

УДК 630.812.14:537.635

CP MAS ЯМР ¹³C СПЕКТРОСКОПИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИДОВЫХ РАЗЛИЧИЙ СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ

© С.Г. Кострюков^{1*}, П.С. Петров¹, Ю.Ю. Мастерова¹, Т.Д. Идрис¹, С.С. Хамдамов¹, И.А. Юнусов¹, Н.С. Кострюков²

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевистская, 68, Саранск, 430005 (Россия), e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)

Твердотельная ЯМР ¹³C спектроскопия с использованием техники кросс-поляризации (CP) и вращения образца под магическим углом (MAS) в последние годы стала применяться в анализе растительных материалов, в том числе и древесины. Знание состава, структуры и поведения компонентов древесины в различных условиях имеет огромное значение, так как от этого зависят свойства древесных материалов. В данной работе с помощью CP MAS ЯМР ¹³C спектроскопии были выявлены различия в составе древесины различных пород деревьев средней полосы России (береза, осина, ель и лиственница). Выполнено отнесение различных пиков в CP MAS ЯМР ¹³C спектрах с основными компонентами древесины. Показано, что целлюлоза присутствует в виде аморфной и кристаллической формы, наличие лигнина однозначно подтверждается сигналами ароматических атомов углерода, а гемицеллюлозы – сигналами атомов углерода метильных групп ацетилксилозы и L-рамнозы. По интегральным интенсивностям определена суммарная доля целлюлозы и гемицеллюлозы по отношению к лигнину: наибольшее количество лигнина обнаружено в древесине хвойных пород (ель, лиственница), а наименьшее – в древесине лиственных пород (осина и береза).

Ключевые слова: твердотельная ЯМР ¹³C спектроскопия, CP MAS, древесина, целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, сирингил, гваяцил.

Введение

Растительные материалы в целом, и древесина в частности, имеют важное хозяйственное значение. Древесные растения состоят из различных типов клеток, организованных в три основных морфологических зоны: древесина (ксилема), кора (флоэма) и камбий, область между древесиной и корой, где происходит деление клеток и рост растений. Основными компонентами древесины являются целлюлоза (45–50%), гемицеллюлозы (20–25%), лигнин (20–30%) и низкомолекулярные соединения (экстрактивные вещества), которые могут быть выделены из древесины экстракцией растворителем [1–3]. Целлюлоза представляет собой

Кострюков Сергей Геннадьевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой органической химии, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Петров Павел Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией ядерного магнитного резонанса, e-mail: petrovps83@gmail.com

Мастерова Юлия Юрьевна – преподаватель кафедры органической химии, e-mail: masterova.yu@gmail.com

Идрис Тулфикар Джасим – студент, e-mail: idristulfikar@gmail.com

Хамдамов Салохиддин Сафарджонович – студент, e-mail: rasulovsaloxiddin@bk.ru

Юнусов Искандарходжа Аскарходжаевич – студент, e-mail: rasulovsaloxiddin@bk.ru

Кострюков Никита Сергеевич – студент, e-mail: nikita090861@bk.ru

линейный гомополисахарид, состоящий из ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, связанных β(1-4)-гликозидными связями, несущими области хорошо организованных супрамолекулярных доменов (кристаллическая целлюлоза) и неупорядоченные домены (аморфная целлюлоза) [4–5]. Гемицеллюлозы – это разветвленные и аморфные гетерополисахариды, состоящие из глюкозы и других моносахаридов, таких как ксилоза, манноза, галактоза и арабиноза. Лигнин представляет собой сетчатую макромолекулу, состоящую из фенилпропановых единиц [6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Во многих случаях древесину можно использовать как таковую или после подходящей химической модификации, предназначенной для получения продукта с желаемыми свойствами. Помимо использования древесины и древесных композиционных материалов в строительстве и изготовлении мебели, она находит широкое применение в качестве источника волокон для получения целлюлозы и бумаги, а также как сырье для получения химических продуктов. Для того чтобы полностью понять свойства древесины и функциональные изменения, происходящие в результате естественных или промышленных преобразований, важно иметь знания о структурных особенностях компонентов древесины. Эти знания особенно важны при разработке новых областей применения древесины и растительных материалов.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C в твердом состоянии с использованием техники кросс-поляризации (CP) и вращения под магическим углом (MAS) представляет мощный экспериментальный метод, используемый для сбора прямой информации о химическом строении и составе различных веществ и материалов [7, 8]. Главным преимуществом данного метода является возможность регистрации спектров для твердых образцов, нерастворимых в стандартных ЯМР растворителях, что значительно расширяет ассортимент объектов исследования. Общие сведения об особенностях регистрации твердотельных ЯМР ^{13}C спектров можно найти в работах [9, 10]. В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии в анализе природных органических материалов, например [11–13].

Твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия, на наш взгляд, является очень полезным аналитическим инструментом для определения компонентного состава древесины, о чем свидетельствуют опубликованные в последние годы многочисленные научные статьи, посвященные древесине и ее компонентам, а также древесным композитам и химическим производным компонентов древесины. Сведения об использовании твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для анализа древесины и других лигноцеллюлозных материалов можно найти в монографии [14], в которой обобщены опубликованные до 1999 г. результаты. Количественное определение содержания лигнина в древесине дуба с помощью CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии впервые было выполнено в 1992 г. [15]. В дальнейшем исследовались возрастные и географические различия [16], а также изменения, происходящие в процессе грибковой деградации древесины [17], торрефикации [18], химической обработки [19], обугливания [20]. Принимая во внимание вышеизложенное, в своем исследовании мы обратились к изучению межвидовых различий состава древесины различных пород деревьев с помощью твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Материалы и методы

Для исследования была использована древесина ели (*Picea abies*), осины (*Populus tremula*), березы (*Betula pendula Roth*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*), произрастающих в лесопарковой зоне Саранска (Республика Мордовия). Климат в Республике Мордовия умеренно континентальный, среднегодовая температура 4,3 °С, среднегодовая норма осадков – 547 мм.

Процедура сбора образцов, кондиционирование и подготовка образцов древесины для были следующими. Сбор образцов осуществляли с живых деревьев, произрастающих в лесопарковой зоне г. Саранска. Предпочтение отдавалось деревьям возраста 60–80 лет. Для взятия образцов древесины использовались возрастные буры Haglof ($d = 5.15$ мм, $l = 100$ мм), при помощи которых высверливались радиальные керны. Образцы древесины высверливали перпендикулярно продольной оси ствола на высоте примерно 1 м от поверхности земли. Затем образцы распиливались на фрагменты длиной не более 20 мм и тщательно высушивались до постоянного веса при 50 °С. Предварительное измельчение материалов до фракции 0.5 мм проводили на роторно-ножевой мельнице РМ-120 фирмы «Вибротехник», г. С.-Петербург. Далее измельченная древесина подавалась в реконструированный измельчитель ИЗЭ-14М. Внешний вид измельченных образцов древесины представлен на рисунке 1.

В качестве стандартов для проведения количественных измерений были использованы микрокристаллическая целлюлоза фармацевтического качества МКЦ-101 (MingTai Chemical Co., Ltd) и лигнин гидролизный очищенный марки ТУ 490822905.002-2017.

Регистрация твердотельных спектров ЯМР ^{13}C была выполнена на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9.39 Т, 100.5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CP MAS) со скоростью вращения 10 кГц в 4 мм роторах из диоксида циркония [21]. Важно добиться высокой однородности образца древесины по размеру частиц, чтобы ротор с образцом был хорошо отцентрирован

с целью достижения необходимой скорости вращения. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров CP MAS ЯМР ^{13}C использовали роторную синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100.6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов – 256. Спектры обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01.

Обсуждение результатов

Для древесины каждого вида использовали по три репрезентативных образца, которые по CP MAS ЯМР ^{13}C спектрам оказались полностью идентичными. Однако спектры образцов различных пород деревьев между собой значительно отличались. Химическая структура целлюлозы, компонентов гемицеллюлозы и лигнина схематически представлены на рисунке 2.

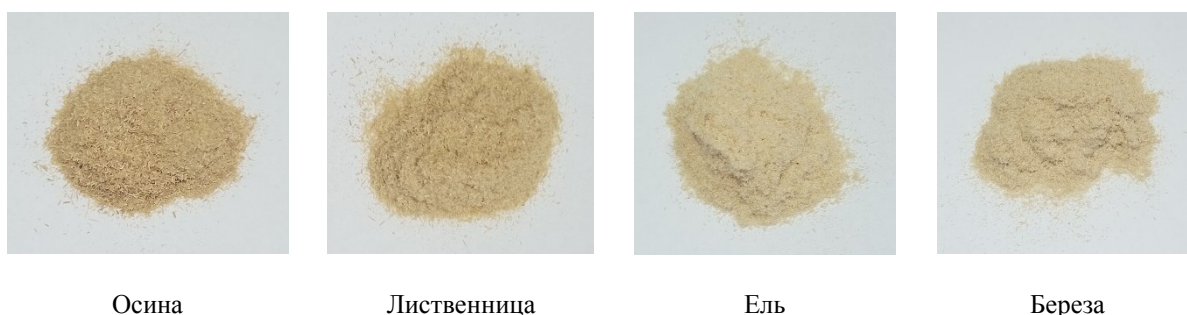


Рис. 1. Внешний вид измельченных образцов древесины, использованных для CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии

