

УДК 634.0.813.11 : 547.562.1 : 543.422.4

Л. П. ГОЛЬМАН, Л. Г. МАТУСЕВИЧ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИК-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНА С ФЕНОЛОМ

Поступило 18. V 1970

Исследованы ИК-спектры продуктов взаимодействия лигнина с фенолом: эфирорастворимого и эфиронерастворимого феноллигнинов и диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота и обработанного разбавленным водным раствором фенола в присутствии серной кислоты. В препараты введено фенола 2,9; 1,0; 0,2 г. моля на 1 фенилпропановую структурную единицу лигнина соответственно. Отмечены закономерные изменения в ИК-спектрах феноллигнинов, параллельные увеличению количества введенного в препараты фенола. Показано, что спиртовые гидроксилы лигнина независимо от их расположения в боковой цепи реагируют с фенолом; α -карбонильные группы в мягких условиях фенолирования не вступают во взаимодействие с фенолом, однако реагируют с ним в условиях фенолиза. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие и уточняющие отнесение ряда полос в ИК-спектрах лигнина.

Табл. 2, илл. 3, библ. 13 назв.

Реакция фенолирования лигнина служила предметом большого числа исследований, но лишь незначительная часть из них посвящена изучению механизма данной реакции. Однозначно установлено, что фенол вступает в реакцию преимущественно не фенольным гидроксилом, а в *o*- или *n*-положении бензольного кольца [1—3], причем в этой реакции более активным является *n*-положение [2]. Характер группировок лигнина, участвующих в конденсации с фенолом, неясен. Прямое доказательство получено только для участия α -ОН-группы фенилпропановой структурной единицы (ФПСЕ) лигнина [3]. Возможность участия других группировок лигнина в реакции с фенолом показана на соединениях, моделирующих структуру лигнина. Однако эти данные не подтверждены на лигнине.

Значительную информацию об участии в реакции с фенолом различных положений боковой пропановой цепочки структурной единицы лигнина можно получить, изучив ИК-спектры феноллигнинов, полученных в различных условиях. Кроме того, ИК-спектры феноллигнинов можно использовать для уточнения интерпретации отдельных полос ИК-спектров лигнина.

В качестве объектов исследования нами использованы продукты взаимодействия лигнина с фенолом различной степени фенолирования: 1) диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота и обрабатывавшийся разбавленным водным раствором фенола в присутствии серной кислоты при температуре 42° в течение 8 ч (ФЛДЛА); 2) эфиронерастворимый (ЭФНРФЛ) и 3) эфирорастворимый (ЭФРФЛ) феноллигнины, полученные фенолизом древесины; 4) для сравнения использован ИК-спектр нефенолированного диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота (ДЛА).

В табл. 1 приведена химическая характеристика полученных феноллигнинов.

Таблица 1

Химическая характеристика фенолигнинов

Препарат	Содержание, %					γ -ОН, % (по количеству CH_2O , отщепляемого 28%-ной H_2SO_4)****	Эквивалентный мол. вес (расчет)	Количество введенного фенола, г-моль/ФПСЕ (расчет)
	С	Н	OCH_3^*	$\text{OH}_{\text{общ}}^{**}$	$\text{OH}_{\text{фен}}^{***}$			
ФДЛА	63,93	6,05	13,81	...	4,44	0,64	201	0,2
ЭФНРФЛ	67,06	5,82	10,66	14,70	8,10	Нет	279	1,0
ЭФРФЛ	72,45	5,85	6,58	10,66	10,18	„	453	2,9

* Определено методом Цейзеля в модификации Филипповика и Стефанека.

** Ацетилирование в среде пиридина.

*** Высокочастотное титрование.

**** Определено с хромотроповой кислотой.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исследуемых препаратов. В ИК-спектрах фенолигнинов наблюдаются закономерные изменения, параллельные увеличению количества введенного в препарат фенола. Так, с увеличением степени фенолирования возрастает интенсивность полос при 833 и 760 см^{-1} , а в спектре ЭФНРФЛ и ЭФРФЛ появляется полоса 1172 см^{-1} .

