

Инфракрасные спектры некоторых препаратов лигнина

Инфракрасные спектры лигнина изучались многими исследователями [1, 2, 3, 4]. Применение этими исследователями методики снятия нерастворимых препаратов лигнина в виде суспензии в вазелиновом масле не давало надежных результатов в области $3\,600\text{--}2\,700\text{ см}^{-1}$. Применяемая нами методика получения ИК-спектров лигнина, запрессованного в КВч [5], дает возможность получить качественные и воспроизводимые ИК-спектры. Нами записаны ИК-спектры восьми препаратов лигнина: диоксаи-лигнина, серноокислотного лигнина, периодатного лигнина, щелочного сульфатного лигнина, гидролизного лигнина, освобожденного от полисахаридов, гидролизного лигнина, активированного щелочью, и лигнинокислот, полученных по Чудакову [6] (рис. 1). Положение полос поглощения дано в таблице 1.

Как видно из рисунка, в спектрах лигнина проявляются характерные свойства аморфных высокополимерных веществ, диффузность спектров и небольшое число полос поглощения. Эти полосы определяются в основном колебаниями функциональных групп молекулы лигнина и подчиняются эмпирическим правилам, приведенным в литературе в отношении характеристических частот химических групп.

Спектры (рис. 1, кривые 5, 6, 7, 8) препаратов лигнина, полученного в жестких условиях, имеют более диффузный характер, чем спектры препаратов лигнина, отмеченные сравнительно мягкими условиями выделения (кривые 1, 2, 3). Это может быть объяснено тем, что под воздействием высоких температур происходит конденсация молекул лигнина с образованием более жесткого скелета, в котором колебания соседних атомных групп резонируют и межмолекулярные взаимодействия проявляются сильнее.

Ароматический характер исследованных препаратов лигнина подтверждается устойчивыми полосами при $1\,600\text{--}$

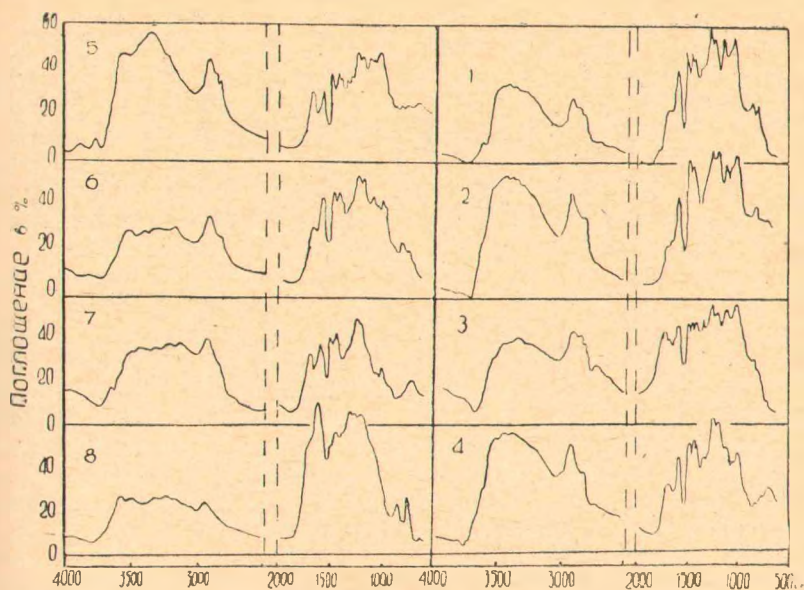


Рис. 1.

1500 см, которые характеризуют колебания бензольных ядер. Самую интенсивную полосу с частотой 1273—1260 см можно приписать колебанию С-О ароматической метоксильной группы [4]. Относительное уменьшение интенсивности этой полосы по сравнению с интенсивностью ее в спектре диоксапигнина может характеризовать явление деметилирования в процессе химической обработки лигнина.

В спектрах лигнинов (кривые 1, 2, 3) полосу частот 1470—1465 см можно отнести к деформационным метиленовым колебаниям групп в алифатических цепях или ненапряженных циклах. В спектрах лигнинов (кривые 4, 5, 6, 7, 8) отчетливо проявляется полоса 1461 см⁻¹ деформационных колебаний метильных групп.

Перекрытие частот, характерных для метиленовых групп, может свидетельствовать об участии этих групп в процессах поликонденсации и циклизации, что снижает их общее содержание в макромолекуле лигнина.

Полосы в области 1438—1407 см⁻¹ могут характеризовать деформационные колебания С-Н групп по соседству с СО карбонильными группами, как это было убедительно показано при исследованиях кетостероидов [7].

Полосы в области 1731—1636 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям СО карбонильных групп. Характер этих групп требует уточнения.

