S n.m.r.: A tool for analysis of petroleum oils//Fuel. 1986. V. 65. № 1. P. 142—143.
206. McIntyre D.D., Strausz O.P. Sulphur-33 nuclear magnetic resonance of oxidized petroleum asphaltene//Magn. Reson. Chem. 1987. V. 25. № 1. P. 36—38.
207. Coleman W.M., Boyd A.R. Determination of hydroxyl-containing compounds in synthetic fuels by silicon-29 magnetic resonance spectrometry//Amer. Chem. Soc. 1982. V. 54. № 1. P. 133—134.
208. Snape C.E., Bartle K.J. Application of silylation to the characterization of benzene-insoluble coal extract fraction//Fuel. 1979. V. 58. № 12. P. 898—891.
209. Snape C.E., Smith C.A., Bartle K.D., Matthews R.S. Estimation of oxygen group concentrations in coal extracts by nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 1. P. 20—25.
210. Dereppe J.M., Parbhoo B. Hydroxyl determination in petroleum oil extracts by fluorine-19 and silicon-29 nuclear magnetic spectrometry //Amer. Chem. Soc. 1984. V. 56. № 14. P. 2740—2743.
211. Dereppe J.M., Moreaux C., Parbhoo B. Caracterisation esd osaged es cons'fuarts des huiles bruts libres et adsorbées sur roche//Interact. Solide-liquide milieux poreux. C. colloq. — bilan., Nancy, Febr. 6—10, 1984. Paris, 1985. P. 599—612.
212. Schraml J., Nondek L., Blechta V. et al. Pouziti ^{29}Si bi — NMR k analyze polárníh frakcí ropy/Ropa a Uhlie. 1986. V. 28. № 2. P. 177—184.
213. Brezny R., Schraml J., Kvicalova M. et al. Silicon-29 NMR spectroscopy in lignin chemistry application to trimethylsilylated spruce dioxane lignin and relate a model compounds//Holzforschung. 1985. Bd. 39. № 5. S. 297—303.
214. Brezny R., Schraml J. Silicon-29 NMR spectral studies of Kraft lignin and related model compounds//Holzforschung. 1987. V. 41. № 5. P. 293—298.
215. Baltieberger R.J., Patel K.M., Woolsey N.P., Stenberg V.J. Use of acylation and ^{13}C -counting to quantitative hydroxyl groups in preasphaltenes and asphaltenes from coal hydrogenation//Fuel. 1962. V. 61. № 6. P. 848—852.
216. Snape C.E., Smith C.A., Bartle K.D., Matthews R.S. Estimation of oxygen group concentrations in coal extracts by nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 1. P. 20—25.
217. Robert D., Brunow G. Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce and in a dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using ^{13}C NMR spectroscopy//Holzforschung. 1984. Bd. 38. S. 85—90.

