

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ  
ЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ В ИК-СПЕКТРАХ МОДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

ИК-спектры модельных соединений лигнина исследовались в работах [1-5]. Наиболее обстоятельными из них являются работы Хергера [1,2], послужившие основой для интерпретации спектров лигнина. Однако следует заметить, что многие из исследованных им модельных соединений (флавоны, флаваноны, чалконы и др.) весьма далеки от фрагментов структуры лигнина. Экман и Линдберг [3] исследовали спектры только ароматических кислот с целью изучения поглощения карбоксильных групп и доказательства их наличия в структуре макромолекулы лигнина. Эти исследования проведены в очень узком спектральном интервале ( $1650-1800\text{ см}^{-1}$ ). Михель [4] изучал ИК-спектры ряда модельных соединений только в области частот валентных колебаний ОН и СО гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. В работе [5] исследовались спектры модельных соединений в области  $1000-3600\text{ см}^{-1}$ , однако число изученных веществ невелико. Кроме того, в структуре этих веществ отсутствовала пропановая цепочка — важнейший элемент структурной единицы лигнина. Несколько спектров модельных соединений лигнина, без детального их анализа, приведено в работе [6]. Наконец, в работе [7] исследовались спектры ряда мономерных моделей лигнина с целью изучения влияния характера замещения ароматического ядра на спектр в области  $700-800\text{ см}^{-1}$ . Анализ приведенных данных по ИК-спектрам модельных соединений лигнина показывает, что эти исследования малочисленны, часто проводились в узких спектральных интервалах, число изученных веществ невелико, а их структура не всегда удачно моделирует структуру фрагментов лигнина. Таким образом, целесообразность дальнейших исследований ИК-спектров модельных соединений лигнина очевидна.

Нами исследованы ИК-спектры 45 модельных соединений в области  $400-3800\text{ см}^{-1}$ . Модельные соединения и методика записи спектров в работе [8]. Мы рассматриваем частоты и интенсивности полос поглощения эфирных связей модельных соединений лигнина.

Поглощение эфирных связей метоксильных групп. Как известно [9], асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{\text{ас}}$  (С—О—С) ароматической и винильной =С—О—С, эфирной связи соответствует „полоса в интервале  $1275-1200\text{ см}^{-1}$  так называемая „полоса  $1250\text{ см}^{-1}$ , а симметричным  $\nu_{\text{с}}$  (С—О—С) — полоса в области  $1075-1020\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность первой полосы очень высока, тогда как второй незначительна.

На рис. 1 и 2 приведены спектры некоторых модельных соединений. Сопоставляя эти спектры, легко увидеть, что в спектре випилина

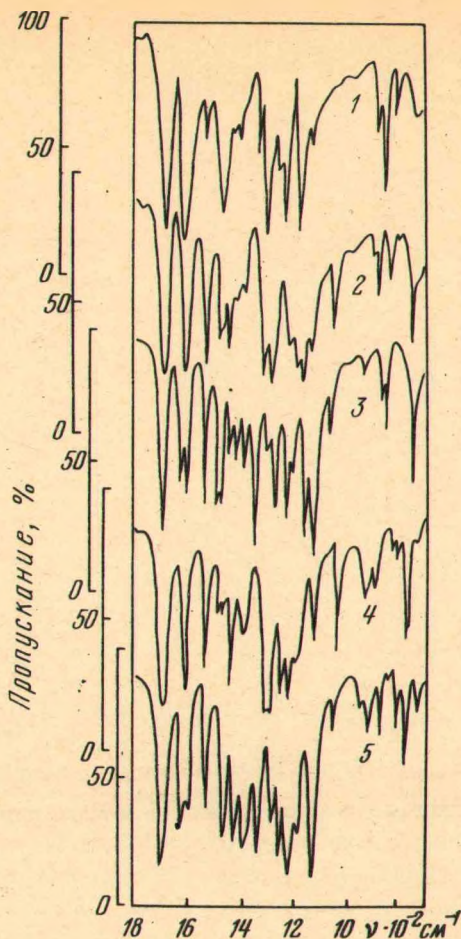


Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений:

1— *p*-оксибензальдегида; 2— ванилина; 3—сиреневого альдегида, 4— ванилиновой кислоты, 5—сиреновой кислоты

(рис. 1) имеются полосы  $1040$  и  $1270\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре *p*-оксибензальдегида. Так как строение ванилина отличается от строения *p*-оксибензальдегида наличием метоксильной группы, то, естественно, указанные полосы можно интерпретировать, как полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний эфирной связи метоксильных групп. Анализируя спектры ванилиновой и сиреновой кислот (рис. 1), можно выяснить некоторые особенности поглощения эфирных связей метоксильных групп в гваяшиловых и сирингиловых ядрах. Полоса  $1045\text{ см}^{-1}$  в спектре сиреновой кислоты менее интенсивна, чем полоса  $1035\text{ см}^{-1}$  в спектре ванилиновой кислоты. Низкая интенсивность полосы  $1045\text{ см}^{-1}$  характерна для всех сирингиловых ядер (рис. 1 и 2) и, очевидно, связана с более высокой симметрией сирингилового ядра по сравнению с гваяшиловым.