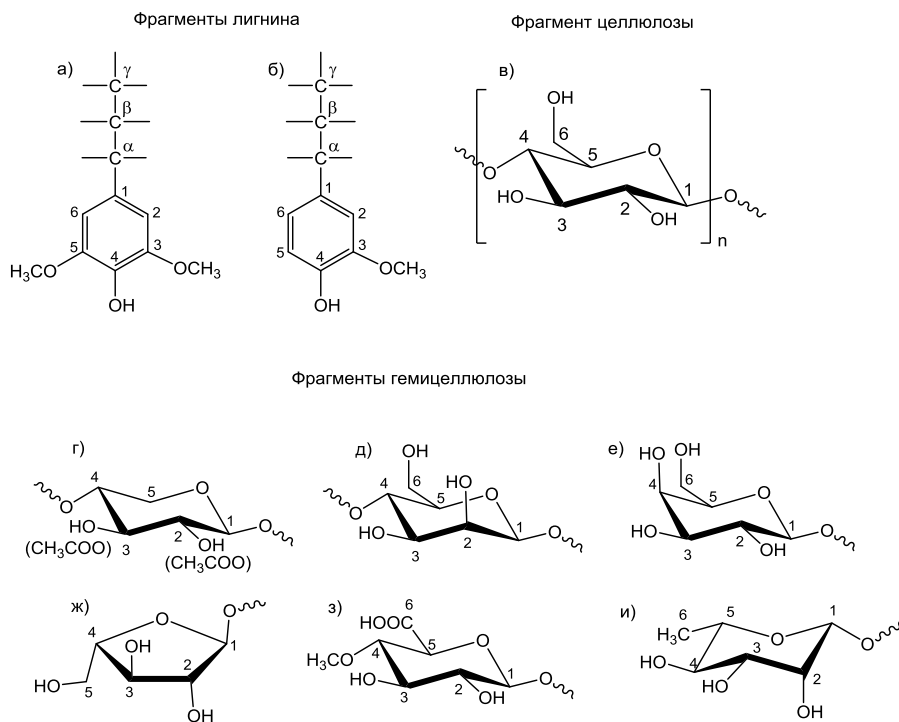


Рис. 2. Химическая структура компонентов древесины: фрагменты лигнина – сирингил (а) и гваяцил (б); целлюлоза – глюкоза (в); фрагменты гемицеллюлозы – ксилоза и ацетилированная форма (г), манноза (д), галактоза (е), L-арабиноза (ж), метилглюкуроновая кислота (з), L-рамноза (и).
Примечание: нумерация атомов соответствует нумерации, приведенной в таблице 2

В таблице 1 представлены наблюдаемые диапазоны химических сдвигов для различным образом связанных атомов углерода в CP MAS ЯМР ^{13}C спектрах образцов древесины.

Полученные CP MAS ЯМР ^{13}C спектры образцов древесины ели, осины, березы и лиственницы представлены на рисунке 3. Спектры всех образцов содержат сходные сигналы, и без количественного анализа можно заметить лишь незначительные различия в интенсивности. В целом можно выделить два ключевых региона: от 160 до 110 м.д. и от 110 до 15 м.д. Первый регион характеризуется широкими сигналами низкой интенсивности, типичными для ароматических структур компонентов лигнина. Второй регион включает более узкие и интенсивные пики атомов углерода фрагментов углеводов (целлюлозы и гемицеллюлозы), которые сильно перекрывают друг друга из-за их химического сходства.

