

В. М. РЕЗНИКОВ, Н. Ф. СОРОКИНА

## УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЛИГНИНА СФАГНОВОГО МХА

*Ультрафиолетовые спектры.* Ультрафиолетовая спектроскопия неоднократно использовалась при исследованиях структуры лигнина, так как лигнин обладает характерными полосами поглощения в ультрафиолетовом свете. Впервые это обнаружили Герцог и Хильмер [1—3]. Несколько позже Хеглунд и Клингштедт [4], а затем Штамм, Семб и Гарис [5] показали, что различные препараты лигнина имеют одну полосу поглощения: для хвойных пород при  $\lambda_{max} = 280—286$   $m\mu$ , для лиственных 274—276  $m\mu$ . Было установлено, что эта полоса обладает ароматической природой и обусловлена наличием в молекуле лигнина частично или полностью этерифицированных остатков пирокатехина и пирогаллола.

Ланге [6—7] с помощью УФ-спектров доказал ароматическую природу лигнина, находящегося непосредственно в растительной ткани, и определил его распределение в клеточной стенке растений.

Обширные исследования УФ-спектров лигнина выполнила Аулин-Эрдтман [8—9], которая впервые отметила, что спектр лигнина имеет не одну, а три полосы: этиленовую *E*-полосу в области 220—230  $m\mu$ , *B*-полосу с  $\lambda_{max} = 270—280$   $m\mu$  и *K*-полосу в области 310—330  $m\mu$ . Используя дифференциальную спектрометрию, Аулин-Эрдтман разработала метод определения в лигнине фенольных групп.

Болькер и Сомерфилл [10] получили УФ-абсорбционные спектры нескольких изолированных препаратов лигнина в твердом виде, запрессованных в KCl, и показали, что и в этих условиях все препараты лигнина дают сильный абсорбционный максимум при 210  $m\mu$  и хорошо известную более слабую полосу при 280  $m\mu$ . Авторы применили УФ-спектры для количественного определения лигнина в целлюлозе.

Нами УФ-спектры получены на спектрофотометре СФ-4. Для спектрографирования использовались 0,03%-ные растворы лигнина в водном диоксане. Коэффициент молярного поглощения рассчитывался на фенилпропановую структурную единицу 166,0, найденную расчетом из данных химического анализа для MWL мха\* [11].

На рис. 1 представлены кривые УФ-поглощения трех препаратов лигнина сфагнового мха в диоксановом растворе. На этом же рисунке приведен для сравнения УФ-спектр лигнина Бьеркмана ели.

В спектре MWL мха (кривая 1) имеются четко выраженные две полосы поглощения, характерные для лигнина: полоса *E* с  $\lambda_{max} = 230$   $m\mu$  и полоса *B* с  $\lambda_{max} = 274$   $m\mu$ . Это фенольная полоса, типичная для алкилфенолов. Ее гипсохромное смещение на 6  $m\mu$  по сравнению с УФ-спектром лигнина ели говорит о том, что основным ароматическим ядром лигнина сфагнового мха является не гваяцильное, а *n*-оксифенильное.

\* Препарат MWL выделен методом виброразмола мха в толуоле с последующей экстракцией лигнина водным диоксаном [11].

Этот вывод согласуется с низким содержанием метоксильных групп и данными щелочного нитробензольного окисления. Действительно, содержание  $\text{OCH}_3$ -групп на  $\text{C}_9$ -единицу составляет всего 0,13.

В спектре ДЛА\*\* (кривая 2) четко выражена только полоса В, у диоксанлигнина (кривая 3) также имеется только один максимум при  $\lambda = 274 \text{ м}\mu$ .

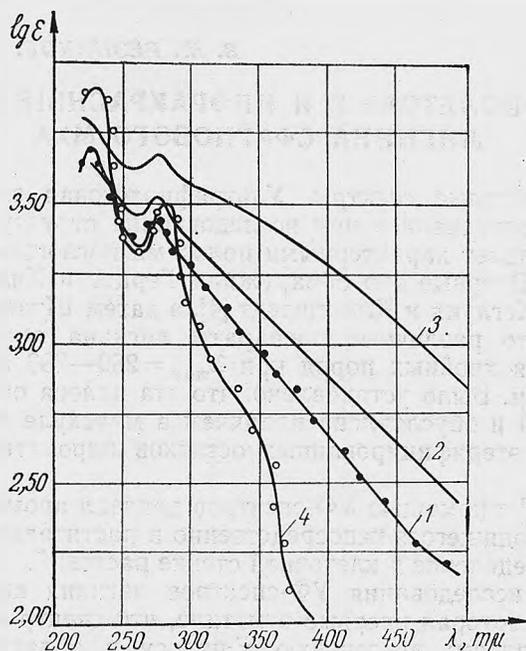


Рис. 1. Кривые УФ-поглощения 3 препаратов лигнинового мха (1—3) УФ-спектр (4) лигнина Бьеркмана ели