В литературе [10] указывается, что в небольших молекулах очень распространено взаимодействие между однотипными колебаниями одинаковой частоты, приводящее к расщеплению полосы поглощения на две компоненты, частота одной из которых меньше, а другой больше обычной частоты. Учитывая это обстоятельство и сопоставляя спектры

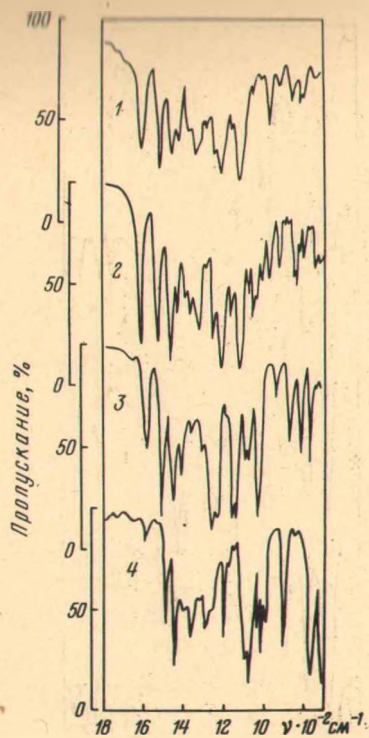


Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений:  
 1—3,5-диметокси-4-оксипропенил-бензола; 2—этилсирингилкарбинола; 3—метилвератрилкарбинола, 4—метилфенилкарбинола

ванилина и сиреневого альдегида (рис. 1), можно предположить, что наличие взаимодействия колебаний метоксильных групп в сирингильном ядре приводит к расщеплению полосы  $\nu_{as}$  (C—O—C)  $1270 \text{ см}^{-1}$  на две с частотами  $1285$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$ . Так как не может быть поворотных изомеров, отличающихся положением метоксильных групп в сирингильных ядрах, то вышеуказанное предположение вполне реально. Очевидно, такое же происхождение имеют полосы  $1275 \text{ см}^{-1}$  и  $1245 \text{ см}^{-1}$  в спектре этилсирингилкарбинола и  $1285$  и  $1240 \text{ см}^{-1}$  в спектре 3,5-диметокси-4-оксипропенилбензола (рис. 2). Для данных соединений интенсивность полосы, соответствующей более высокой частоте, меньше интенсивности низкочастотной полосы. Эти полосы, по-видимому, связаны с синфазными и антифазными колебаниями C—O—C в метоксилах. Наличие двух полос поглощения  $\nu_{as}$ (C—O—C) метоксильных групп сирингильных ядер может быть вызвано также влиянием внутримолекулярной водородной связи фенольного гидроксила с атомом кислорода одной из метоксильных групп.

Спектры метилвератрилкарбинола и метилфенилкарбинола (рис. 2) интересны в том отношении, что в метилвератрилкарбиноле имеется две метоксильные группы, расположенные в ортоположении. Подобная группировка возникает при метилировании фенольных гидроксидов лигнина. Сопоставляя эти спектры, полосы  $1235$  и  $1265 \text{ см}^{-1}$  в спектре метилвератрилкарбинола можно интерпретировать как  $\nu_{as}$  (C—O—C). Последняя полоса имеет более высокую интенсивность, чем первая. Наличие двух полос, очевидно, связано с расщеплением частот в ре-

Табл. 1. Частоты и интенсивности полос поглощения сложноэфирных связей

№	Вещество	$\nu$ (C = O)			$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , $\text{см}^{-1}$
		$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\text{A} \cdot 10^{-4}$ л $\text{см}^{-2}$ $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ 1-й способ	$\text{см}^{-2}$ $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ 3-й способ			
1	Этиловый эфир гидроферуловой кислоты	1725	-	-	-	1206 1195	1040
2	Ацетат <i>n</i> -оксиацетофенона	1745	2,44	2,19	30	1215	1045
3	Ацетат <i>n</i> -оксипропиофенона	1745	1,95	2,24	20	1205 1225	1050
4	Ацетат ацетогваякона	1760	1,77	2,00	2,00	1205 1220 1240	1060
5	1-(3-метокси-4-ацетоксифенил)-пропанол-1	1745	2,17	2,22	29	1225	1075
6	$\beta$ -гваяшиловый эфир ацетата ацетогваякона	1760	2,13	2,10	22	1210	1055

зультате взаимодействия колебаний, как и в случае синрингиловых ядер.