В таблице 2 приводится отнесение резонансных сигналов углеродных атомов, обозначенные в соответствии с приведенной на рисунке 3 нумерацией. Следует отметить, что спектроскопия CP MAS ЯМР ^{13}C позволяет различать некоторые химически эквивалентные атомы углерода в различных конформациях полисахаридных цепей, как, например, в случае аморфной и кристаллической целлюлозы. Наиболее интенсивные пики **13** и **14** отвечают атомам углерода C-2, C-3 и C-5 глюкозы, сюда же попадают некоторые сигналы пропанового фрагмента лигнина. Два пика **11** и **12** относятся к атому C-4 в кристаллической и аморфной (менее упорядоченной структуре) целлюлозе соответственно. Пик **15** соответствует атому C-6 глюкозного фрагмента, а пик **16** соответствует атому C-γ лигнина. Пик **17** принадлежит метокси-группам гваяцил- и сиригинилпропановых фрагментов. Пик **18** принадлежит гемицеллюлозе и соответствует углеродному атому CH_3 -группы ацетильного фрагмента 2-ацетил- или 3-ацетилксилозы. Пик **8** соответствует атому C-1 целлюлозы, а перекрывающийся сигнал **9**, находящийся в более сильном поле, относится к аналогичному атому гемицеллюлозы (102 м.д.). К гемицеллюлозе, несомненно, можно отнести еще два сигнала: пики **19** и **20**, соответствующие CH_3 -группе L-рамнозы. Для отнесения сигналов, принадлежащих гемицеллюлозе, использовали данные работы [22]. Слабопольный пик **1** крайне низкой интенсивности отвечает атому углерода карбонильных групп, принадлежащих структурным фрагментам коричневого альдегида, бензальдегида и пропанола. Пик **2** принадлежит атомам углерода карбоксильных групп D-галактуроновой и 4-O-метил-D-глюкуроновой кислот. Три разнотипных атома углерода ароматических звеньев, составляющих решетку лигнина, распознаются по трем группам сигналов в диапазоне 160–105 м.д. Пики **3** и **4** отвечают окисгенированным атомам углерода ($\text{C}_{\text{аром.}}-\text{OH}$ и $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{OCH}_3$). Пики **5** и **6** принадлежат четвертичным атомам, а пик **7** – метиновым атомам фенильного фрагмента лигнина. Отнесение сигналов атомов углерода лигнина было произведено на основании данных работы [23].

В таблице 2 приведено отнесение наблюдаемых в CP MAS ЯМР ^{13}C спектрах сигналов атомам углерода компонентов древесины.

Таблица 1. Диапазоны наблюдаемых химических сдвигов

Диапазон химических сдвигов, м.д.	Тип атомов углерода
0–110	Алифатические атомы углерода
110–165	Ароматические атомы углерода
165–190	Атомы углерода карбоксильных групп
0–50	Алкильные радикалы высших карбоновых кислот
50–90	Гидроксил-замещенные атомы углерода в углеводах
90–110	Ацетальные атомы углерода в углеводах
110–165	sp^2 -Гибридные атомы углерода алкенов и аренов
10–25	Алифатические метильные группы
20–30	Метильные группы, связанные с ароматическим кольцом
30–50	Алкильные цепочки
50–60	α -Атомы углерода аминокислот, сложных эфиров и sp^3 -гибридные атомы углерода, связанные с кислородом в простых эфирах
60–90	sp^3 -Гибридные атомы углерода, связанные с гидроксильной группой или кислородом в сложных эфирах
90–110	Ацетали
110–120	sp^2 -Гибридные атомы углерода алкенов
110–140	Арены, фенолы и фураны
140–165	O-замещенные атомы углерода фенолов и фуранов и четвертичные углероды ароматических и гетероароматических фрагментов
165–190	Карбоновые кислоты, их соли, сложные эфиры и амиды