Во всех спектрах препаратов лигнина сфагнового мха отсутствует К-полоса при  $\lambda = 310\text{—}330 \text{ м}\mu$ , которая у лигнина хвойных обусловлена наличием в молекуле лигнина группировок конферилового альдегида и гваяцилкетона.

Молярный коэффициент экстинкции  $\lg \epsilon = 3,46$  для MWL мха,  $3,51$  — для ДЛА и  $3,65$  — для диоксанлигнина близок по величине к коэффициенту экстинкции MWL ели ( $\lg \epsilon = 3,50$ ). Это свидетельствует о присутствии ароматических ядер в каждой структурной единице лигнина сфагнового мха.

Важно отметить, что чем жестче условия выделения препаратов лигнина мха, тем интенсивнее поглощение в длинноволновой области спектра. Длинноволновые ветви кривых поднимаются все выше в ряду от MWL к диоксанлигнину. Кривые на рис. 2 иллюстрируют увеличение интенсивности поглощения препарата MWL мха (кривая 2) по сравнению с интенсивностью поглощения MWL ели (кривая 1), принятой за единицу, и препаратов диоксанлигнина (кривая 3, 4) по сравнению с MWL мха.

Сравнение интенсивности поглощения MWL сфагнового мха и MWL ели показывает, что поглощение первого начинает резко возра-

\* Препарат ДЛА выделен кратковременным нагреванием муки сфагнового мха с подкисленным водным диоксаном [12].

стать от 360  $m\mu$ , причем максимальное возрастание интенсивности достигается при 480  $m\mu$  и превышает интенсивность поглощения MWL ели в 20,3 раза.

Такое большое различие в интенсивности поглощения в длинноволновой области двух препаратов MWL говорит о том, что, несмотря на принятые предосторожности, MWL мха в процессе выделения подвергся существенным изменениям, приведшим к образованию структур, поглощающих в видимой области спектра.

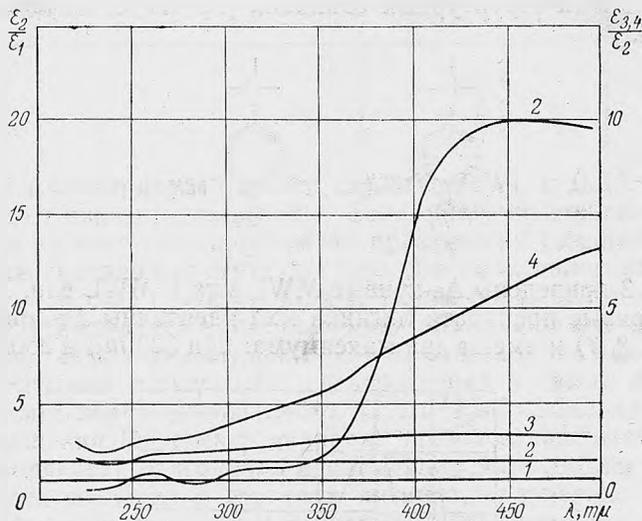


Рис. 2. Увеличение интенсивности поглощения препарата MWL мха (2) по сравнению с интенсивностью поглощения MWL ели (1) и препаратов диоксанлигнина (3, 4)

Сопоставление поглощения ДЛА и диоксанлигнина с MWL мха показывает, что максимально возрастает интенсивность у ДЛА при 420  $m\mu$  и превышает интенсивность поглощения MWL в 1,5—1,8 раза, а у диоксанлигнина при 500  $m\mu$  — в 6,5 раза.

Анализ изменения интенсивности поглощения препаратов свидетельствует о том, что препарат ДЛА по сравнению с препаратом MWL изменен незначительно. С учетом их близкого функционального состава и выхода ароматических альдегидов и кислот при нитробензольном окислении [12] ДЛА может быть рекомендован в качестве модели при исследовании строения протолигнина сфагнового мха.