218. Robert D., Bardet M. Structural changes in lignin during steam hydrolysis of aspen wood//Inter. Symp. Wood and Pulp. Chem., Vancouver, Aug. 26—30, 1985. Proceed. in Pap. 1985. P. 273—274.
219. Hawkes G.E., Smith C.Z., Utley J.H.P., Chum H.L. Key structural features of acetone-soluble phenol-pulping lignins by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy//Holzforschung. 1986. Bd. 40. S. 115—123.
220. Stock L.M., Willis R.S. Reductive alkylation of Illinois N 6 coal. Chemical and spectroscopic evidence concerning the principal oxygen-containing groups in the coal//J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 19. P. 3566—3573.
221. Rose K.D., Francisco M.A. NMR-characterization of acidic heteroatoms in heavy petroleum fraction//Symposium on magnetic resonance of heavy ends presented before the division of petroleum chemistry, INC, Am. Chem. Soc., Apr. 28—May 3, 1985. Miami Beach meeting, 1985. P. 262—268.
222. Rose K.D., Francisco M.A. Characterization of acidic heteroatoms in heavy petroleum fractions by phase-transfer methylation and NMR spectroscopy//Energy fuels. 1987. V. 1. № 3. P. 234—239.
223. Rose K.D., Francisco M.A. A two-step chemistry for highlighting heteroatom species in petroleum materials using ^{13}C NMR spectroscopy//J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 2. P. 637—638.
224. Ho F.F.-L. Determination of phenols by fluorine-19 nuclear magnetic resonance of hexafluoroacetone derivatives//Anal. Chem. 1974. V. 46. № 4. P. 48—499.
225. Bartle K.P., Matthews R.S., Stadelhofer J.W. Analysis of anilines in coal-derived base fractions by ^{19}F n.m.r. of hexafluoroacetone adducts//Fuel. 1981. V. 60. № 12. P. 1172—1174.
226. Bartle K.J., Matthews R.S., Stadelhofer J.W. Analysis of mixture of coal-derived phenols by ^{19}F NMR hexafluoroacetone adducts//Appl. Spectroscopy 1980. V. 34. № 6. P. 615—617.
227. Dereppe J.M., Parbhoo B. Hydroxyl determination in petroleum oil extracts by fluorine-19 and silicon-29 nuclear magnetic spectrometry//Amer. Chem. Soc. 1984. V. 56. № 14. P. 2740—2743.
228. Koller K.L., Dorn H.C. Acid-catalyzed reactions of 2,2,2-trifluorodiazoethane for analysis of functional groups by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 3. P. 529.
229. Shue F.F., Yen T.F. Trifluoromethanesulfonyl chloride for identification of oxygen, nitrogen and sulfur functional groups by fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1982. V. 54. № 4. P. 1641.
230. Barreille M. Improvements in structural investigation of lignins by ^{19}F NMR spectroscopy//J. Wood Chem. and Technol. 1995. V. 15. № 2. P. 178—188.
231. Pomfret A., Bartle K.D., Barrett S., Taylor N., Stadelhofer J.W. ^{31}P NMR analysis of coal-derived phenols as phosphate and thiophosphinic ester derivatives//Erdol Kohle-Erdgas-Petrochem. 1984. Bd. 37. № 11. S. 515.
232. Wroblewski A.E., Markuszewski K., Verlaet J.G.A. novel application of ^{31}P NMR spectroscopy to the analysis of organic groups containing OH, NH and SH functionalities in coal extracts and condensates//Abstracts of the 191st ACS Nat. Meet., Am. Chem. Soc., New Orleans, La., Aug. 30—Sept. 4, 1987. Washington D.C., 1987. P. 495—496.
233. Lensink C., Verkade J.G. ^{31}P NMR spectroscopic analysis of labile hydrogen functional groups: identification with a dithiaphospholane reagent//Energy & Fuels. 1990. № 4. P. 197—201.
234. Argyropoulos D.S., Bolker H.I., Heitner C., Archipov Y. ^{31}P NMR spectroscopy in wood chemistry. Part V. Qualitative analysis of lignin functional groups//J. Wood Chem. and Technol. 1993. V. 13. № 2. P. 187—212.
235. Argyropoulos D.S. Quantitative Phosphorus-31 NMR analysis of lignins, a new tool for the lignin chemist//J. Wood Chem. and Technol. 1994. V. 14. № 1. P. 45—63.
236. Argyropoulos D.S. Quantitative Phosphorus-31 NMR analysis of six soluble lignins//J. Wood Chem. and Technol. 1994. V. 14. № 1. P. 65—82.
237. Jiang Z.H., Argyropoulos D.S. The stereoselective degradation of arylglycerol-beta-aryl ethers during kraft pulping//J. Pulp and Paper Science. 1994. V. 20. № 7. P. J183—J188.
238. Sun Y.J., Argyropoulos D.S. A comparison of the reactivity and efficiency of ozone, chlorine dioxide. Dimethyldioxirane and hydrogen peroxide with residual kraft lignin//8th International Symposium Wood and Pulp Chemistry, Helsinki, June 6—9, Finland 1995. V. 1. P. 361—368.
239. Faix O., Andersons B., Argyropoulos D.S., Robert D. Quantitative determination of hydroxyl and carbonyl groups of lignins — an overview//8th International Symposium Wood and Pulp Chemistry, Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 1. P. 559—566.
240. Argyropoulos D.S., Hortling B., Poppius-Levin K., Sun Y.J., Mazur M. Milox Pulp-lignin characterization by ^{31}P NMR spectroscopy and oxidative degradation//8th International Symposium Wood and Pulp Chemistry, Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 1. P. 495—502.
241. Jiang Z.H., Argyropoulos D.S. The application of the mannich reaction toward the quantitative analysis of lignins//8th International Symposium Wood and Pulp Chemistry, Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 1. P. 511—518.
242. Kafil E., Faure R., Lena L., Vincent E.-J., Metzger J. Characterization of phenol from coal liquefaction products by ^{119}Sn nuclear magnetic resonance spectrometry//Amer. Chem. Soc. 1985. V. 57. № 14. P. 2854—2858.
243. Yokoyama S., Okamoto T., Ishi T., Takeya G., Sakakibara A. High resolution NMR spectra of lignin model compounds in dimethylsulfoxide//J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 1969. V. 72. № 1. P. 346—352.
244. Yokoyama S., Okamoto T., Ishi T., Takeya G. High resolution spectra of MWL and trolignin, their application to lignin structure analysis//J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 1969. V. 72. № 1. P. 353—358.
245. Dietrich M.W., Nash J.S., Keller R.E. Determination of components in phenol mixtures by nuclear magnetic resonance//Anal. Chem. 1966. V. 38. № 11. P. 1479—1484.
246. Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Полонов В.М., Калабин Г.А. Определение фенолов в продуктах переработки углей методом ЯМР-спектроскопии//Химия твердого топлива 1985 № 2 С 76—82
247. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
248. Каницкая Л.В. Определение гетероатомных групп и соединений в многокомпонентных системах природного происхождения методами количественной спектроскопии ЯМР: Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1990. 221 с.
249. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Иванова С.З., Кушнарев Д.Ф., Бабкин В.А., Калабин Г.А. Спектроскопия ЯМР ^1H как метод идентификации гидроксилсодержащих фрагментов лигнина//Химия древесины. 1987. № 6. С. 3—10.
250. Gagnaire D., Robert D. Determination par RMN du nombre de groupes hydroxyles dans une lignine Bjorkman//Bull. Soc. Chim. Franc. 1968. Fasc. 2. P. 781—785.
251. Marchessault R.H., Coulombe S., Morikawa H., Robert D. Characterization of aspen exploded wood lignin//Canad. J. Chem. 1982. V. 60. № 18. P. 2372—2382.
252. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Калихман И.Д., Кушнарев Д.Ф., Бабкин В.А., Калабин Г.А. Дифференцированное определение содержания спиртовых, фенольных и кислотных гидроксильных групп в лигнинах методом спектроскопии ЯМР ^1H //Химия древесины. 1992. № 1. С. 76—79.
253. Рохин А.В. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C в исследовании химической структуры макромолекул лигнинов: Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1996. 142 с.
254. Sorensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R. Product operator formalism for the description of NMR pulse experiment//Progress in NMR Spectroscopy. 1983. V. 16. P. 163—192.
255. Levitt M.H., Freeman R. NMR population inversion using a composite pulse//J. Magn. Reson. 1979. V. 33. № 2. P. 473—476.
256. Shaka A.J., Freeman R. Composite pulses with dual compensation//J. Magn. Reson. 1983. V. 55. № 3. P. 487—493.
257. Stothers J.B. Carbon-13 NMR spectroscopy. N. Y.: Academic Press, 1979. 559 p.
258. Hansen P.E. Carbon-hydrogen spin-spin coupling constants//Progress in NMR Spectroscopy. 1981. V. 14. № 4. P. 175—296.
259. Полонов В.М., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Латышев В.П. Определение содержания фрагментов С, СН, СН₂ и СН₃ методом спинного эха//Химия твердого топлива. 1984 № 4 С 9—15
260. Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Полонов В.М., Калабин Г.А. Определение содержания ароматических фрагментов фенолсодержащих фракций продуктов пере-

работки твердых топлив методом спектроскопии ЯМР ^{13}C //Химия твердого топлива. 1986. № 2. С. 35—39.

261. Ядерный магнитный резонанс/Под ред. П.М. Бородин. Л.: Ленинградский университет, 1982. 344 с.

262. Wenkert E., Baddeley G.V., Burfitt I.R., Moreno L.N. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of naturally-occurring substances. LVII. Triterpenes related to lupane and hopane//Org. Magn. Reson. 1978. V. 11. № 7. P. 337—343.

263. Хадсон Д. Статистика для физиков. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 245 с.

264. Румицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: Справочное пособие. М.: Наука, 1971. 192 с.

265. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: изд-во Иркутского ун-та, 1990. 232 с.

266. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Бабкин В.А., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. Деструкция древесины осины грибом *Phanerochaete sanguinea*: количественная ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия биологически разрушенного лигнина//Химия природн. соед. 1994. № 4. С. 547—557.

267. Кушнарев Д.Ф., Каницкая Л.В., Сухоруков Ю.И., Калабин Г.А. Взаимосвязь энергии активации процесса самовозгорания древесины с фрагментным составом экстрагируемых компонентов//Химия древесины. 1994. № 2—3. С. 95—100.

268. Young M.R., Towers G.H.N., Neish A.C. Taxonomic distribution of ammonia lyases for L-phenylalanine and L-tyrosine in relation to lignification//Can. J. Botany. 1966. V. 44. № 3. P. 341—349.

269. Young M.R., Neish A.C. Properties of the ammonia — lyases deaminating phenylalanine and related compounds in triticum aestivum and pteridium aquilinum//Phytochem. 1966. V. 5. № 6. P. 1121—1132.

270. Freudenberg K. Über ein Ligninliches Produkt aus Coniferylalkohol//Angew. Chem. 1949. Bd. 61. № 5. S. 5228.

271. Freudenberg K., Heimberger W. Die biochemische Synthese Ligninartiger Stoffe//Chem. Ber. 1950. Bd. 83. № 6. S. 519—530.