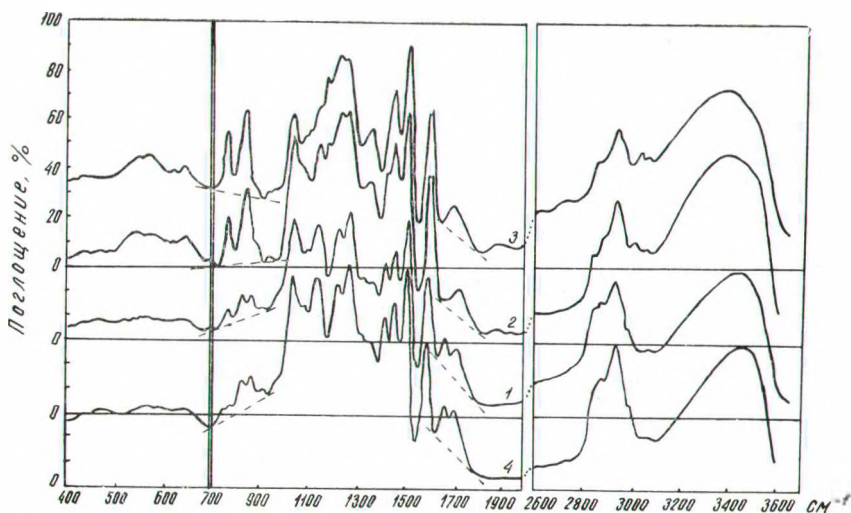


Рис. 1. ИК-спектры фенолигнинов:

1 — ФДЛА; 2 — ЭФНРФЛ; 3 — ЭФРФЛ; 4 — ДЛА.

Номера кривых соответствуют номерам препаратов, указанным в тексте.

Согласно литературным данным [4, 5], первые две полосы обусловлены соответственно деформационными колебаниями двух и четырех соседних атомов водорода бензольного кольца, а полоса 1172 см^{-1} колебаниями *n*-замещенного бензольного кольца. В лигнине содержание *n*-оксифенильных структур незначительно, поэтому в ИК-спектре исходных препаратов (ДЛА, MWL) полоса 760 см^{-1} едва обнаруживается, а 1172 см^{-1} вообще отсутствует. В процессе реакции фенолирования в лиг-

нин вводятся дополнительно фенольные ядра. Учитывая, что при этом фенол реагирует преимущественно *o*- и *p*-положением, рост интенсивности указанных полос по мере увеличения количества введенного в препараты фенола может служить экспериментальным доказательством правильности их отнесения в ИК-спектрах феноллигнинов. Последнее утверждение может быть доказано более строго. Как известно, оптическая плотность (D) полосы пропорциональна числу поглощающих групп, обуславливающих появление этой полосы в спектре. Число фенольных ядер, содержащихся в препарате фенолированного лигнина с массой m , очевидно, равно $c \frac{m}{\mu} N$, где μ — эквивалентный молекулярный вес препарата; N — число Авогадро; c — количество введенного фенола в г·молях на 1 ФПСЕ. Отсюда

$$D_1 \sim c_1 \frac{m_1}{\mu_1} N.$$

Написав аналогичные выражения для D_2 другого препарата, а затем взяв отношение D_1/D_2 , получим

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{c_1 m_1 / \mu_1 N}{c_2 m_2 / \mu_2 N}.$$

При равных навесках препаратов это выражение упрощается:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\mu_1 D_1}{\mu_2 D_2}. \quad (1)$$

Отсюда следует, что величина $\mu D = f(c)$ должна отвечать уравнению прямой.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Оптическая плотность полос рассчитывалась по методу базисной линии. Базисные линии показаны на рис. 1. Эквивалентный молекулярный вес, т. е. молекулярный вес условной структурной единицы, содержащей одну ОСН₃-группу, для ДЛА (208) и для ФЛДЛА (215,5) рассчитан с учетом содержащихся в них углеводов.

Таблица 2

Оптическая плотность некоторых полос феноллигнинов

Препарат	760 см ⁻¹		833 см ⁻¹		1660 см ⁻¹	1710 см ⁻¹
	D	μD	D	μD	D	D
ДЛА	0,006	1,25	0,071	14,8	0,094	0,107
ФЛДЛА	0,058	12,50	0,078	16,8	0,070	0,077
ЭФНРФЛ	0,158	44,00	0,283	78,9	0,010	0,057
ЭФРФЛ	0,205	93,00	0,301	136,0	0,000	0,077
ЭФРФЛ (восстановл.)	0,000	0,026

Графики зависимости μD от c для полос 760 см⁻¹ (кривая 1) и 833 см⁻¹ (кривая 2) приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, эти зависимости близки к прямолинейным. Некоторый разброс точек обусловлен погрешностями измерений, а также, очевидно, изменением соотношения количества фенола, вступившего в реакцию *p*- и *o*-положением.

По мере увеличения степени фенолирования возрастает также интенсивность полос 1367 и 1220 см⁻¹. Первая из них, согласно [6, 7], обусловлена симметричными деформационными колебаниями СН₃-групп, а

вторая — валентными колебаниями фенольных гидроксидов и эфирных связей [6, 8, 9]. Согласно [9], полоса при 1365 см^{-1} обусловлена колебаниями фенольных ОН. Рост интенсивности указанных полос в спектрах феноллигнинов с увеличением количества введенного фенола, естественно, нужно связывать с поглощением фенольных гидроксидов (см. табл. 1) и рассматривать обе полосы как сложные.