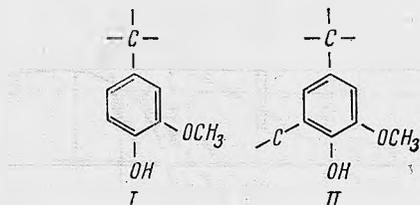
Диоксанлигнин, как и следовало ожидать, в процессе выделения подвергся значительно большим структурным преобразованиям.

**$\Delta\epsilon$ -дифференциальные спектры.** Лемон [13] впервые показал, что интенсивность ультрафиолетового поглощения фенольных соединений, особенно *n*-оксикетонов и альдегидов, становится больше в щелочной среде и происходит сдвиг максимума к более длинным волнам.

Аулин-Эрдтман [8] это наблюдение положила в основу разработанного ею метода исследования лигнина с помощью дифференциальной ультрафиолетовой спектроскопии. Она показала, что в щелочном растворе все три полосы лигнина *E*, *B* и *K* смещаются bathochромно и занимают положения с максимумами 255  $m\mu$ , 300  $m\mu$  и 350  $m\mu$  соответственно. Одновременно возрастает и интенсивность полос.

С помощью  $\Delta\epsilon$ -кривых лигнина представляется возможным обнаружить структурные элементы со свободным фенольным гидроксилом в присутствии других хромофорных группировок, поглощение которых накладывается на поглощение фенольных группировок при снятии спектров в нейтральных растворителях.

Сопоставляя  $\Delta\epsilon$ -кривые лигнина с  $\Delta\epsilon$ -кривыми модельных соединений, можно определить содержание фенольных гидроксильных групп в лигнине и оценить соотношение в полимолекуле различных структурных элементов. В частности, можно получить сведения о структурах типа I и II [8], карбонилсодержащих структурных единицах [14—17] и дифенильных группировках [8]:



На рис. 3 приведены  $\Delta\epsilon$ -кривые MWL мха и MWL ели. Хорошо видно, что  $\Delta\epsilon$ -кривые препарата лигнина мха идентичны  $\Delta\epsilon$ -кривой лигнина ели (кривая 2, 3) и имеют два максимума: при 300  $m\mu$  и 350  $m\mu$ . Первый

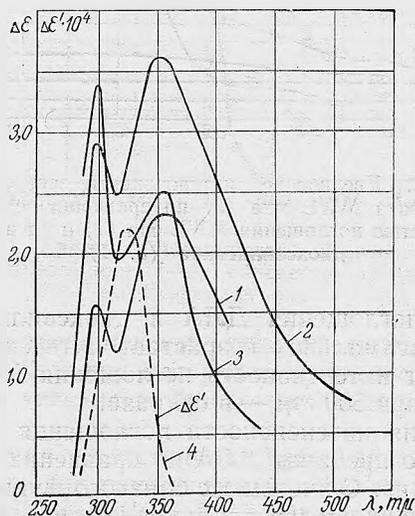


Рис. 3.  $\Delta\epsilon$ -кривые MWL мха (1, 4) и ели (2, 3).

максимум — это смещенная *B*-полоса гваяцилового ядра, второй — смещенная *K*-полоса, характерная для гваяцилового ядра, сопряженного с карбонилем в  $\alpha$ -положении [8—9]. *K*-полоса *n*-оксифенильной группировки, сопряженной с карбонилем, должна быть смещена в ультрафиолет и в  $\Delta\epsilon$ -спектре MWL мха отсутствует. Для подтверждения этого положения на рис. 3 пунктиром показана полоса соответствующей модели *n*-оксифенилпропанона-1, имеющая максимум при 325  $m\mu$ . Таким образом, из  $\Delta\epsilon$ -спектра отчетливо видно, что свободные фенольные гидроксильные группы входят в состав не *n*-оксифенильных, а гваяциловых ядер.

Из сравнения кривых 1 и 2, снятых соответственно в буферном растворе  $pH=12$  и в 0,1 *n.* едком натре, видно, что в буферном растворе не все фенольные группировки ионизированы.

По данным Аулин-Эрдтман [8] и Микава [14], при  $pH=12$  ионизируют только группировки типа I, а в 0,1 н. щелочи ионизация протекает полностью, охватывая как группировки типа I, так и типа II.

По Δε-кривым может быть произведен подсчет содержания в лигнине структур I и II (табл. 1).