272. Freudenberg K., Schluter H. Weitere Zwischenprodukte der Ligninbildung//Chem. Ber. 1955. Bd. 88. № 5. S. 617—625.

273. Фукс В. Химия лигнина: Пер. с нем./Под ред. Л.Е. Акима. Л.: Лесная промышленность, 1963. 336 с.

274. Кондратьев Е.В. Химия торфообразователей//Журн. прикл. химии. 1949. Т. 22. Вып. 7. С. 754—760.

275. Манская С.М. Химический состав лигнина в различных растительных группах//ДАН СССР. 1946. Т. 54. № 7. С. 611—613.

276. Kratzl R., Eibl I. Über den chemischen und botanischen Nachweis der Verholzung. Zur Phylogese des Lignins//Mitt. Osterr. Ges. Holzforschung. 1951. Bd. 3. № 4. S. 77—79.

277. Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л.: АН СССР, 1937. 611 с.

278. Lindberg B., Theander O. Studies on Sphagnum peat. Lignin in Sphagnum//Acta chem. scand. 1952. V. 6. № 2. P. 311—312.

279. Farmer V.C., Morrison R.I. Lignin in Sphagnum and Pragmites and in peats derived these plants//Geochim. et cosmochim. acta. 1964. V. 28. № 10. P. 1537—1543.

280. Freudenberg K., Harkin J. Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte//Holzforschung. 1964. Bd. 18. № 5. S. 166—172.

281. Siegel S.V. Evidence for the presence of lignin in moss Gametofytes//Amer. J. Bot. 1969. V. 56. № 2. P. 175—179.

282. Шорыгина Н.Н., Садыков Т.С. Исследование лигнинов, выделенных из Phagnites communis методом механического размола//Химия природн. соед. 1966. № 3. С. 210—215.

283. Резников В.М., Сорокина Н.Ф. Лигнин сфагнового мха//Химия древесины. 1968. Вып. 1. С. 103—108.

284. Резников В.М., Михасева М.Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. IV. Выделение и исследование лигнина водорослей//Химия древесины. 1976. № 4. С. 76—79.

285. Резников В.М., Михасева М.Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. V. О лигнине хвоща топяного//Химия древесины. 1978. № 3. С. 67—70.

286. Nimz H.H., Tutschek R. Kohlenstoff- ^{13}C -NMR-Spektren von Ligninen//Holz-forschung. 1977. Bd. 31. № 4. S. 101—105.

287. Nimz H.H. Analytical methods in wood, pulping and bleaching chemistry//8th International Symposium Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 1. P. 1—31.

288. Erickson M., Miksche G.E. On the occurrence of lignin or Polyphenols in some mosses and liverworts//Phytochem. 1974. V. 13. № 10. P. 2295—2299.

289. Erickson M., Miksche G.E. Two dibenzofurans obtained on oxidative degradation on the moss Polytrichum commune Hedw.//Acta Chem. Scand. 1974. V. 28. № 1. P. 109—113.

290. Резников В.М., Михасева М.Ф. О филогении лигнина//Химия древесины. 1982. № 6. С. 77—87.

291. Паладин В.И. Физиология растений/Пг., 1922. 373 с.

292. Hibbert H. Lignin//Ann. Rev. Biochem. 1942. V. 11. № 5. P. 183—187.

293. Kalinowsky H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York: Wiley Intersci. 1988. 776 p.

294. Pelter A., Ward R.S., Gray T.J. The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. № 23. P. 2475—2483.

295. Ternai B., Markham K.R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I. Flavones and flavanols//Tetrahedron. 1976. V. 32. № 5. P. 565—569.

296. Fletcher A.C., Porter L.J., Haslam E., Gupta R.K. Plant proanthocyanidins. Part 3. Conformational and configuration studies of natural procyanidins//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1977. № 14. P. 1628—1637.

297. Резников В.М., Михасева М.Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. II. Выделение и исследование лигнина папоротника//Химия древесины. 1975. № 4. С. 80—83.

298. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Абдуазимов Х.А., Смирнова Л.С., Пулатов Б.Х. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C диоксанлигнинов хлопчатника (Gossypium)//Химия природн. соед. 1994. № 6. С. 798—808.

299. Далимова Г.Н., Абдуазимов Х.А. Лигнины травянистых растений//Химия природн. соед. 1994. № 2. С. 160—177.

300. Подгорнова Г.Г., Саипов З.К., Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. Изучение диоксан- и гидролизного лигнинов из оболочек семян хлопчатника//Химия природн. соед. 1976. № 3. С. 409.

301. Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. Диоксанлигнин из проростков семян хлопчатника сорта 108-Ф.1//Химия природн. соед. 1984. № 1. С. 96—98.

302. Векслер Н.А., Рахматуллаев М.С., Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. Исследование фракционного состава диоксанлигнина хлопчатника//Химия природн. соед. 1979. № 1. С. 69—74.

303. Лапан А.П., Гордеева В.А., Лаптев А.В.//Химия древесины. 1975. № 5. С. 96.

304. Лапан А.П., Чеховская В.Б., Ефимова М.В., Гордеева В.А.//Химия древесины. 1978. № 4. С. 60.

305. Pew J.C., Connors W.J. New structures from the enzyme dehydrogenation of lignin model p-hydroxy- α -carbinols//J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 3. P. 580—584.

306. Pew J.C., Connors W.J. New structures from the enzyme dehydrogenation of lignin model p-hydroxypropionophenones//J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 3. P. 585—589.

307. Zhai H., Lai Y.-Z. The characteristics of wheat straw lignin in situ//8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem., Helsinki, Finland. 1995. V. 3. P. 119—124.

308. Scalbert A., Monties B., Lallemand J.-Y., Guillet E., Rolando C. Ether linkage between phenolic acids and lignin fractions from wheat straw//Phytochem. 1985. V. 24. P. 1359—1362.

309. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. Химическая структура макромолекулы диоксанлигнина пшеницы: исследование методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C //Высокомолекуляр. соед. 1998. Сер. А. Т. 40. № 5. С. 800—805.

310. Каницкая Л.В., Калихман И.Д., Медведева С.А., Белоусова И.А., Бабкин В.А., Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C лигнинов ели (Picea abovata), осины (Populus tremula) и лиственницы сибирской (Larix sibirica)//Химия древесины. 1992. № 4—5. С. 73—81.

311. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Медведева С.А., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. К вопросу о наличии лигнина в низкоорганизованных растениях: сфагновом мхе, хвоще топяном, папоротнике орляке//Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. С. 331—337.

312. Елкин В.В., Шорыгина Н.Н., Алексеев А.Д., Резников В.М. О лигнине древесины лиственницы сибирской. IV. Сравнение препаратов лигнина, выделенных из

различных образцов древесины лиственницы сибирской//Химия древесины. 1973. Вып. 14. С. 85—92.

313. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная промышленность, 1973. 399 с.

314. Ingsard F., Falkehaug S., Kringstad K.P. On possible chromophoric structures in spruce wood//TAPPI. 1971. V. 54. № 10. P. 1680—1684.

315. Ефимова М.В. Превращение лигнина и гемицеллюлоз в процессе фенольной делигнификации древесины лиственных пород/Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 1979. 170 с.

