

Л. П. ГОЛЬМАН, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ПОГЛОЩЕНИЕ МЕТОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ИК-СПЕКТРАХ ЛИГНИНА

Метоксильные группы служат в качестве важнейшей структурной и аналитической характеристики как природных лигнинов, так и их изолированных препаратов. Достоверная интерпретация в ИК-спектрах лигнина полос поглощения, обусловленных различными типами колебаний, соотносимыми с этими группами, имеет большое значение. В связи с этим были исследованы ИК-спектры модельных соединений лигнина — производных гваяцилпропана — и определены частоты и относительные интенсивности полос поглощения этих групп. Кроме того, исследованы ИК-спектры препаратов лигнина, выделенных из различных растений и содержащих различное количество метоксильных групп на одну фенилпропановую структурную единицу. Полученные данные использованы для идентификации полос поглощения в ИК-спектрах лигнина.

Как известно, моделирование полимера низкомолекулярными соединениями не имеет абсолютного значения при отнесении полос поглощения в спектре полимера. Однако в отношении метоксильных групп лигнина этим положением можно пренебречь, так как метоксильные группы не участвуют в образовании полимерной цепи и, как указывает Эллотт [1], частоты нормальных колебаний таких групп почти не зависят от колебаний остальной части полимерной молекулы, т. е. являются достаточно характеристичными.

Интерпретации ИК-спектров лигнина посвящено довольно большое число работ [2—11], тем не менее до настоящего времени отсутствует достоверное отнесение даже основных спектральных полос. Это объясняется, очевидно, с одной стороны, сложностью спектров лигнина, а с другой — стремлением исследователей соотносить каждую полосу в спектрах лигнина с одним определенным типом колебаний функциональных групп. В зависимости от принятой тем или иным автором системы доказа-

тельств при отнесении полос получались разные результаты, часто противоречивые.

Поскольку лигнин — высокополимер, построенный из фенилпропановых структурных единиц, в деталях различающихся строением и характером связей между ними, следует предположить существование большого числа нормальных колебаний различных функциональных групп и связей, полосы поглощения которых должны перекрываться. Поэтому почти все полосы в спектрах лигнина необходимо рассматривать как сложные.

Кроме того, отнесение полос производилось, в основном, качественным сопоставлением спектров различных препаратов путем визуальной оценки изменений в спектрах, вызываемых теми или иными химическими превращениями лигнина. Между тем различия в интенсивности полос обусловлены не только изменением концентрации соответствующих функциональных групп, но и неидентичностью подготовки образцов для спектрографирования. Поэтому визуальные оценки при незначительных изменениях в спектрах очень неточны и служат нередко источником различного рода ошибочных суждений. Следовательно, чтобы получить более достоверные результаты, необходимо во всех случаях, где это возможно, пользоваться методами количественного и полуквантитативного анализов.

Учитывая все изложенное, в настоящей работе задача ограничена получением достаточно полной информации только о частотах поглощения метоксильных групп лигнина.

Спектры модельных соединений и препаратов лигнина были записаны нами на ИК-спектрофотометре UR-20 при щелевой программе 4. Скорость сканирования $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Образцы для

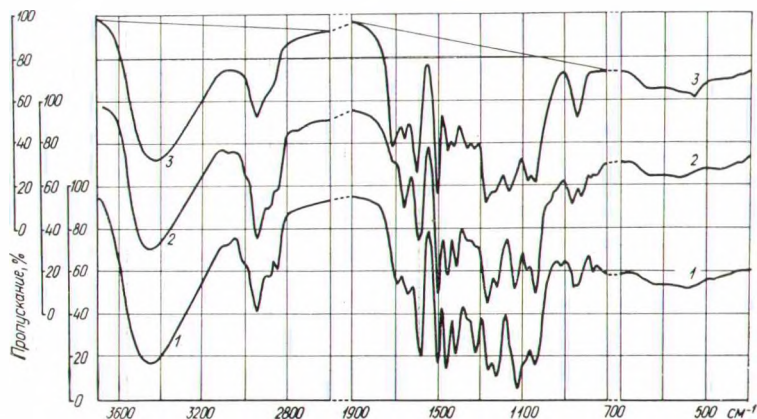


Рис. 1. ИК-спектры лигнина Бьеркмана тополя (1), ели (2), плауна (3).