Таблица 1

Содержание в препаратах лигнина сфагнового мха структур типа I и II в расчете на 100 феноилпропановых структурных единиц

Препарат лигнина	Структура типа	
	I	II
MWL	7,4	6,6
ДЛА	7,8	6,2
Диоксанлигнин	5,0	9,1

Табл. 1 иллюстрирует близкое сходство MWL и ДЛА и существенное отличие от них диоксанлигнина. Если общее содержание фенольных гидроксильных групп во всех трех препаратах практически одинаково, то содержание конденсированных структур типа II в диоксанлигнине возросло в полтора раза за счет структур типа I. Таким образом, отчетливо видно, что в процессе выделения диоксанлигнина сфагнового мха произошла его конденсация с образованием новых C—C-связей в 5-м положении.

**Инфракрасные спектры.** ИК-спектроскопия в химии лигнина занимает все более значительное место. Благодаря стабильности основных полос поглощения ИК-спектр является наиболее надежной характеристикой, позволяющей однозначно идентифицировать лигнин [18]. Вместе с тем и многие сведения о строении лигнина, полученные химическими методами, были подтверждены с помощью ИК-спектров.

ИК-спектр лигнина впервые получен Джонсоном [19—21], который исследовал «нативный лигнин» ели и нашел сильные полосы при 1500—1600  $cm^{-1}$ , характерные для бензольного кольца, чем еще раз убедительно подтвердил ароматическую природу лигнина. Затем он идентифицировал некоторые полосы валентных колебаний гидроксильных и карбонильных групп.

Изучением ИК-спектров различных препаратов лигнина и его модельных соединений занимались многие исследователи [23, 28, 18, 24, 29], однако инфракрасные спектры лигнина низших растений нами исследованы впервые.

Инфракрасные спектры поглощения препаратов лигнина сфагнового мха были получены на спектрофотометре UR-10. В области частот 2000—4000  $cm^{-1}$  спектры снимались на призме LiF, в области 650—2000  $cm^{-1}$  — призме NaCl. Для спектрометрирования лигнин запрессовывался в бромистый калий. Концентрация препарата — 0,5%.

Все ИК-спектры представлены на рис. 4. Спектр А — негидролизуемый остаток, спектр Б — диоксанлигнин, спектр В — ДЛА и спектр Г — MWL мха. На этом же рисунке для сравнения приведен ИК-спектр лигнина Бьеркмана ели (спектр Д), полученный аналогичным образом.

В спектрах всех препаратов лигнина сфагнового мха достаточно четко обнаруживаются 12—13 полос поглощения, которые с большей или меньшей степенью достоверности могут быть идентифицированы.

Внешне спектр MWL мха очень похож на спектр лигнина Бьеркмана ели и содержит почти все характерные полосы, имеющиеся в ИК-спектре лигнина ели. Из данных рис. 4 и табл. 2 видно, что в спектрах препаратов лигнина сфагнового мха отсутствуют лишь пять полос: 2875  $cm^{-1}$ , 1430  $cm^{-1}$ , 1225  $cm^{-1}$ , 1663  $cm^{-1}$  и 1035  $cm^{-1}$ .

Из 18 полос в ИК-спектре лигнина ели строго идентифицированы пять, отмеченные в таблице значком (V\*). Отнесение остальных полос не однозначно, и ИК-спектр лигнина сфагнового мха представляет особый интерес, так как позволяет существенно уточнить имеющиеся данные.