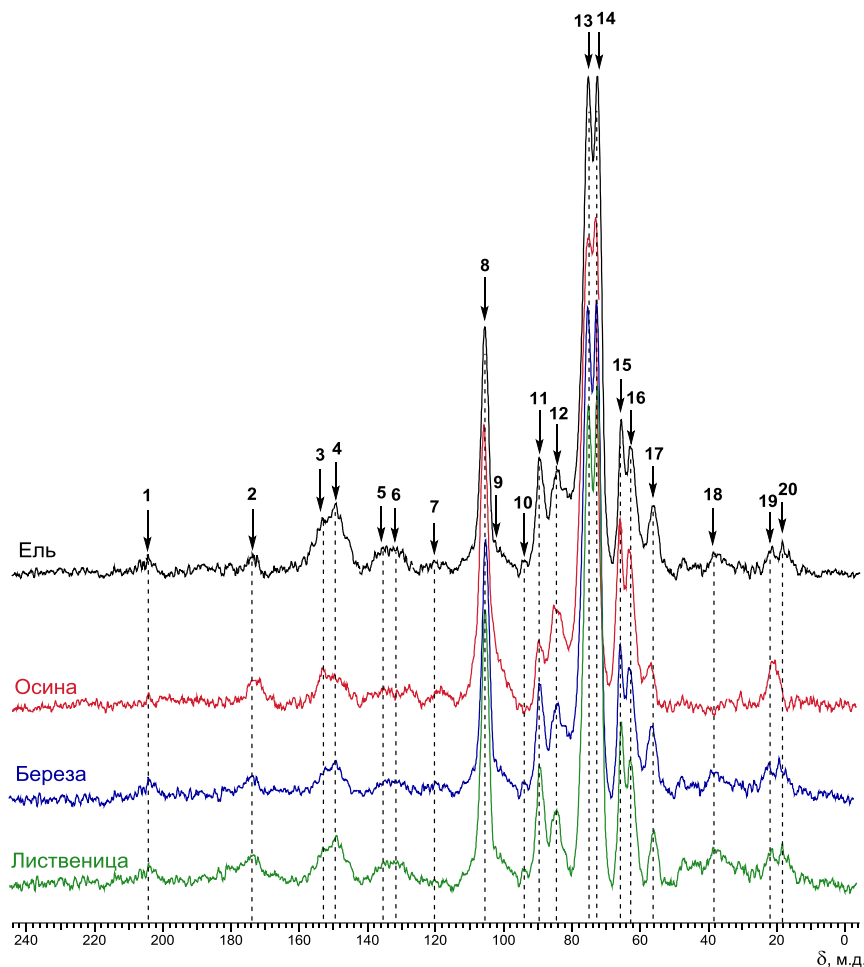


Рис. 3. CP MAS ЯМР ^{13}C спектры образцов древесины

Для всех образцов древесины было определено соотношение лигнина и суммарного количества полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы). Определение лигнина проводилось по интегральным интенсивностям пиков **3** и **4**, а определение полисахаридов – по интенсивности пиков **8** и **9**. Предварительно на примере специально приготовленного образца, состоящего из гидролизованного лигнина (50% по массе) и микрокристаллической целлюлозы (50% по массе), был определен поправочный коэффициент для расчетов. Оказалось, что вклад ароматических атомов углерода в интенсивность несколько меньше, чем ацетальных атомов полисахаридов, и вычисленный поправочный коэффициент для интенсивности пиков **8** и **9** равен 0.85. Необходимость нахождения поправочного коэффициента обусловлена тем, что атомы углерода ароматического кольца имеют более низкий отклик, чем ацетальный атом углерода, а также тем, что молекулярные массы лигнина и полисахаридов значительно отличаются.

В таблице 3 представлено содержание лигнина и полисахаридов в образцах ели, осины, березы и лиственницы без учета других компонентов, вычисленное на основании CP MAS ЯМР ^{13}C спектров. Для каждой древесной породы регистрировали спектры трех образцов. Значения интегральных интенсивностей для сигналов в каждом спектре измеряли автоматическим методом с использованием стандартных алгоритмов интегрирования изолированных и совмещенных сигналов, представленных в программном пакете Delta 4.3.6. Результаты измерений обрабатывали стандартным методом математической статистики.

Как видно из таблицы 3, наибольшее содержание лигнина обнаружено в хвойных породах (ель, лиственница), а наименьшее – в лиственных (осина и береза), что соответствует литературным данным [2]. Таким образом, твердотельную ЯМР ^{13}C спектроскопию с применением техники кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (CP MAS) можно с успехом использовать для определения как качественного, так и количественного состава древесины. Описанный метод требует небольших количеств вещества (порядка 100 мг), а в качестве предварительной подготовки требуется лишь измельчение образца. Длительность регистрации CP MAS ЯМР ^{13}C спектра составила 3 ч. Таким образом, твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия является достойной альтернативой большинству аналитических методов определения состава древесины.