Частоты (см^{-1}) и относительные интенсивности полос поглощения

Вещество	?	?	ν_{as} C—H	ν_s C—H
1	2	3	4	5
Ванилин	3007	2974	2941 (0,211)	2845 (0,165)
Ацетогваякон	3004	2969	2943 (0,187)	2843 (0,143)
Этилгваяцилкарбинол	2997	2975	2938 (0,647)	2843 (0,244)
Гваяцилэтилкетон	2988	—	2939 (0,436)	2845 (0,135)
1-(4-Окси-3-метоксифенил)- пропанол-3	3005	2976	2943 (0,408)	2850 (0,243)
Ванилиновая кислота	2990	—	2956 (0,419)	2860 (0,217)
Феруловая кислота	—	2972	2945 (0,191)	2847 (0,152)
Гидроферуловая кислота	—	2975	2943 (0,340)	2852 (0,191)
Изоэвгенол	—	2963	2937 (0,293)	2845 (0,131)
3,5-Диметокси-4-оксипропенилбензол	3002	2960	2935 (0,655)	2851 (0,447)
Этилсирингилкарбинол	2995	2963	2937 (0,682)	2841 (0,376)
Сиреневый альдегид	—	2970	2940 (0,375)	2841 (0,315)
Сиреневая кислота	—	2975	2944 (0,636)	2845 (0,375)
2,4-Диметоксикоричный альдегид	2980	2955	2930 (0,400)	2848 (0,487)
2,4-Диметоксикоричный спирт	3005	2960	2943 (0,543)	2867 (0,406)
Этилвератрилкарбинол	3000	2964	2935 (0,524)	2840 (0,460)
			2935 (0,524)	2838 (0,269)

* Величины относительных интенсивностей полос поглощения указаны

метоксильных групп модельных соединений лигнина*

Таблица 1

δ_{as} C—H	δ_s C—H	ν_{as} C—O—C	?	δ (маятн.) CH ₃	ν_s C—O—C
6	7	8	9	10	11
1468 (0,605)	1375 (0,447)	1268 (1,225)	1175	1125 (0,848)	1033 (0,691)
1462 (0,363)	1360 (0,623)	1290 (1,871)	1192	1118 (0,908)	1030 (0,662)
1460 (0,280)	1355 (0,150)	1258 (1,129)	1192	1133 (0,809)	1038 (0,877)
		1285 (1,172)			
1457 (0,706)	1350 (0,410)	1265 (1,662)	1168	1130 (0,760)	1030 (0,763)
1460 (0,504)	1366 (0,324)	1258 (1,125)	1187	1127 (0,644)	1032 (0,621)
1470 (0,438)	1385 (0,748)	1280 (1,470)	1187	1115 (1,023)	1033 (1,177)
1462 (0,389)	1378 (0,265)	1275 (1,180)	1185	1116 (0,346)	1038 (0,417)
1460 (0,392)	1366 (0,260)	1258 (1,014)	1180	1127 (0,573)	1034 (0,492)
1460 (0,364)	1370 (0,194)	1268 (0,845)	1335	1124 (0,360)	1037 (0,403)
1460 (0,696)	1362 (0,347)	1240 (0,630)	1152	1118 (1,180)	1045 (0,142)
		1283 (0,391)			
1420 (0,630)	1315 (0,670)	1245 (0,750)	1152	1116 (1,870)	1025 (0,360)
		1275 (0,080)			
1462 (1,022)	1340 (1,540)	1255 (1,140)	1187	1110 (1,450)	1040 (0,700)
		1280 (0,403)			
1460 (1,620)	1340 (1,420)	1248 (1,943)	1180	1120 (2,832)	1045 (0,268)
	1382 (1,680)	1280 (0,875)			
1435 (0,910)	1330 (1,181)	1263 (2,410)	1169	1118 (1,833)	1028 (1,900)
1468 (1,060)		1275 (2,410)			
1462 (0,914)	1325 (0,226)	1265 (0,782)	1160	1126 (0,696)	1042 (1,163)
		1290 (1,060)			
1415 (0,325)	1360 (0,030)	1234 (0,824)	1185	1140 (0,809)	1032 (0,902)
1460 (0,584)		1263 (1,181)			

в скобках.