316. Закис Г.Ф., Эриньш П.П., Нейберте Б.Я., Хохолок С.В. Высокотемпературный автогидролиз древесины. 5. Функциональный анализ березового лигнина автогидролиза//Химия древесины. 1990. № 4. С. 70—75.

317. Watanabe T., Imamura T., Koshiima T., Karina M. Lignin-carbohydrate complexes from *Albizia falkata*//Proceed. 35th Lignin Symp. Tokyo, Japan, Tokyo, Oct. 15—16, 1990. P. 29—32.

318. Johnson L.F., Jankowsky W.C. Carbon-13 NMR Spectra. New York, 1972. 600 p.

319. Bjorkman A. Lignin and lignin-carbohydrate complexes. Extraction from wood meal with neutral solvents//Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. № 9. P. 1395—1399.

320. Chua M.G., Wayman M. Characterization of autohydrolysis aspen (*Populus tremuloides*) lignins. Part 3. Infrared and ultraviolet studies of extracted autohydrolysis lignin//Canad. J. Chem. 1979. V. 57. № 19. P. 2603—2611.

321. Lora J.H., Wayman M. Autohydrolysis of aspen milled wood lignin//Canad. J. Chem. 1980. V. 58. № 7. P. 669—676.

322. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. Исследование структуры лигнинов методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C //Высокомол. соед. 1997. Сер. А. Т. 39. № 6. С. 965—971.

323. Robert D., Bardet M., Gagnaire D. Recent progress in liquid and solid state NMR analysis of lignins; application to the study of lignins from exploded wood//4th International Symposium Wood and Pulp Chemistry, Paris, April 27—30, France. 1987. V. 1. P. 189—191.

324. Marchessault R.H., Coulombe S., Morikawa H., Robert D. Characterization of aspen exploded wood lignin//Canad. J. Chem. 1982. V. 60. № 18. P. 2372—2382.

325. Goring D.A.I. Polymer Properties of Lignins. New York: Wiley, 1971.

326. Карповская Р.Л., Левдикова В.Л., Дорзет А.М., Резников В.М. О химической и физической неоднородности диоксанлигнина//Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. № 6. С. 1318—1324.

327. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Абдуазимов Х.А. Химическая структурная неоднородность диоксанлигнина хлопчатника//Высокомол. соед. 1999. Сер. А. Т. 41. № 3. С. 503—510.

328. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Наука, 1963.

329. Nakahata A., Kim Y.S., Meshitsuka G. Structural heterogeneity of lignin — distribution bonds in lignin//8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, Finland, 1995. V. 1. P. 123—129.

330. Gagnaire D., Robert D. A polymer model of lignin DPH//Macromol. Chem. 1976. V. 179. P. 1477—1495.

331. Evliya H. C-13 NMR studies of dehydropolymer (DPH) from isoeugenol; comparison with spruce lignin//Holzforsch. 1989. V. 43. № 1. P. 61—64.

332. Sarkanen K.V., Hergert H.L. Classification and distribution. In: Lignins, occurrence, formation, structure and reaction. New York: Wiley Intersci., 1971.

333. Parameswaran N., Faix O., Schweers W. Characterization of sclereids and wood lignin of *Entandrophragma candollei*//Holzforschung. 1975. Bd. 29. № 1. S. 1—4.

334. Anderson A., Erickson M., Fridt H., Miksche G.E.//Holzforschung. 1973. Bd. 27. S. 189.

335. Higuchi T., Ito Y., Shimada M., Kawamura I. Chemical properties of bark lignins//Cell. Chem. Technol. 1967. V. 1. № 5. P. 585—595.

336. Clermont L.P. Lignin from stone cells of aspen poplar inner bark//Tappi. 1970. V. 53. № 1. P. 52—57.

337. Obst J.R. Guaiacyl and syringyl lignin composition in hardwood cell components//Holzforschung. 1982. Bd. 36. № 3. S. 143—152.

338. Шевченко С.М., Дейнеко И.П. Химия антрахиноновой варки (обзор)//Химия древесины. 1983. № 6. С. 3—32.

339. MacLeod M. Chemical pulping: new processes for a new decade//Pulp. and Paper Mag. Canada. 1981. V. 82. № 2. P. 46—48.

340. Дейнеко И.П. Химические превращения лигнина при делигнификации древесины кислородом: Дис. ... докт. хим. наук. Ленинград. 1989. 438 с.

341. Ander P., Eriksson K.-E. Lignin degradation and utilization by microorganisms//Progress Ind. Microbiol. Amsterdam, 1978. V. 14. P. 1—58.

342. Robert D., Chen C.-L. Biodegradation of lignin in spruce wood by *Phanerochaete chrysosporium*: quantitative analysis of biodegraded spruce lignins by ^{13}C NMR spectroscopy//Holzforschung. 1989. V. 43. № 5. P. 323—332.

343. Enoki A., Goldsby G.P., Gold M.H. Metabolism of the lignin model compounds veratrylglycerol- β -guaiacyl ether and 4-ethoxy-3-methoxyphenylglycerol- β -guaiacyl ether by *Phanerochaete chrysosporium*//Arch. Microbiol. 1980. V. 125. № 3. P. 227—232.

344. Kirk T. K., Farrell R.L. Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin//An. Rev. Microbiol. 1987. V. 71. P. 465—505.

345. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Волчатова И.В., Бабкин В.А. Исследование превращений лигнина древесины лиственницы под действием гриба *Phanerochaete sanguinea* методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C //Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. № 5. С. 599—603.

346. Kanitskaya L., Medvedeva S., Babkin V. Quantitative ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy of biodegraded lignins//8th Intern. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 3. P. 91—96.

347. Chang H.-M., Chen C.-L., Kirk T.K. Lignin biodegradation. Microbiology, chemistry and potential applications/Eds. Kirk T.K., Higuchi T., Chang H.-M. Boca Raton: CRC Press Inc. 1980. V. 1. P. 215.

348. Crawford R.L. Lignin biodegradation and transformation. New York: John Wiley. 1981. 68 p.

349. Kirk T.K., Chang H.-M. Decomposition of lignin by white-rot fungi. II. Characterization of heavily degraded lignins from decayed spruce//Holzforschung. 1975. Bd. 29. № 2. S. 56—64.

350. Lundquist K., Kirk T.K., Connors W.J. Fungal degradation of kraft lignin sulfonates prepared from synthetic ^{14}C -lignin//Arch. Microbiol. 1977. V. 122. № 3. P. 291—296.

351. Brunow G., Wallin H.//Holzforsch. 1978. Bd. 32. № 2. S. 189—192.

352. Hutterman A., Herche C., Naar A.//Holzforsch. 1980. Bd. 34. № 1. S. 64—66.

353. Медведева С.А., Бабкин В.А., Волчатова И.В., Соловьев В.А., Малышева О.Н., Спиридонова Л.Н., Александрова Г.П. Изучение лигниназной активности базидиомицета *Phanerochaete sanguinea*//Химия древесины. 1989. № 6. С. 75—76.