Таблица 2. Отнесение сигналов в CP MAS ЯМР ^{13}C спектрах

№ сигнала	Химический сдвиг, м.д.	Компонент древесины	Атомы углерода
1	200–210	Гемицеллюлозы	COOH
2	170–180	Лигнин	C=O
3	146–148	Лигнин	C-3, C-5 (сирингил), C-3 (гваяцил)
4	144–145	Лигнин	C-4
5	135–137	Лигнин	C-1 (сирингил)
6	133–135	Лигнин	C-1 (гваяцил), C-4
7	118–124	Лигнин	C-2, C-6
8	105–106	Целлюлоза	C-1 (ацетальный)
9	101–103	Гемицеллюлозы	C-1 (ацетальный)
10	93–95	Гемицеллюлозы	C-1 (полуацетальный)
11	89–91	Целлюлоза	C-4 (кристаллическая)
12	84–86	Целлюлоза	C-4 (аморфная)
13	76–77	Целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин	C-2,3,5 (целлюлоза и гемицеллюлозы), C- α (лигнин)
14	74–75	Целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин	C-2,3,5 (целлюлоза и гемицеллюлозы), C- α в β -O-4, C- γ в β - β
15	64–65	Целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин	C-6
16	62–63	Лигнин	C- γ , C- γ в β -O-4, C5 (ксилоза)
17	55–57	Лигнин	OCH ₃
18	38–40	Гемицеллюлозы	CH ₃ (ацетилксилозы)
19	21–22	Гемицеллюлозы	C-6 (рамноза)
20	18–20	Гемицеллюлозы	C-6 (рамноза)

Таблица 3. Результаты вычислений содержания лигнина и полисахаридов в образцах древесины

Образец		Лигнин, %		Полисахариды, %	
Ель	Образец 1	30.5	30.2±0.31	69.5	69.8±0.31
	Образец 2	29.9		70.1	
	Образец 3	30.3		69.7	
Осина	Образец 1	23.3	23.0±0.31	76.7	77.0±0.31
	Образец 2	22.7		77.3	
	Образец 3	22.9		77.1	
Береза	Образец 1	21.8	22.0±0.20	78.2	78.0±0.20
	Образец 2	22.2		77.8	
	Образец 3	22.0		78.0	
Лиственница	Образец 1	29.2	29.1±0.32	70.8	70.9±0.32
	Образец 2	28.7		71.3	
	Образец 3	29.3		70.7	

Заключение

С помощью CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии изучены компонентный и химический состав древесины ели (*Picea abies*), осины (*Populus tremula*), березы (*Betula pendula Roth*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*), произрастающих в средней полосе России. Проведено отнесение сигналов в спектрах, определен основной компонентный состав древесины. На основе интегральных интенсивностей сигналов ароматических атомов углерода определено содержание лигнина, а по интенсивностям ацетальных атомов углерода установлено суммарное содержание полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы). Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Найдено, что целлюлоза представлена кристаллической и аморфной модификацией, содержание лигнина увеличивается от лиственных пород к хвойным, а гемицеллюлозы присутствует во всех образцах. Таким образом, CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопия является удобным инструментом для исследования компонентного и химического состава древесины.

Список литературы

1. Sjöström E. Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. San Diego, 1993. 293 p. DOI: 10.1016/C2009-0-03289-9.
2. Азаров В.И., Бузов А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 624 с.
3. Hon D.N.-S., Shiraishi N. Wood and Cellulosic Chemistry. New York and Basel, 2001. 914 p.