Поглощение при $1030, 1080, 2875$ и 2983 см^{-1} , согласно [7, 9, 10], обусловлено различными типами колебаний в метоксилах. В спектрах исследуемых препаратов интенсивность указанных полос уменьшается по мере увеличения количества введенного фенола. В этом же направлении уменьшается содержание метоксилов (см. табл. 1), что подтверждает правильность данного отнесения.

Довольно интенсивная полоса 1420 см^{-1} в спектрах лигнинов, согласно [8, 9], обусловлена деформационными колебаниями CH_3 в метоксилах. Однако эта полоса не проявляется в спектре ЭФРФЛ, в котором имеется около 7% метоксилов. Поэтому интерпретация данной полосы требует дальнейшего уточнения.

В спектрах ЭФРФЛ и ЭФНРФЛ исчезает полоса 1661 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп, сопряженных с гваяциловым ядром, а в спектре ФЛДЛА ее интенсивность несколько уменьшается (см. также табл. 2). Следовательно, в мягких условиях фенолирования ДЛА данные группы принимают участие в реакции с фенолом только отчасти, а в условиях получения ЭФНРФЛ и ЭФРФЛ их участие в реакции можно считать исчерпывающим, что согласуется с различной реакционной способностью α - и γ -карбонильной группы [11]. Это подтверждается УФ-спектрами (рис. 3). К-полоса в области $3100\text{--}3400 \text{ \AA}$, обусловленная поглощением карбонильной группы, сопряженной с ароматическим ядром, остается почти без изменения в спектре ФЛДЛА и исчезает в спектрах ЭФРФЛ и ЭФНРФЛ.

Полосу 1710 см^{-1} , согласно [6, 12, 13], можно отнести к колебаниям β -кетонных и карбоксильных групп. Уже в мягких условиях получения ФЛДЛА значительная часть групп, ответственных за эту полосу, прореагировала, причем приблизительно такое же количество участвует в реакции и при фенолизе древесины в течение 30 мин. Однако в препаратах еще присутствуют группы, не реагирующие с фенолом, но способные восстанавливаться боргидридом натрия. Если же увеличить продолжительность фенолиза до 9 ч, то и они почти полностью исчезают.

Полоса при 1140 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями С—О

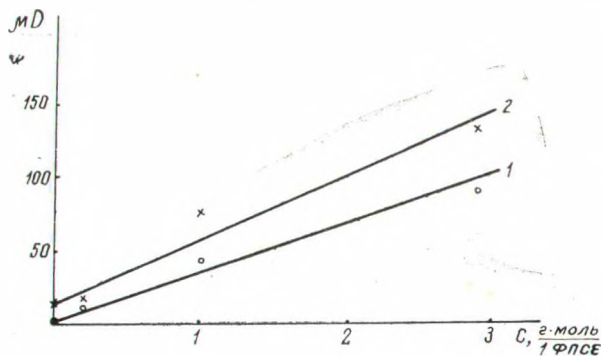


Рис. 2. Графики зависимости μD от c для полос:
1 — 760 см^{-1} ; 2 — 833 см^{-1} .

алифатических эфирных связей и спиртовых групп [8]. Значительное уменьшение ее интенсивности в спектре ЭФРФЛ подтверждает это отнесение и указывает на то, что спиртовые группы независимо от их расположения в боковой цепи реагируют с фенолом в условиях получения ЭФРФЛ. Этот вывод согласуется с данными химического анализа: в ЭФРФЛ почти все гидроксильные группы имеют фенольную природу

(см. табл. 1). Однако, несмотря на отсутствие спиртовых гидроксильных групп, полоса 1140 см^{-1} в спектре все же проявляется. Авторы работ [7, 9] считают, что она обусловлена маятниковыми колебаниями CH_3 -групп в метоксилах. Поэтому, согласно литературным и нашим экспериментальным данным, можно считать, что полоса 1140 см^{-1} сложная и обусловлена колебаниями спиртовых гидроксильных и метильных групп в метоксилах.

В спектре ЭФНРФЛ и ЭФРФЛ полоса при 1600 см^{-1} , обусловленная колебаниями бензольного ядра, становится шире и расщепляется на две. Этот эффект связан с наложением поглощения метоксилированных и незамещенных фенольных ядер.

В то же время в ИК-спектрах феноллигнинов появляется полоса 3020 см^{-1} , интенсивность которой растет с увеличением степени фенолирования. Она может быть отнесена к валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ фенольного кольца [4, 5].