354. Медведева С.А. Превращение ароматической компоненты древесины в процессе биоделигнификации: Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск. 1995. 470 с.

355. Волчатова И.В., Медведева С.А., Бабкин В.А. Изучение внеклеточных ферментов грибов *Phanerochaete sanguinea* и *Coriolus villosus*//Биохимия. 1994. Т. 59. Вып. 6. С. 797—803.

356. Медведева С.А., Волчатова И.В., Бабкин В.А. Пути биотрансформации лигнина и ароматических соединений грибами *Phanerochaete sanguinea* и *Trametes villosus*//Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4—5. С. 321—332.

357. Медведева С.А., Середкина С.Г., Хуторянский В.А., Бабкин В.А., Соловьев В.А., Малышева О.Н. Изменение молекулярно-массовых характеристик лигнинов, выделенных из древесины осины, разрушенной грибом *Phanerochaete sanguinea*//Химия древесины. 1991. № 5. С. 61—67.

358. Umezawa T., Shimada M., Higuchi T., Kusai K. Aromatic ring cleavage β -O-4 lignin substructure model dimers by lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*//FEBS Lett. 1986. V. 205. P. 287—292.

359. Chen C.-L., Chang H.-M. Biosynthesis and biodegradation of wood components/Ed. Higuchi T. Academic Press Inc., Orlando. 1985. 535 p.

360. Alexandrova G., Medvedeva S., Kanitskaya L., Babkin V., Zakazov A. An ecologically sound pulping process involving microbiological delignification//8th Intern. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, June 6—9, Finland. 1995. V. 2. P. 273—278.

361. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Заказов А.Н., Гоголов А.Ф., Кушнарев Д.Ф., Бабкин В.А., Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C лигнинов водно-этанольной варки древесины осины//Химия природн. соед. 1993. № 2. С. 277.

362. Ralph J., Ede R.M. NMR lignin model quinone methides. Corrected ^{13}C NMR assignments via C-H correlation experiments//Holzforsch. 1988. V. 42. № 5. P. 337—338.

363. Marton J. On the structure of kraft lignin//TAPPI. 1964. V. 47. № 11. P. 713—719.
364. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Гозотов А.Ф., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса ^1H и ^{13}C препаратов лигнина щелочных способов делигнификации древесины осины//Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4—5. С. 281—288.
365. Козлов И.А., Вершаль В.В., Бабкин В.А., Дерягина Э.Н. Новая добавка для делигнификации древесины: синтез и механизм действия//Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4—5. С. 299—306.
366. Evstigneev E., Maiorova N., Platonov A. Lignin functionalization and the alkaline delignification rate//TAPPI. 1992. V. 72. № 5. P. 177—182.
367. Croucher A.V., Lloyd J.A., Nishi K. Lignin removal during soda and soda/AQ pulping//8th Int. Symp. Wood and Pulp Chem., Helsinki, Finland, 1995. V. 3. P. 201—206.
368. Савов К.А., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я., Султанов В.С. Конденсационные превращения мономерных моделей лигнинов в присутствии мягких нуклеофильных реагентов//Химия древесины. 1985. № 6. С. 55—60.
369. Чудаков М.И. Хромофоры компонентов древесины//Химия древесины. 1978. № 2. С. 3—16.
370. Hon N.-S., Glasser W. On possible chromophoric structures in wood and pulps — A survey of the present state of knowledge//Polym. Plast. Technol. Eng. 1979. V. 12. № 2. P. 159—179.
371. Грушников О.П., Шорыгина Н.Н. Взаимодействие лигнина с перекисью водорода//Химия древесины. 1972. № 12. С. 3—15.
372. Медведева Е.Н., Вершаль В.В., Бабкин В.А. Пероксид водорода — перспективный реагент для создания экологически чистой технологии производства целлюлозы//Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4—5. С. 343—354.
373. Каницкая Л.В., Закозов А.Н., Рохин А.В., Бабкин В.А. Исследование структурных изменений диоксанлигнина при действии пероксида водорода и боргидрида натрия//Лесной журнал. 1993. № 2—3. С. 147—154.
374. Yiyama K., Naramo Y. Effects of chromophoric groups on the color of various lignins//TAPPI. 1978. V. 27. № 11. P. 530—535.
375. Freudenberg K., Neish A.C. Constitution and biosynthesis of lignin. Springer—Verlag. Berlin—Heidelberg—New York, 1968.
376. Elder T., Ede R.M. Coupling of coniferyl in the formation of dilignols. A molecular orbital study//8th Inter. Symp. Wood and Pulp Chem. Helsinki, Finland, 1995. V. 1. P. 115—122.
377. Gagnaire D., Robert D. A polymer model of lignin DPH//Macromol. Chem. 1976. V. 179. P. 1477—1495.
378. Evliya H. C-13 NMR studies of dehydropolymer (DPH) from isoeugenol: comparison with spruce lignin//Holzforsch. 1989. V. 43. № 1. P. 61—64.
379. Kanitskaya L.V., Medvedeva S.A., Turchaninov V.K. Dehydrogenation polymerization of *ortho*-methoxyphenol: chemical structure of polymers//Polymer Science, ser. A. 1999. V. 41. № 8. P. 785—792.
380. Kanitskaya L.V., Medvedeva S.A., Volchatova I.V., Gavriloa G.A., Rokhin A.V., Turchaninov V.K. Enzyme-catalyzed dehydrogenation polymerization of *ortho*-methoxyphenol. A theoretical study//Polymer Science, ser. A. 1999. V. 41. № 5. P. 483—493.
381. Lindgren B.O. Dehydrogenation of phenols II. Dehydrogenation polymers from guaiacol//Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. № 10. P. 2089—2096.
382. Kersten P.J., Tien M., Kalyanaraman B., Kirk T.K./J. Biol. Chem. 1985. V. 260. № 5. P. 2609.
383. Лигнины (структура, свойства и реакции)/Под ред. К.В. Людвиг. М.: Лесная промышленность, 1975. 630 с.
384. Dewar V.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P./J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
385. Spanget-Larsen J., Erting C., Shim I. Why is 1,6-trithiapentalene colored//J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 25. P. 1143—1145.
386. Gonzales-Lafont A., Lluch J.M., Bertran J., Marquet J. Excited states and electronic spectra of monosubstituted benzenes in AM1 study//Spectrochim. Acta. 1988. V. 44A. № 12. P. 1427—1434.
387. Panitz J.-C., Lippert Th., Stebani J., Nuyken O., Wakaun A. AM1 and PM3 semiempirical calculations on 1-aryl-3,3-diethyltriazenes. Correlation of bond orders with rotational barriers and quantum yields of photolysis//J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 20. P. 5246—5253.
388. Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Бжезовский В.М. Атлас спектров углеродного магнитного резонанса. Спектры ЯМР ^{13}C ненасыщенных и ароматических соединений 6А группы. Новосибирск: ИОХ СОАН СССР, 1981. 381 с.
389. Калабин Г.А. Спектроскопия ЯМР и строение ненасыщенных халькогенидов//Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск, 1982. 489 с.
390. Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса природного органического сырья и продуктов его переработки//Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск, 1997. 267 с.
391. Пиковский Ю.И. Две концепции происхождения нефти: нерешенные проблемы//ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. 31. № 5. С. 489—498.
392. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 180 с.
393. Singh I.D., Srivastava S.P., Singh H. Structural parameters determination of some middle-eastern crude oils using ^{13}C FT-NMR spectrometry//Erdöl und Kohle-Erdgas Petrochemie. 1984. Bd. 37. № 3. S. 128—132.
394. Kvalheim O.M., Aksnes D.W., Brekke T. et al. Crude oil characterization and correlation by principal component analysis of ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra//Anal. Chem. 1985. V. 57. № 14. P. 2858—2864.
395. Химия нефти/Под ред. З.И. Сюняева. Л.: Химия, 1984. 360 с.
396. Нефти и конденсаты Ванда и Нижнего Кембрия Сибирской платформы/Под ред. Д.И. Дробота. Иркутск, 1980. 91 с.
397. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Паренго О.П., Фролов Е.Б. Общая характеристика строения непредельных углеводородов нефтей по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C //Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 6. С. 482—487.
398. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Фролов Е.Б., Паренго О.П. Изучение непредельных соединений в дистиллятных фракциях олефинсодержащих нефтей методом ЯМР ^1H //Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 6. С. 483—489.
399. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Калабин Г.А., Преснова Р.Н., Богданова Н.И. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C //Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 4. С. 435—442.
400. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
401. Яшина Н.С., Богданкина В.И., Петросян В.С. Применение спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для анализа состава нефтей//Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 1. С. 7—16.
402. Йереско К.Г., Клован Д.И., Реймент Р.А. Геологический факторный анализ. Л.: Недра, 1980. 210 с.
403. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации их переработки. М.: Химия, 1975. С. 94—100.
404. Блинова Л.С., Плешкова О.Е., Ушева Н.В. Новая методика расчета октановых чисел бензинов//Сб. докл. "Исследование нефтей и нефтепродуктов" V Всесоюз. конф. М., 1986. С. 111.
405. Овсянников Л.Ф., Плешкова О.Е., Чижов В.Б. Расчет октановых чисел катализатора риформинга по содержанию сульфидируемых и плотности//Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 8. С. 8—9.
406. Rusin M.H., Chung H.S., Marshall I.F. A "transformation" method for calculating the research and motor octane numbers of gasoline blends//Industr. Eng. Chem. Fundamentals. 1989. V. 68. P. 201—203.
407. Muhl J., Sriea V., Jadnacak M. Determination of reformed gasoline octane number by NMR spectrometry//Fuel. 1981. V. 20. № 3. P. 195—204.
408. Kelly J.J., Barlow C.H., Jingui T.M., Callis J.B. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660—1215 nm//Anal. Chem. 1989. V. 61. № 4. P. 313—320.
409. Кушнарев Д.Ф., Полонов В.М., Донских В.И., Кирюшина Е.Д., Калабин Г.А. Определение олефиновых фрагментов в нефтепродуктах методом спектроскопии ЯМР ^1H //Химия и технология топлив и масел. 1991. № 6. С. 30—35.
410. Kim E.C., Dogorova A.V., Kusnarev D.F., Kiblin G.A., Shmida F.K. A investigation of the hydrophobic-hydrophilic interactions in the aqueous solutions of petroleum products by the ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{17}O NMR spectroscopy//Pai Chai Collected Papers. 1996. V. 1. P. 503—507.
411. Палав П.С., Ергенек С.Р., Эрнегов Х.Н., Караев И. Исследование свойств, состава и строения низкозастывающих компонентов остаточных масел//Сб. докл. "Исследование нефтей и нефтепродуктов" V Всесоюз. конф. М., 1986. С. 73—76.