4. Lenz R.W. Cellulose, structure, accessibility and reactivity. Philadelphia, PA, 1993. 376 p. DOI: 10.1002/pola.1994.080321221.
5. Kamide K. Cellulose and Cellulose Derivatives. Molecular Characterization and its Applications. Elsevier Science, 2005. 652 p.
6. Glasser W.G., Sarkanen S. Lignin: Properties and materials. ACS Symposium Series, American Chemical Society. Washington, DC, 1989. 560 p.
7. Katoh E., Ando I. High Resolution Solid State NMR, ¹³C // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier, 2017. Pp. 75–85. DOI: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00283-1.
8. Tongyin Yu., Mingming G. Recent developments in ¹³C solid state high-resolution NMR of polymers // Prog. Polym. Sci. 1990. Vol. 15. N6. Pp. 825–908. DOI: 10.1016/0079-6700(90)90024-U.
9. Xu J., Wang Q., Li S., Deng F. Solid-State NMR in Zeolite Catalysis. Springer Singapore, 2019. 260 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6967-4_1.
10. Deschamps M. Ultrafast magic angle spinning nuclear magnetic resonance // Annual reports on NMR spectroscopy. 2014. Vol. 81. Pp. 109–144. DOI: 10.1016/b978-0-12-800185-1.00003-6.
11. Gidley M.J. High-resolution solid-state NMR of food materials // Trends Food Sci. Tech. 1992. N3. Pp. 231–236. DOI: 10.1016/0924-2244(92)90197-5.
12. Conte P., Spaccini R., Piccolo A. State of the art of CPMAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2004. Vol. 44. Pp. 215–223. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2004.02.002.
13. Mao J., Cao X., Olk D.C., Chu W., Schmidt-Rohr K. Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2017. Vol. 100. Pp. 17–51. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2016.11.003.
14. Gil A.M., Neto C.P. Solid-State NMR Studies of Wood and Other Lignocellulosic Materials // Annual Reports on NMR Spectroscopy. 1999. Vol. 37. Pp. 75–117. DOI: 10.1016/S0066-4103(08)60014-9.
15. Love G.D., Snape C.E., Jarvis M.C. Determination of the aromatic lignin content in oak wood by quantitative solid state ¹³C-NMR // Biopolymers. 1992. Vol. 32. N9. Pp. 1187–1192. DOI: 10.1002/bip.36032090810.1002/bip.360320908.
16. Santoni I., Callone E., Sandak A., Sandak J., Dirè S. Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 11. Pp. 710–721. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.057.
17. Popescu C., Larsson P., Tibima C., Vasile C. Characterization of Fungal-Degraded Lime Wood by X-ray Diffraction and Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning ¹³C-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Appl. Spectrosc. 2010. Vol. 64. N9. Pp. 1054–1060. DOI: 10.1366/000370210792434413.
18. Melkior T., Barthomeuf C., Bardet M. Inputs of solid-state NMR to evaluate and compare thermal reactivity of pine and beech woods under torrefaction conditions and modified atmosphere // Fuel. 2017. Vol. 187. Pp. 250–260. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.031.
19. Hua X., Capretti G., Focher B., Marzetti A., Kokta B.V., Kaliaguine S. Characterization of Aspen Explosion Pulp by CP/MAS ¹³C NMR // Appl. Spectrosc. 1993. Vol. 47. N10. Pp. 1693–1695. DOI: 10.1366/0003702934334822.
20. Cao X., Pignatello J.J., Li Yu., Lattao Ch., Chappell M.A., Chen N., Miller L.F., Mao J. Characterization of Wood Chars Produced at Different Temperatures Using Advanced Solid-State ¹³C NMR Spectroscopic Techniques // Energy Fuels. 2012. Vol. 26. N9. Pp. 5983–5991. DOI: 10.1021/ef300947s.
21. Кострюков С.Г., Арасланкин С.В., Петров П.С. Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы методом твердотельной ЯМР ¹³C спектроскопии // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 31–40. DOI: 10.14258/jcprm.2017041860.
22. Liu R., Chen Yu, Cao J. Characterization and properties of organo-montmorillonite modified lignocellulosic fibers and their interaction mechanisms // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N94. Pp. 76708–76717. DOI: 10.1039/C5RA12245G.
23. Holtman K.M., Chang H., Jameel H., Kadla J.F. Quantitative ¹³C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques // J. Wood Chem. Technol. 2006. Vol. 26. N1. Pp. 21–34. DOI: 10.1080/02773810600582152.

Поступила в редакцию 3 ноября 2020 г.

Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

Для цитирования: Кострюков С.Г., Петров П.С., Мастерова Ю.Ю., Идрис Т.Д., Хамдамов С.С., Юнусов И.А., Кострюков Н.С. CP MAS ЯМР ¹³C спектроскопия в определении видовых различий состава древесины // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 95–102. DOI: 10.14258/jcprm.2021028790.

Kostryukov S.G.^{1*}, Petrov P.S.¹, Masterova Yu.Yu.¹, Idris T.D.¹, Hamdamov S.S.¹, Yunusov I.A.¹, Kostryukov N.S.² CP MAS ¹³C NMR SPECTROSCOPY IN DETERMINATION OF SPECIFIC DIFFERENCES IN COMPOSITION OF WOOD

¹ National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 (Russia),

e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

² Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Bolshaya Morskaya, 18, Saint-Petersburg, 191186 (Russia)

In recent years solid-state ¹³C NMR spectroscopy using the technique of cross-polarization (CP) and sample rotation at a magic angle (MAS) has been used in the analysis of plant materials, including wood. Knowledge of the composition, structure and behavior of wood components in different conditions is of great importance, since the properties of wood materials depend on this. In this work differences in the composition of various tree species wood in central Russia (birch, aspen, spruce, and larch) were revealed using CP MAS ¹³C NMR spectroscopy. Assignment of various peaks in CP MAS ¹³C NMR spectra with the main components of wood was carried out. It was shown that cellulose is presented in amorphous and crystalline forms, the presence of lignin is unambiguously confirmed by signals of aromatic carbon atoms, and hemicellulose is detected by signals from carbon atoms of methyl groups of acetylxylose and L-rhamnose. According to the integral intensities, the total proportion of cellulose and hemicellulose in relation to lignin was determined: the largest amount of lignin was found in coniferous wood (spruce, larch), and the smallest amount of lignin was detected in deciduous species (aspen and birch).