Полоса 3436 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь. В ИК-спектрах феноллигнинов наблюдается закономерный сдвиг этой полосы от 3436 до 3384 см^{-1} , что соответствует увеличению прочности водородных связей приблизительно на $1,5\text{ ккал/моль}$. Увеличение прочности водородных связей в препаратах феноллигнинов не неожиданно. Оно обусловлено, с одной стороны, увеличением количества гидроксильных групп (в ЭФНРФЛ эта полоса наиболее интенсивна — ср. табл. 1), с другой стороны — изменением характера водородных связей (в ЭФРФЛ все гидроксильные группы имеют фенольную природу, а фенольные гидроксильные группы вследствие большей кислотности образуют более прочные водородные связи).

Слабую полосу при 1110 см^{-1} , появляющуюся в спектрах ЭФНРФЛ и ЭФРФЛ, предварительно можно отнести на счет плоских деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей фенольных ядер [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в интервале $400-3600\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в таблетках КВг по стандартной методике с постоянной навеской. Скорость записи $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

ЭФНРФЛ и ЭФРФЛ получены фенолизом еловой древесины при 82° в течение 30 мин . ЭФНРФЛ выделен высаживанием фенольного раствора феноллигнинов в абсолютный эфир и очищен многократным пересаживанием из ацетонового раствора в абсолютный эфир. ЭФРФЛ получен в результате отгонки эфира из собранных эфирных растворов и последующей отгонки с водяным паром избыточного фенола.

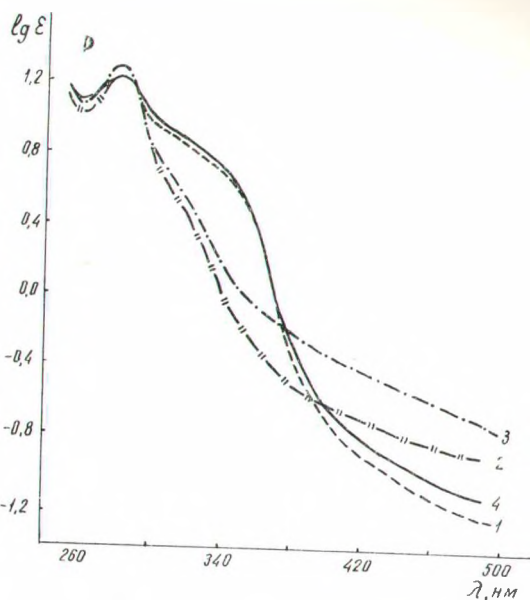


Рис. 3. УФ-спектры феноллигнинов:

1 — ФЛДЛА; 2 — ЭФНРФЛ; 3 — ЭФРФЛ; 4 — ДЛА.

Восстановление ЭФРФЛ произведено добавлением боргидрида натрия к водно-спиртово-диоксановому раствору препарата и выстаиванием смеси в течение 48 ч при комнатной температуре. Восстановленный препарат высажен добавлением уксусной кислоты к водному раствору реакционной смеси.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы ИК-спектры продуктов взаимодействия лигнина с фенолом с различной степенью фенолирования.
2. Показано: а) спиртовые гидроксилы лигнина независимо от их расположения в боковой цепи могут реагировать с фенолом; б) α -карбонильные группы в мягких условиях фенолирования не способны вступать в реакцию с фенолом, однако реагируют с ним в условиях фенолиза.
3. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие и уточняющие отнесение ряда полос в ИК-спектрах лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wacek A., Däubner-Rettenbacher H. — *Monatsh. Chem.*, **81**, 1950, 266; *Ishikawa H., Takaichi K.* — *J. Japan Forest. Soc.*, **38**, 1956, 20.
2. Nakajama K., Hachichama Y., Brauns F. E. — *J. Chem., Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **63**, 1960, 6, 1046.
3. Kraatz K., Zauner J., Claus P. — *Holzforschung*, **18**, 1964, 1/2, 47.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1957.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1960.
6. Hergert H. L. — *J. Org. Chem.*, **25**, 1960, 3, 405.
7. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. — *ЖФХ*, **39**, 1965, 7, 1768.
8. Durie R. A., Lurch B. M., Sternhell S. — *Austral. J. Chem.*, **13**, 1960, 1, 156.
9. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. — В кн.: *Химия древесины*, 1. Рига, 1968, стр. 45.
10. Сорокина Н. Ф. Канд. дисс. Рига, 1968.
11. Резников В. М. — В кн.: *Общая и прикладная химия*, 2. Минск, 1970, стр. 33, 52.
12. Marton J., Adler E., Persson K. — *Acta chem. scand.*, **15**, 1961, 384.
13. Резников В. М., Понуров Г. Д., Соловьев Л. С. — *ЖПХ*, **36**, 1963, 1557.