Т а б л и ц а 1

	Диоксан- лигнин (см ⁻¹)	Сернокислотный лигнин (см ⁻¹)	Периодатный лигнин (см ⁻¹)	Щелочный суль- фатный лигнин (см ⁻¹)	Гидролизный лигнин (см ⁻¹)	Гидролизный лигнин без полисахаридов (см ⁻¹)	Гидролизный лигнин актив- рованный щельзью (см ⁻¹)	Лигноислоты, полученные по Чудакову (см ⁻¹)
	3610	—	—	3612	3594	—	3655	3603
	—	—	—	—	—	—	3594	—
	—	—	3543	—	—	3513	—	3509
— OH	3442	3447	—	3457	—	3422	3447	3465
	3416	3405	—	3405	—	—	—	—
	—	3357	—	—	3371	—	3336	—
	—	—	—	—	3283	3284	—	3281
	—	3200	—	—	—	—	3249	—
	—	—	—	—	—	—	3146	—
СН	—	—	—	2962	—	—	—	2963
валент.	2935	2918	2932	2934	2932	2932	2932	—
в СН ₂ ,	2870	2885	2871	—	2885	—	2863	—
СН ₃	2844	2824	2854	2839	2830	2854	—	—
С=О	1731	—	1729	—	—	—	—	—
	—	1717	—	—	—	—	—	1714
	1675	1679	1699	—	—	1636	—	—
	—	—	—	1690	1690	—	1690	—
	—	—	—	—	—	—	—	1618
	1607	1603	1600	1600	1600	—	1600	—
СН	1520	1501	1497	1501	1507	1499	1497	1499
алифат.	1473	1470	1468	—	—	—	—	—
СН	—	—	—	1461	1461	1461	1461	1453
СН соед.	—	—	—	—	—	—	—	1407
СО	1427	1438	1432	1438	1438	—	—	1376
СН	—	—	1364	1375	1369	—	1369	—
	—	—	—	—	1337	—	1337	—
СО аром.	1280	1268	1273	1271	1271	1273	1271	1295
метаксил	1237	1231	1227	2223	1223	1233	1223	1223
	1145	1138	1189	1146	1146	1154	—	—
	1090	1078	—	1071	1116	1096	1066	—
	924	944	—	—	918	—	—	—
	—	860	874	—	—	866	—	867
	825	814	839	838	824	811	846	—
	—	—	753	—	732	—	753	785
	—	—	—	696	—	—	—	654

Полоса 1690 см^{-1} содержится только в спектрах технических лигнинов (щелочной лигнин, гидролизный лигнин, гидролизный лигнин, активированный щелочью). Это дает основание полагать, что она, по-видимому, принадлежит к экстрактивным веществам, содержащимся в исходной древесине.

Область $1250\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ затруднена для идентификации, здесь накладываются колебания скелета СО спиртовых групп, ацетальных и эфирных связей. Большая интенсивность поглощения в этой области у диоксан-лигнина, гидролизного лигнина, серно-кислотного лигнина и периодатного объясняется значительным содержанием неизмененных полисахаридов в этих препаратах. Это подтверждается наличием в их спектрах высокоинтенсивных полос, характеризующих водородную связь (область $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$). При удалении полисахаридов из гидролизного лигнина интенсивность поглощения в области водородных связей меньше, у активированного гидролизного лигнина и лигнокислот по Чудакову (поглощение $1250\text{—}1000\text{ см}^{-1}$) почти исчезает. Это свидетельствует об изменениях структуры лигниновой молекулы, имеющих место в жестких условиях получения этих препаратов лигнина.

Полосы в области $3000\text{—}2700\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям СН групп, однако интерпретация их требует осторожности.

Препараты лигнина снимались в твердом состоянии, запрессованными в КВч. Спектры записаны на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14.

Выводы

1. Сняты ИК-спектры восьми препаратов лигнина: диоксан-лигнина; сернокислотного лигнина; периодатного лигнина; щелочного сульфатного лигнина; гидролизного лигнина; гидролизного лигнина, освобожденного от полисахаридов; гидролизного лигнина, активированного щелочью, и лигнокислот по Чудакову.

2. Определено положение полос поглощения в области $3000\text{—}2700\text{ см}^{-1}$ и $1470\text{—}1370\text{ см}^{-1}$ и дана их интерпретация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sones E. S. Mappi, 32, 1949.
2. Treudeuberg K., Sieberg W., Heimerger W., Kraft R., Ber. 83, 1950.
3. Kudzin S. F., Nord F. F., S. Am. Chem Soc. 73, 1959.
4. Hergert H. I., S. org Shem 1960, № 3.
5. Резников В. М., Пилипчук Ю. С., Соловьев Л. С. Материалы первой научной конференции комплексной проблемной лаборатории. Красноярск, СТИ, 1961.
6. Чудаков М. И., Сухановский С. И., Акимова М. П. ЖПХ 1959, № 3.