

Fresenius Z. Anal. Chem. 295, 45–46 – © by Springer-Verlag 1979

## Chemische Ionisations-Massenspektroskopie von Ligninen

J. Metzger

Universität Oldenburg, Fachbereich IV  
(Naturwissenschaften)  
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg

### Chemical Ionisation Mass Spectroscopy of Lignins

**Key words:** Untersuchung von Lignin; Massenspektrometrie; Chemische Ionisation.

Die Massenspektrometrie wurde bisher nur wenig zur Untersuchung und Charakterisierung von Lignin herangezogen [4, 5]. Das ist nicht erstaunlich, da Lignin als hochmolekularer Naturstoff höchstens in Form von Abbauprodukten der massenspektrometrischen Untersuchung zugänglich ist. Domburg u.a. [1, 2] untersuchten die Thermolyse von Ligninen massenspektrometrisch, indem sie das Lignin entweder in der Quelle des Massenspektrometers pyrolysierten oder aus einer externen Pyrolyseeinrichtung das Pyrolysat in das Massenspektrometer einführten. Die Pyrolyseprodukte wurden durch Elektronenstoß ionisiert. Bei 70 eV wurden sehr komplizierte Massenspektren erhalten. Durch Erniedrigung der Ionisationsenergie auf 13 eV konnten – unter Hinnahme

einer stark verringerten Empfindlichkeit – einfachere Massenspektren gewonnen werden, in denen bekannte Thermolyseprodukte von Ligninen aufgrund ihres Molekülpeaks identifiziert werden konnten.

Wir haben nun die Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation (CIMS) zur Untersuchung von Ligninen herangezogen. Die erhaltenen Spektren sollten gut auswertbar sein, da unter den milden Bedingungen chemischer Ionisation nur geringe Fragmentierung zu erwarten ist.

*Experimentelles.* Salzsäurelignin von Birke und Kiefer wurden jeweils direkt in die Quelle des Massenspektrometers (Kratos MS 3076) eingebracht. Die Quelltemperatur betrug 150°C; Ionisierungsgas Isobutan (0,2 Torr), Elektronenenergie 200 V, Emissionsstrom 1,6 mA. Die Probe wurde mit ca. 10°/min stufenweise von 150 auf 350°C erwärmt. Die Daten wurden mit Datensystem (Kratos DS 50S) verarbeitet. Die Massenfeinbestimmung ergab die Summenformel für jeden Peak.

*Ergebnisse.* Die erhaltenen Massenspektren für Kiefern- und Birkenlignin sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erhält einen Fingerprint, der die Unterschiede von Weich- und Hartholzlignin sehr deutlich werden läßt. Alle Abbauprodukte, die bei Kiefernlignin auftreten und aus Coniferyleinheiten stammen, sind auch im Spektrum des Birkenlignins zu erkennen. Zusätzlich treten aber bei Birkenlignin die entsprechenden Syringyleinheiten hervor. Dagegen enthält Kiefernlignin in geringem Maß Cumaryleinheiten.

**Tabelle 1.** CI-Massenspektren von Kiefern- und Birkenlignin. In der Tabelle werden alle Ionen aufgeführt, die aufgrund ihrer Summenformel eindeutig Ligninabbauprodukten zuzuordnen sind. Bei dem Strukturvorschlag wird jeweils nur eines der denkbaren Isomeren aufgeführt. (S) Syringyl, (C) Coniferyl, (P) Cumaryl