1	2	3	4	5
Вератровый альдегид	3000	2974	2948 (0,226)	2846 (0,270)
Метилвератрилкарбинол	—	2970	2910 2935 (0,398)	2837 (0,308)
Ацетат ацетогваякона	—	2965	2918 2940 (0,333)	2836 (0,257)
β -Гваяциловый эфир ацетата ацетогваякона	2985	—	2910 2943 (0,190)	2846 (0,136)
Дегидродиизоэвгенол	—	—	2930 (0,430)	2850 (0,272)
1-(3-Метокси-4-ацетоксифенил)-пропанон-1	2980	—	2938 (0,240)	2848 (0,069)

спектрографирования как лигнина, так и модельных соединений готовились путем прессования таблеток совместно с КВг по стандартной методике. Жидкие соединения спектрографировались в виде пленок (капля жидкости, раздавленная между окошками КВг).

Анализ спектров модельных соединений позволил с достаточной степенью достоверности определить частоты полос поглощения (табл. 1) метоксильных групп. В качестве линии внутреннего стандарта использована полоса при 1510 см^{-1} , обусловленная скелетными колебаниями бензольного кольца. Оптическая плотность полос поглощения определялась с применением метода базисной линии (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах всех соединений, содержащих гваяциловое ядро, имеется довольно интенсивная полоса в интервале $1030\text{—}1040\text{ см}^{-1}$, которая должна быть соотнесена с симметричными валентными колебаниями C—O—C -связей в метоксилах [12]. В спектрах соединений с сирингиловыми ядрами эта полоса расположена в области $1035\text{—}1045\text{ см}^{-1}$ и характеризуется слабой

Окончание таблицы 1

6	7	8	9	10	11
1420 (0,717)	1345 (0,120)	1243 (1,031)	1178	1139 (1,280)	1024 (1,030)
1467 (0,693)		1272 (1,445)			1038 (0,488)
1415 (0,407)	1363 (0,097)	1235 (0,870)	1185	1139 (0,893)	1032 (1,024)
1460 (0,608)		1263 (1,171)			
1462 (0,707)	1355 (1,220)	1265 (1,150)	1175	1115 (1,482)	1040 (1,270)
1460 (0,437)	1366 (0,217)	1264 (0,950)	1158 1192	1125 (0,890)	1031 (0,612)
		1274 (0,950)		1132 (0,890)	
1462 (0,806)	1335 (0,970)	1275 (1,462)	1167 1195	1128 (1,411)	1035 (0,981)
				1146 (1,643)	1018 (0,708)
1462 (0,460)	1350 (0,403)	1280 (1,304)	1163 1195	1134 (1,650)	1030 (0,781)

интенсивностью, которую следует объяснить тем, что колебания в обеих метоксильных группах совершаются в одной и той же фазе, в результате чего дипольный момент молекулы изменяется незначительно. Для гваяциловых ядер очень интенсивная полоса валентных асимметричных колебаний С—О—С-связей в метоксилах наблюдается в интервале 1255—1275 см^{-1} . В спектрах соединений, содержащих синрингильные ядра, в этой области имеется две полосы — около 1245 и 1280 см^{-1} , которые, вероятно, обусловлены синфазными и антифазными асимметричными валентными колебаниями С—О—С-связей в метоксилах. Как видно из табл. 1, интенсивность полосы при 1245 см^{-1} значительно выше, чем интенсивность полосы при 1280 см^{-1} .