Обобщая вышеизложенное, а также данные о частотах и относительных интенсивностях, вычисленных с применением метода базисной линии, полос поглощения эфирных связей метоксильных групп в ИК-спектрах других модельных соединений (всего исследовано 30 соединений, содержащих метоксильные группы), можно сделать следующее заключение.

Полоса симметричных валентных колебаний  $C-O-C$  метоксилов гваяциловых ядер находится в интервале  $1025-1045\text{ см}^{-1}$ . В спектрах исследуемых соединений эта полоса характеризуется средней интенсивностью, тогда как в спектрах соединений с синрингиловыми ядрами интенсивность ее значительно меньше. Полоса асимметричных валентных колебаний  $C-O-C$  метоксильных групп гваяциловых ядер наблюдается в интервале  $1260-1285\text{ см}^{-1}$ . В спектрах соединений с синрингиловыми ядрами данная полоса расщепляется на две, которые находятся соответственно в интервалах  $1225-1260\text{ см}^{-1}$  и  $1275-1285\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность первой полосы значительно выше, чем интенсивность второй. Расщепление полосы  $\nu_{as}(C-O-C)$  на две имеет место также и для ядер, содержащих две метоксильные группы в положениях 2,4 и 3,4 бензольного кольца. В последнем случае полосы располагаются соответственно в интервалах  $1235-1255\text{ см}^{-1}$  и  $1260-1270\text{ см}^{-1}$ . Однако в отличие от синрингиловых ядер, наблюдается обратное соотношение интенсивностей полос, т.е. полоса, смещенная в низкочастотную область, имеет более низкую интенсивность. Следует отметить, что расщепление полосы  $\nu_{as}(C-O-C)$  наблюдается также и в спектрах  $\beta$ -гваяцилового эфира,  $\alpha$ -гваяцилгликоля и  $\beta$ -гваяцилового эфира ацетата ацетогваякона, в которых метоксильные группы находятся в ортоположении с алкил-арильной эфирной связью.

Поглощение сложноэфирных связей ацетильных групп. Частоты полос поглощения сложноэфирных связей ацетильных групп приведены в табл. 1. Здесь же указана интегральная интенсивность (A) полосы  $\nu(C=O)$  сложноэфирной группы, которая определялась по методу Рамсея [11] способами 1 и 3, а также полуширина полосы  $\Delta\nu_{1/2}$ . Как видно из табл. 1, частоты валентных колебаний  $\nu(C=O)$  ацетильных групп находятся в интервале  $1745-1760\text{ см}^{-1}$ , а полосы  $\nu_{as}(C-O-C)$  этих же групп располагаются в области  $1205-1240\text{ см}^{-1}$ , при этом в спектре ацетата ацетогваякона вместо одной полосы наблюдается три с максимумами поглощения при  $1205$ ,  $1220$  и  $1240\text{ см}^{-1}$ . Подобное расщепление полосы  $\nu_{as}(C-O-C)$  на три в спектрах ацетатов наблюдалось в работе [12]. Симметричным валентным колебаниям  $\nu_s(C-O-C)$  эфирных связей ацетильных групп соответствует полоса очень низкой интенсивности, расположенная в интервале  $1045-1075\text{ см}^{-1}$ .

Полоса  $\nu(C=O)$  характеристична и по интенсивности. Интегральная интенсивность данной полосы, как видно из табл. 1, для исследуемых соединений находится в пределах  $2,00 \cdot 10^4 - 2,25 \cdot 10^4 \text{ л.см}^{-2} \text{ гмоль}^{-1}$ .

Полученные результаты относительно частот и интенсивностей полос поглощения эфирных связей модельных соединений лигнина могут быть использованы для идентификации гваяциловых и синрингиловых

ядер, интерпретации спектров лигнина, а также количественного определения ацетильных групп в некоторых препаратах лигнина спектроскопическим методом.

#### Литература

1. H.L. Hergert, E.F. Kurth. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 7, 1622 (1953).
2. H.L. Hergert. *J. Organ. Chem.*, 25, 3, 405 (1960). 3. K.H. Ekman, J.J. Lindberg. *Paperi ja Puu*, 42, 1, 21 (1960). 4. A.J. Mitchell. *Austral. J. Chem.*, 19, 12, 2285 (1966). 5. K.V. Sarkanen, Chang Hou-Min, Ericsson Bernt. Tappi, 50, 11, 572 (1967). 6. В.Н. Немировский, И.В. Соколов, А.Е. Егоров, М.И. Чудаков. *Химия древесины*, 9, 99 (1971). 7. L. Balhar, V. Miklosova. *Sb. Výsk. pr. odboru celul. a pap.*, 15, 27 (1970). 8. Л.П. Гольман, В.М. Резников. *ЖПС* (в печати). 9. К. Наканиси. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М., 1965, 42, 10. *Применение спектроскопии в химии*. Под ред. Веста. М., 1959, 399. 11. D. A. Ramsay. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 72 (1952). 12. R.N. Jones, F. Herling. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1152 (1956).