412. Поладов К., Эрнепесов Х.Н., Сергиенко С.Р. Физико-химические свойства остаточных нефтяных масел, выделенных термодиффузией//Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1985. № 3. С. 102—104.

413. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Калабин Г.А., Поладов К.П., Эрнепесов Х.Н. Определение фрагментного состава масел методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C //Химия и технология топлив и масел. 1989. № 5. С. 34—36.

414. Cookson D.J., Smith B.E. Determination of structural characteristics of saturates from diesel and kerosene fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 864—871.

415. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Демиденко К.А., Бежанидзе А.М., Долбанова Т.А., Калабин Г.А. Исследование базовых масел методом спектроскопии ЯМР//Химия и технология топлив и масел. 1989. № 1. С. 29—33.

416. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Агеев А.А., Тренин Л.Г. Определение путей переработки природного углеводородного сырья методом спектроскопии ЯМР//Химия и технология топлив и масел. 1990. № 8. С. 30—32.

417. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 319 с.

418. Lang I., Hajek M. Twenty-five years of Broun and Ladners parameters//Fuel. 1985. V. 64. P. 1630—1631.

419. Netzel D.A., Thompson L.F. Aromatic tertiary carbons as a check of the validity of NMR fossil fuels//Fuel. 1986. V. 65. P. 597—598.

420. Посадов И.А., Попов О.Г., Проскуряков С.В., Розенталь Д.А., Каницкая Л.В., Калабин Г.А. Структурно-молекулярные аспекты генетической взаимосвязи высокомолекулярных компонентов нефти//Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 3. С. 412—417.

421. Посадов И.А., Попов О.Г., Розенталь Д.А., Борисова Л.А., Каницкая Л.В., Калабин Г.А. Химический состав остаточных фракций титано-печерных нефтей//Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 3. С. 298—302.

422. Резвухин А.И., Огородников В.Д., Полищук О.Х. и др. Концентрационная и температурная зависимость спектров ПМР смолисто-асфальтеновых компонентов нефтей//ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1135—1138.

423. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Каницкая Л.В., Калабин Г.А. Особенности регистрации спектров ЯМР ^1H асфальтенов//Химия твердого топлива. 1989. № 3. С. 27.

424. Хрящев А.Н., Кушнарев Д.Ф., Рохин А.В., Попов О.Г., Посадов И.А., Калабин Г.А., Розенталь Д.А. Особенности спектроскопии ЯМР ^1H нефтяных асфальтенов//Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 4. С. 460—466.

425. Yen T.F. Structure of petroleum asphaltene and significance//Energy Sources. 1974. V. 1. № 4. P. 447—451.

426. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Каницкая Л.В., Калабин Г.А. Повышение точности определения содержания ароматических протонов в нефтехимических объектах Фурье-спектроскопией ЯМР ^1H //Нефтехимия. 1987. Т. 27. № 1. С. 13.

427. Унгер Ф.Г., Долomatov М.Ю., Ковыбаев А.Г. Влияние парамагнетизма на спектры ЯМР многокомпонентных смесей. Препринт № 2. Томск: Томский научный центр СО АН СССР, 1989. 40 с.

428. Leon V. Average molecular weight of oil fractions by NMR//Fuel. 1987. V. 66. № 10. P. 1445.

429. Speight J.G., Wernick D.L., Gould K.A. Molecular weight and association of asphaltenes: a critical review//Rev. Inst. Fr. Petrol. 1985. V. 40. № 1. P. 51.