Полоса при 2840 см^{-1} соотносится с симметричными валентными колебаниями С—Н-связей в метоксилах. В литературе [12] указывается, что поглощение метоксильных групп в области 2900—3000 см^{-1} характеризуется наличием трех полос с нехарактеристическим положением: 3000, 2950 и 2915 см^{-1} (проявляются в виде триплета). В спектрах исследуемых соединений эти полосы расположены в следующих интервалах: 2910—2945, 2935—2975 и 2970—3010 см^{-1} . Полоса, наблюдаемая в интервале 2910—2945 см^{-1} , может быть отнесена за счет асимметричных валентных колебаний С—Н-связей в метоксильных группах.

Интенсивность этой полосы для всех исследованных соединений больше, чем интенсивность полосы при 2840 см^{-1} .

Полосы асимметричных и симметричных деформационных колебаний С—Н-связей метоксильных групп наблюдаются в областях $1415\text{—}1470$ и $1330\text{—}1380\text{ см}^{-1}$ соответственно. Однако для подавляющего большинства соединений с гваяциловыми ядрами первая полоса находится в очень узком интервале $1460\text{—}1470\text{ см}^{-1}$.

Кроме того, в спектрах исследуемых соединений обнаруживаются две полосы поглощения метоксильных групп — в интервалах $1115\text{—}1140$ и $1150\text{—}1190\text{ см}^{-1}$. Согласно данным [11, 12], полоса около 1130 см^{-1} обусловлена маятниковыми колебаниями метильной группы. Интенсивность данной полосы зависит от структуры соединения.

Соотнесение рассмотренных полос поглощения с колебаниями метоксильных групп подтверждается тем, что в спектрах соединений, содержащих две метоксильные группы, относительная интенсивность данных полос выше, чем в спектрах соединений с одной метоксильной группой. Наиболее отчетливо это проявляется при сопоставлении спектров соединений, содержащих гваяциловые и сиригилловые ядра: изовэгнола и 3,5-диметокси-4-оксипропенилбензола, этилгваяцилкарбинола и этилсиригилкарбинола, ванилина и сиреневого альдегида, ванилиновой и сиреневой кислот. Относительная интенсивность полос поглощения метоксильных групп в спектрах соединений гваяцилового ряда примерно в 2 раза меньше, чем в спектрах соединений ряда сиригила (см. табл. 1). Исключение составляют полоса при 1265 см^{-1} , которая в спектрах соединений с сиригилловыми ядрами расщепляется на две, и полоса при 1030 см^{-1} , слабая интенсивность которой обсуждалась выше.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными об изменениях в спектрах лигнинов, содержащих различное количество метоксильных групп. На рис. 1 приведены спектры препаратов лигнина Бьёркмана тополя, ели и плауна¹, которые содержат метоксильных на 1 фенилпропановую структурную единицу 1,35, 0,96 и 0,73 соответственно. Из сравнения спектров следует, что полосы при 1135 , 1460 и 2840 см^{-1} более интенсивны в спектре лигнина тополя и имеют наименьшую интенсивность в спектре лигнина плауна. В табл. 2 приведены величины относительной интенсивности данных полос, рассчитанные так же, как и для модельных соединений, а на рис. 2 показана их зависимость от содержания метоксильных групп. Базисные линии проводились по методу, предложенному В. Б. Карклинем и П. П. Эриньшем [13] (см. рис. 1). Как видно из рис. 2, для полос поглощения 1460 и

¹ Препарат лигнина Бьёркмана плауна получен М. Ф. Михасевой, а лигнин тополя — Я. Г. Милешкевич.