Nr.	m/e	Summenformel	Intensität %		Strukturvorschlag
			Kiefer	Birke	
1	243	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>	–	6	(S) –CH(OH)–CH(OH)–CHOH <sup>+</sup>
2	227	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub>	–	12	(S) –CH(OH)–CH <sub>2</sub> –CHOH <sup>+</sup>
3	225	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>	–	15	(S) –CH(OH)–CH–CHO <sup>+</sup>
4	223	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	2	9	(S) –CO–CH–CHO <sup>+</sup>
5	211	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub>	–	55	(S) –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
6	209	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	4	67	(S) –CH=CH–CHOH <sup>+</sup>
7	208	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	–	7	(S) –CH=CH–CHO <sup>+</sup>
8	205	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	5	–	
9	199	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	–	10	(S) –COOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
10	197	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	20	23	(C) –CH(OH)–CH–CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>
11	195	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	–	26	(S) –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
12	195	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	3	10	(C) –CH(OH)CH–CHO <sup>+</sup>
13	193	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	7	100	(S) –CH <sub>2</sub> –CH=CH <sup>+</sup>
14	183	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	4	7	(C) –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
15	183	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	–	22	(S) –CHOH <sup>+</sup>
16	181	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	20	25	(C) –CH=CH–CH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	m/e	Summenformel	Intensität %		Strukturvorschlag
			Kiefer	Birke	
17	180	$C_{10}H_{12}O_3$ + $C_9^{13}CH_{12}O_3$	15	11	Ⓒ - CH=CH-CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>
18	179	$C_{10}H_{11}O_3$	100	31	Ⓒ - CH=CH-CH=OH <sup>+</sup>
19	178	$C_{10}H_{10}O_3$	5	-	Ⓒ - CH=CH-CHO <sup>+</sup>
20	169	$C_9H_9O_4$	3	10	Ⓒ - COOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
21	167	$C_9H_{11}O_3$	17	22	Ⓒ - CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
22	165	$C_{10}H_{13}O_2$	10	8	Ⓒ - CH=CH-CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>
23	163	$C_{10}H_{11}O_2$	92	67	Ⓒ - CH=CH-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
24	155	$C_8H_{11}O_3$	-	19	Ⓒ - H+H <sup>+</sup>
25	153	$C_9H_{13}O_2$	2	-	Ⓒ - CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
26	153	$C_8H_9O_3$	18	19	Ⓒ - CH=OH <sup>+</sup> + Ⓒ <sup>+</sup>
27	151	$C_9H_{11}O_2$	7	5	Ⓒ - CH=CH <sub>2</sub> +H <sup>+</sup> + Ⓒ - CH=CH-CH <sub>2</sub> -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
28	149	$C_9H_9O_2$	15	5	Ⓒ - C≡CH+H <sup>+</sup> + Ⓒ - CH=CH-CHOH <sup>+</sup>
29	139	$C_8H_{11}O_2$	6	16	Ⓒ - CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>
30	137	$C_8H_9O_2$	15	15	Ⓒ - CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
31	135	$C_9H_{11}O$	2	-	Ⓒ - CH=CH-CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>
32	133	$C_9H_9O$	11	-	Ⓒ - CH=CH-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
33	131	$C_9H_7O$	2	-	Ⓒ - CH=C=CH <sup>+</sup>
34	125	$C_7H_9O_2$	5	13	Ⓒ - H+H <sup>+</sup>
35	123	$C_7H_7O_2$	5	16	Ⓒ <sup>+</sup>
36	123	$C_8H_{11}O$	2	6	Ⓒ - CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>
37	121	$C_8H_9O$	3	5	Ⓒ - CH=CH <sub>2</sub> +H <sup>+</sup>
38	109	$C_7H_9O$	3	-	Ⓒ - CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>
39	107	$C_7H_7O$	4	6	Ⓒ - CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
40	95	$C_6H_7O$	2	-	Ⓒ - H+H <sup>+</sup>

Der Hauptabbau des Lignins findet zwischen 573 und 623 K statt. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Abbauprodukte sind weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur. Aus den Intensitäten der zu den verschiedenen Grundbausteinen des Lignins gehörenden Abbauprodukte läßt sich leicht der Anteil dieser Grundbausteine im Ausgangslignin bestimmen. Für das eingesetzte Birkenlignin berechnet sich ein Verhältnis Syringyl:Coniferyl = 1,32. Üblicherweise wird für Birkenlignin aus der Bestimmung der Methoxylgruppen ein Wert von 1,38 gefunden [5]. Für Kiefernignin wird entsprechend ein Verhältnis Coniferyl:Cumaryl = 12 berechnet.

Es überrascht, daß keine Abbauprodukte mit Molekulargewichten > 250 auftreten. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Domburg, der bei seinen Versuchen mit Elektronenstoßionisation im Massenbereich der Dilignole (m/e ca. 280–400) eine Vielzahl von Abbauprodukten nachwies. Dies sowie die Tatsache, daß die relative Intensität der verschiedenen Abbauprodukte weitgehend unabhängig von der Abbautemperatur ist, weist darauf hin, daß der Abbau

des Lignins stark durch das Isobutanplasma beeinflusst wird. Diese Tatsache verdient, weiter untersucht zu werden.

Dr. J. Chapman, Kratos Ltd., Manchester, England, danke ich für die Vermessung der Proben.

#### Literatur

- Domburgs, G., Gavars, M., Liepins, M., Tikhomirov, M. V.: *Khim. Ispol'z Lignina* **1974**, 376–380
- Domburgs, G., Gavars, M., Sergeeva, V. N., Ozolins, G.: *Khim. Drev.* **10**, 97–107 (1971); zit. nach Chem. Abstr. **77**, 50403 u (1972)
- Garvars, M., Tikhomirov, M. V., Kamars, A.: Deposited Publ. (1973), VINITI 6615-73; zit. nach Chem. Abstr. **85**, 34854 b (1976)
- Nimz, H.: *Angew. Chem.* **86**, 336 (1974)
- Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H.: *Lignins*. New York: Wiley-Intersci. 1971

Eingegangen am 2. November 1978