Keywords: solid-state ¹³C NMR spectroscopy, CP MAS, wood, cellulose, hemicellulose, lignin, syringil, guaiacyl.

References

1. Sjöström E. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. San Diego, 1993, 293 p. DOI: 10.1016/C2009-0-03289-9.
2. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St.-Petersburg, 2010, 624 p. (in Russ.).
3. Hon D.N.-S., Shiraishi N. *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York and Basel, 2001, 914 p.
4. Lenz R.W. *Cellulose, structure, accessibility and reactivity*. Philadelphia, PA, 1993, 376 p. DOI: 10.1002/pola.1994.080321221.
5. Kamide K. *Cellulose and Cellulose Derivatives. Molecular Characterization and its Applications*. Elsevier Science, 2005, 652 p.
6. Glasser W.G., Sarkanen S. *Lignin: Properties and materials*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, 560 p.
7. Katoh E., Ando I. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017, pp. 75–85. DOI: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00283-1.
8. Tongyin Yu., Mingming G. *Prog. Polym. Sci.*, 1990, vol. 15, no. 6, pp. 825–908. DOI: 10.1016/0079-6700(90)90024-U.
9. Xu J., Wang Q., Li S., Deng F. *Solid-State NMR in Zeolite Catalysis*. Springer Singapore, 2019, 260 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6967-4_1.
10. Deschamps M. *Annual reports on NMR spectroscopy*, 2014, vol. 81, pp. 109–144. DOI: 10.1016/b978-0-12-800185-1.00003-6.
11. Gidley M.J. *Trends Food Sci. Tech.*, 1992, no. 3, pp. 231–236. DOI: 10.1016/0924-2244(92)90197-5.
12. Conte P., Spaccini R., Piccolo A. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2004, vol. 44, pp. 215–223. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2004.02.002.
13. Mao J., Cao X., Olk D.C., Chu W., Schmidt-Rohr K. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2017, vol. 100, pp. 17–51. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2016.11.003.
14. Gil A.M., Neto C.P. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 1999, vol. 37, pp. 75–117. DOI: 10.1016/S0066-4103(08)60014-9.
15. Love G.D., Snape C.E., Jarvis M.C. *Biopolymers*, 1992, vol. 32, no. 9, pp. 1187–1192. DOI: 10.1002/bip.36032090810.1002/bip.360320908.
16. Santoni I., Callone E., Sandak A., Sandak J., Dirè S. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 11, pp. 710–721. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.057.
17. Popescu C., Larsson P., Tibirna C., Vasile C. *Appl. Spectrosc.*, 2010, vol. 64, no. 9, pp. 1054–1060. DOI: 10.1366/000370210792434413.
18. Melkior T., Barthomeuf C., Bardet M. *Fuel*, 2017, vol. 187, pp. 250–260. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.031.
19. Hua X., Capretti G., Foche B., Marzetti A., Kokta B.V., Kaliaguine S. *Appl. Spectrosc.*, 1993, vol. 47, no. 10, pp. 1693–1695. DOI: 10.1366/0003702934334822.
20. Cao X., Pignatello J.J., Li Yu., Lattao Ch., Chappell M.A., Chen N., Miller L.F., Mao J. *Energy Fuels*, 2012, vol. 26, no. 9, pp. 5983–5991. DOI: 10.1021/ef300947s.
21. Kostryukov S.G., Araslankin S.V., Petrov P.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 31–40. DOI: 10.14258/jcprm.2017041860. (in Russ.).
22. Liu R., Chen Yu, Cao J. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no. 94, pp. 76708–76717. DOI: 10.1039/C5RA12245G.
23. Holtman K.M., Chang H., Jameel H., Kadla J.F. *J. Wood Chem. Technol.*, 2006, vol. 26, no. 1, pp. 21–34. DOI: 10.1080/02773810600582152.

Received November 3, 2020

Accepted February 4, 2021

For citing: Kostryukov S.G., Petrov P.S., Masterova Yu.Yu., Idris T.D., Hamdamov S.S., Yunusov I.A., Kostryukov N.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 95–102. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021028790.

* Corresponding author.