Таблица 2

Относительная интенсивность полос поглощения при 1135, 1460 и 2840 см^{-1} в ИК-спектрах лигнина

Лигнины	2840 см^{-1}	1460 см^{-1}	1135 см^{-1}
MWL тополя	0,259	1,071	1,977
MWL ели	0,201	0,704	0,908
MWL плауна	0,165	0,521	0,884

2840 см^{-1} имеет место прямо пропорциональная зависимость, подтверждающая их соотношение с колебаниями метоксильных групп. Для полосы 1135 см^{-1} такой зависимости не наблюдается. Это обусловлено тем, что вблизи данной частоты проявляются полосы поглощения плоских деформационных колебаний С—Н-связей бензольного кольца с различной степенью замещения. При изменении числа метоксильных групп изменяется степень замещения, а следовательно, и интенсивность соответствующих полос, которые изменяют свой вклад в поглощение при 1135 см^{-1} .

Если сравнить интенсивность полосы поглощения метоксильных групп при 1265 см^{-1} с интенсивностью полосы 1220 см^{-1} , обычно приписываемой валентным колебаниям фенольных гидроксидов, то в спектрах лигнина Бьеркмана ели и плауна она более интенсивна, а в спектре лигнина тополя имеет место обратное соотношение, причем полоса 1220 см^{-1} сдвигается к 1230 см^{-1} . Эта особенность полос поглощения 1220 и 1265 см^{-1} была замечена Кавамура и Хигуши, которые предложили ее использовать для идентификации лигнинов лиственных и хвойных пород [14]. Указанное изменение интенсивности полос и сдвиг полосы 1220 см^{-1} могут быть объяснены следующим образом. Лигнин лиственной древесины содержит значительное количество синрингиловых структурных единиц, которые отсутствуют в лигнине хвойных пород. Как указывалось выше, полоса валентных асимметричных колебаний С—О—С в метоксилах синрингиловых ядер расщепляется на две с частотами при 1240 и 1275 см^{-1} , причем первая из них более интенсивна. В результате

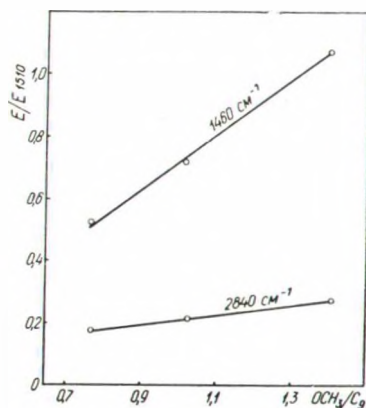


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения 1460 и 2840 см^{-1} от содержания $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$.

наложения полосы 1240 см^{-1} на полосу 1220 см^{-1} получается сложная полоса при 1230 см^{-1} более высокой интенсивности. Полоса при 1275 см^{-1} в спектрах соединений с сирингиловыми ядрами менее интенсивна, чем в спектрах соединений с гваяцоловыми ядрами, поэтому интенсивность полосы при 1265 см^{-1} немного уменьшается.

Несколько меньшая интенсивность полосы при 1030 см^{-1} в спектрах лигнина Бьёркмана тополя и плауна, по сравнению с лигнином ели, обусловлена синфазными колебаниями C—O—C -связей сирингиловых ядер в первом и меньшим числом метоксильных групп во втором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи спектроскопии. М., 1963, 292.
2. Hergert H. L., Kurth E. F. — J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, 7, 1622.
3. Hergert H. L. — J. Org. Chem., **25**, 1960, 3, 405.
4. Michell A. I. — Austral J. Chem., **19**, 1966, 12, 2285.
5. Sarkanen K. V., Chang Hou-Min, Ericsson B. — Tappi, **50**, 1967, 11, 572.
6. Скурихин И. М. — Химия природн. соед., 1967, 3, 208.
7. Резников В. М., Понуров Г. Д., Соловьев Л. С. — Ж. прикл. химии, **36**, 1963, 1557.
8. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, 103.
9. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной ж., 1968, 4, 167.
10. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной ж., 1968, 1, 131.
11. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. — Ж. физ. химии, **39**, 1965, 7, 1768.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965, 42.
13. Карклинь В. Б., Эриньш П. П. — В кн.: Химия древесины, 7. Рига, 1971, 83.
14. Кавамура И., Хигуши Т. — В кн.: Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. М., 1969, 196.