430. Хрящев А.Н., Кушнарев Д.Ф., Попов О.Г., Посадов И.А., Рохин А.В., Донских В.И., Розенталь Д.А., Калабин Г.А. Определение слоисто-пачечных ассоциатов нефтяных асфальтенов методом Фурье-спектроскопии ЯМР ^1H //Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 4. С. 466—472.

431. Хрящев А.Н., Попов О.Г., Посадов И.А., Розенталь Д.А., Кушнарев Д.Ф. Оценка молекулярной массы нефтяных асфальтенов//Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 644—649.

432. Ефремов Н.И., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Осипов А.Н., Чаговец А.Н. Превращение углеводородов в процессе очистки сырья каталитического крекинга, содержащего тяжелый газойль коксования//Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 6. С. 809—817.

433. Ефремов Н.И., Кушнарев Д.Ф., Фролов П.А., Чаговец А.Н., Калабин Г.А. Особенности гидроочистки сырья каталитического крекинга и тяжелых газойлей замедленного коксования//Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 4. С. 365—376.

434. FCC catalyst microactivity test ASTM D 3907—80//Annual Book of ASTM Standards, Part 25. Philadelphia. 1980. P. 978.

435. Michel B.R. Metal contamination of cracking catalyst. Synthetic metal deposition of fresh catalysts//Ind. Eng. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. P. 209—214.

436. Ciapetta F.G., Henderson D.S. Microactivity test for cracking catalysts//Oil and Gas J. 1967. № 42. P. 88—94.

437. Караханов Э.А., Радченко А.А., Ильина Л.М., Лысенко С.В. Повышение стойкости катализаторов крекинга к отравлению металлами//Химия и технология топлив и масел. 1983. № 10. С. 26—29.

438. Караханов Э.А., Лысенко С.В., Корольков Н.С., Афонина Т.В., Кушнарев Д.Ф. Исследование продуктов крекинга вакуумного газойля на модифицированных катализаторах//Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 5. С. 634—637.

439. Караханов Э.А., Калабин Г.А., Братков А.А., Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В. Влияние пассивации тяжелых металлов на структурно-групповой состав продуктов крекинга вакуумного газойля//Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 3. С. 367—370.

440. Wenzel T.J., Ladon de D.R. New binuclear NMR shift reagents for olefins and aromatics//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1951—1955.

441. Khorasheh F., Gray M.R., Dalla Lana I.G. Characterization of heavy crude oil fractions by means of the ^{13}C NMR technique//Canad. J. Chem. Eng. 1987. V. 65. № 1. P. 166.

442. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов. М.: Химия, 1973. 192 с.

443. Баженова А.Л., Лурье М.А., Кушнарев Д.Ф., Курец И.З., Калабин Г.А. Изучение методами ЯМР ^1H и ЭПР спектроскопии процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья на никельмолибденовых катализаторах//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1158—1163.

444. Лурье М.Н., Курец И.З., Овчинникова О.А., Кушнарев Д.Ф. Молибденсодержащие катализаторы гидрообессеривания на Ti-оксидной основе//Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 3. С. 652—658.

445. Fawcett A.N., Ivin K.J., Stewart C.D. Carbon-13 NMR spectra of monosulphones and disulphones: substitution rules and conformational effects//Org. Magn. Reson. 1978. V. 11. № 7. P. 360—369.

446. Ngassoum M.B., Faure R., Ruiz J.M., Lena L., Vincent E.J., Neff B. ^{33}S NMR: A tool for analysis of petroleum oils//Fuel. 1986. V. 65. № 1. P. 142.

447. McIntyre D.D., Sfrzaz O.P. Sulfur NMR of oxidized petroleum asphaltene//Magn. Reson. Chem. 1987. V. 6. № 1. P. 36.

448. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Мазитова Ф.М., Исламова Н.А. Спектроскопия ЯМР ^{33}S нефтяных сульфонов//ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1133—1136.

449. Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Роженов А.Б., Бжезовский В.М., Мазитова Ф.М., Исламова Н.А., Калабин Г.А. Спектроскопия ЯМР сложных смесей сероорганических соединений нефти//Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 2. С. 181—187.

450. Мазитова Ф.Н., Исламова Н.А., Кондратьева Р.П. Нефтяные сульфаты из сернистых соединений дизельной фракции арланской нефти//Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 14. С. 631—634.

451. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ//Гуминовые вещества в биосфере. 1993. № 4. С. 16—26.

452. Кухаренко Т.А. О молекулярной структуре гуминовых кислот//Гуминовые вещества в биосфере. 1993. № 4. С. 27—36.

453. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960.

454. Hedges J.I. Polymerization of humic substances in natural environments//Humic substances and their role in the environment. Chichester. 1988. P. 45.

455. Ваксман С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Наука, 1937.

456. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Химия, 1980.

457. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E. Chemical composition and physical properties of humic substances//Soil. Comp. V. 1. Organic components. N. Y. 1975. P. 1.

458. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Наука, 1963.

459. Maillard L.G. Formation de matieres humiques par action de polipeptides sur sucres//C. R. Acad. Sci. 1913. V. 156. P. 148.

460. Harvey G.R., Boran D.A. Geochemistry of humic substances in seawater//Humic Substances in Soil, Sediment and Water. 1985. V. 1. P. 233.

461. Кононова М.М. Проблема органического вещества на современном этапе// Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972. С. 17—19.
462. Овчинникова Т. Ф., Кудряшов А. П., Мажуль В. М. и др. О мембранной активности гидрогумата — гуминового препарата из торфа//Биологические науки. 1991. № 10. С. 103—108.
463. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот//Гуминовые вещества в биосфере. 1993. № 4. С. 36—45.
464. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 287 с.
465. Александрова Л.Н. Современные представления о природе гумусовых веществ почвы и их органоминеральные производные//Проблемы почвоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
466. Драгунов С.С. Химическая природа гуминовых кислот//Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения (ч. II). Киев: Наукова думка, 1962. С. 11—22.
467. Kumada K. Several properties of humic acids. Soil and Plant Food. 1956. V. 2. P. 44—48.
468. Кононова М.М. Важнейшие итоги исследований почвенного гумуса//Почвоведение. 1957. № 11. С. 43—61.
469. Posner A.M., Greeth S.M. A study of humic acids by equilibrium ultracentrifugation//Soil. Sci. 1972. V. 23. P. 333—341.
470. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.
471. Мистерски В., Логинов В. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот//Почвоведение. 1959. № 2. С. 39—51.
472. Fuchs W. Die Chemie der Kohle. Berlin, 1931.
473. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот//Труды Тюменского СХИ. 1970. Т. XIV. С. 131.
474. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот//Гуминовые вещества в биосфере. 1993. № 4. С. 36—45.
475. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
476. Екатеринкина Л.Н., Кухаренко Т.А. Исследование производных гуминовых кислот (К вопросу о механизме реакции с двуххлористым оловом)//Почвоведение. 1971. № 3. С. 68—75.
477. Skjemstad J.O., Frost R.L., Barron P.F. Structural units in humic acids from South-eastern Queensland soils as determined by carbon-13 NMR//Austr. J. Soil Res. 1983. V. 21. P. 539.
478. Wilson M.A., Gillam A.H., Collin P.J. Analysis of the structure of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance//Chem. Geol. 1983. V. 40. P. 187—201.
479. Wilson M.A., Collin P.J., Tate K.R. Proton nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid//J. of Soil Sci. 1983. V. 34. P. 297—304.
480. Kawahigashi M., Fujitake N., Takahashi T. Structural information obtained from spectral analysis (UV-VIS, IR ¹H NMR) of partial size fractions in two humic acids//Soil Sci. Plant Nutr. 1996. V. 42. P. 355—360.
481. Ruggiero P., Interesse F.S., Sciacovelli O. Proton and carbon-13 NMR studies on the importance of aromatic structures in fulvic and humic acids//Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. P. 1771—1775.
482. Ishiwatari R. Organic geochemistry of a 200-meter core sample from lake Biwa. III. Isolation and characterization of kerogen and humic acid//Chemical Geology. 1973. V. 12. P. 113—126.
483. Yonebajashi K., Hattori T. Chemical and biological studies environmental humic acid. I. Composition of elemental and functional group//Soil Sci. Plant Nutr. 1989. V. 35. P. 383—392.
484. Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C: Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 1998.
485. Калабин Г.А., Чеченина Т.Е., Парамонова Т.Г., Кушнарев Д.Ф. Анализ гуминовых кислот хандинского месторождения методом спектроскопии ЯМР//Химия твердого топлива. 1997. № 2. С. 19—24.
486. Kuwatsuka S., Itoh K., Arai S. ¹³C-NMR characterization of the humic substances//Transact. 13 Congress ISSS. Hamburg, 1986.
487. Skjemstad J.O., Frost R.L., Barron P.F. Structural units in humic acids from South-eastern Queensland soils as determined by ¹³C-NMR spectroscopy//Austr. J. Soil Res. 1983. V. 21. P. 539.
488. Wilson M.A. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter//J. Soil Sci. 1981. V. 1. № 2. P. 167.
489. Lobartini J.C., Tan K.H. Differences in humic acid characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and infrared analysis//Soil Sci. Soc. Amer. J. 1988. V. 52. P. 125.
490. Пройдаков А.Г., Калабин Г.А., Чеченина Т.Е., Кушнарев Д.Ф., Инышен Ч. Спектроскопия ЯМР ¹³C и ¹⁷O как метод экологического мониторинга гуминовых кислот//Тез. докл. Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды. Экоаналитика-96. Краснодар: Изд-во Кубанского ун-та, 1996. С. 246—247.
491. Шишков В.Ф., Рандин О.И., Кушнарев Д.Ф. и др. Структурные особенности гуминовых кислот сапропелитов и бурых углей//Химия твердого топлива. 1986. № 2. С. 22—26.
492. Шишков В.Ф., Рандин О.И., Кушнарев Д.Ф. и др. Сравнительное исследование битумоидов иркутских сапропелитов и бурых углей//Химия твердого топлива. 1986. № 3. С. 15—19.
493. Полонов В.М., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф. и др. //Химия твердого топлива. 1984. № 4. С. 9—15.
494. Брукс Дж., Смит Дж. Диагенез и катагенез растительных липидов при образовании углей, нефти, газа. М.: Недра, 1971. С. 184.
495. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Недра, 1984. С. 264.
496. Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Полонов В.М. //Химия твердого топлива. 1984. № 2. С. 24—27.
497. Парамонова Т.Г., Баранский А.Д., Комарова Т.Н. и др. Анализ жидких продуктов термической деструкции тяжелой смолы скоростного пиролиза канско-ачинских углей//Химия твердого топлива. 1987. № 2. С. 34—37.
498. Кушнарев Д.Ф., Полонов В.М., Донских В.И. и др. Метод главных компонент в анализе количественных спектров ЯМР ¹H и ¹³C гидрогенизатов смол канско-ачинских и черемховских углей//Химия твердого топлива. 1986. № 2. С. 31—34.
499. Полонов В.М., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. и др. Изучение строения продуктов термической деструкции углей методом спектроскопии ЯМР//Журн. прикл. химии. 1985. № 7. С. 1527—1531.
500. Чеченина Т.Е., Пройдаков А.Г., Кушнарев Д.Ф., Парамонова Т.Г., Калабин Г.А. ЯМР-спектроскопия фракций гуминовых кислот бурых углей Хандинского месторождения//Химия твердого топлива. 1998. № 5. С. 29—36.
501. Кухаренко Т.А., Екатеринкина Л.Н. //Химия твердого топлива. 1968. № 3. С. 33—45.
502. Шурухина С.И., Чебаевский А.И. //Почвоведение. 1972. № 2. С. 34—38.
503. Калабин Г.А., Чеченина Т.Е., Кушнарев Д.Ф. и др. //Тез. докл. Всерос. конф. "Экоаналитика-96". Краснодар: Изд-во Кубанского ун-та, 1996. С. 223—225.
504. Verheyen T.V., Johns R.B., Blackburn D.T. //Geochem. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 269—277.
505. Alfaitano C., Robinson A.Q., Wilson M.A. et al. //Soil Sci. 1995. V. 159. № 6. P. 391—401.
506. Сасина В.Н., Румянцев Н.А., Гарцман В.В. //Химия твердого топлива. 1991. № 6. С. 45—52.
507. Стригуцкий В.И., Навоша Ю.Ю., Смычник Т.П. //Почвоведение. 1992. № 1. С. 147—151.
508. Чуков С.Н., Талашкина В.Д., Надпорожская М.А. //Почвоведение. 1995. № 2. С. 169—174.
509. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.
510. Орлов В.С., Демин В.В., Загородняя Ю.А. Влияние молекулярных параметров гуминовых кислот на их физиологическую активность//Почвоведение. 1997. № 6. С. 843—845.
511. Долгополова А.В., Кушнарев Д.Ф., Ким Ен Хви и др. Проявление структурирования и ассоциации воды, содержащей растворенные углеводороды в спектрах ЯМР ¹⁷O//Природные ресурсы, экология и социальная среда Прибайкалья. Иркутск, 1995. С. 21—24.

Научное издание

К а л а б и н Геннадий Александрович
К а н и ц к а я Людмила Васильевна
К у ш н а р е в Дмитрий Филиппович

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР
ПРИРОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ
И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Редактор *Л.И. Галицкая*
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*
Корректор *М.В. Черниховская*

Набор и верстка выполнены в издательстве "Химия"

ИБ № 3140

ЛР № 010172 от 17.01.97

Подписано в печать 12.10.2000. Формат 60×90 1/16
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Таймс
Печать офсетная. Печ. л. 25,5. Усл. кр.-отт. 25,5
Уч.-изд. л. 28,48. Тираж 1000 экз.
Заказ 6652. С 25. Изд. № 4240

ФГУП Ордена "Знак Почета" издательство "Химия"
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2
тел. 268-29-76

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403
тел. 554-21-86