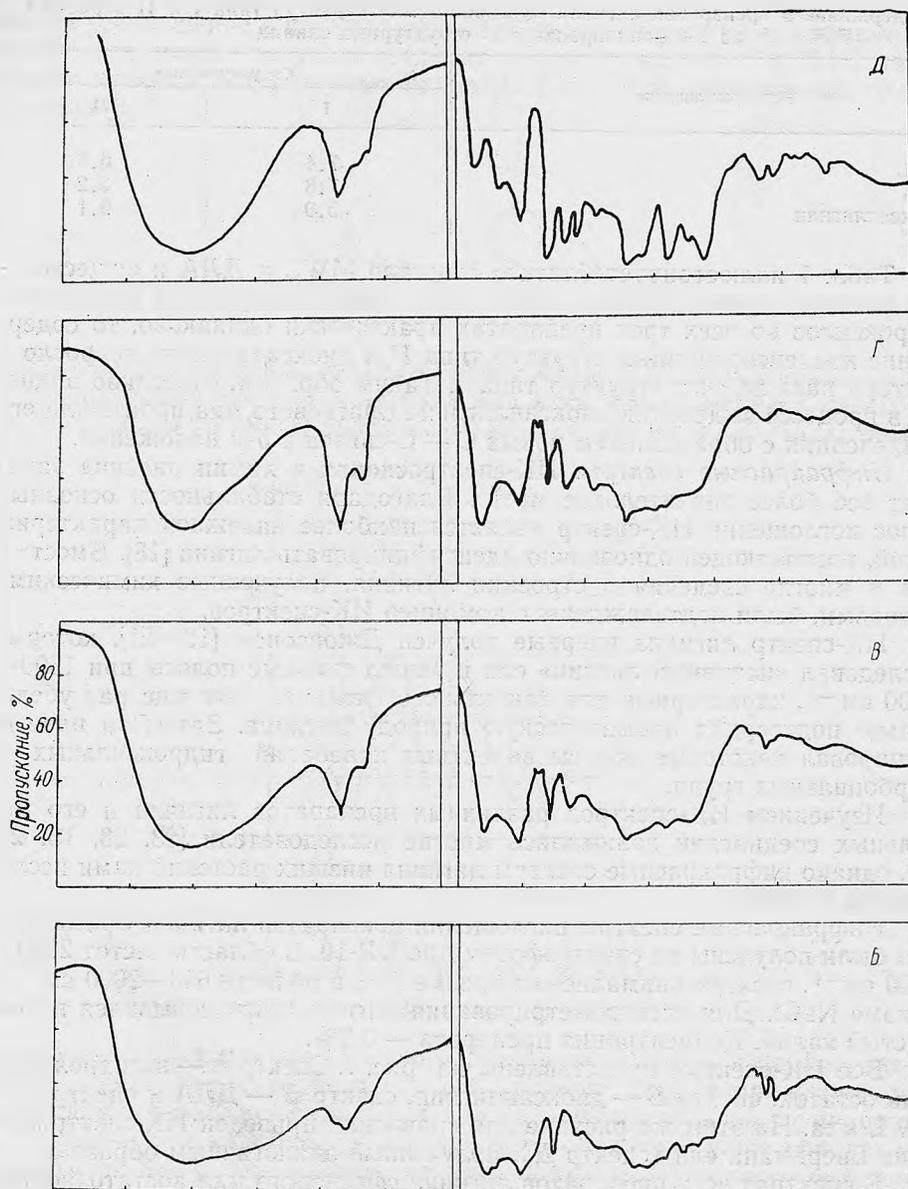


Рис. 4. ИК-спектры.

Полосы валентных и деформационных колебаний С — Н-связей в метильных и метиленовых группах всеми авторами приписываются частотам  $2935\text{ см}^{-1}$ ,  $2875\text{ см}^{-1}$  и  $1430\text{ см}^{-1}$ , однако в отнесении их к соответствующим группам имеются существенные противоречия [22, 23, 24].

Таблица 2

## Положение полос в ИК-спектрах препаратов лигнина

MWL		ДЛА мха	Диоксан-лигнин	Негидрол. остаток	Идентификация полос поглощения
ели	мха				
3400	3420	3400	3410	3390	ОН-водородная связь*
2935	2930	2930	2930	2920	СН <sub>2</sub> -валентные асимметричные
2875					СН-валентные в метоксилах
2840	2850	2850	2850	2850	СН <sub>2</sub> -валентные симметричные
1720	1720	1720	1718	1720	С=О в β-положении, валентные
1663					С=О в α-положении*, валентные
1600	1610	1610	1610	1608	
1515	1515	1515	1514	1512	Скелетные бензольного кольца*
1467	1467	1465	1450	1450	СН <sub>2</sub> -ножничные деформационные*
1430					С—Н в метоксилах деформационные
1370	1372	1370	1370	1365	СН-симметричные, деформационные
1275	1275	1276	1275	1273	
1225					С=О-деформационные в метоксилах
1140	1140	1150	1120		
1090	1070	1080	1080	1070	Вторичные гидроксилы С=О-деформационные
1035					
860	835	840	870	840	Водород между двумя заместителями в ароматическом кольце
820			840	800	Рядом стоящие атомы водорода в ароматическом кольце

Отсутствие полос  $2875\text{ см}^{-1}$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  в спектре лигнинов сфагнового мха убедительно говорит о том, что полосы  $2935\text{ см}^{-1}$ ,  $2840\text{ см}^{-1}$  и  $1467\text{ см}^{-1}$  должны быть приписаны колебаниям С—Н-связи в метиленовых, а полосы  $2875\text{ см}^{-1}$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  — в метильных группах, входящих в состав метоксила.

Полоса  $1225\text{ см}^{-1}$  Гергертом [23] и Пилипчуком [24] отнесена к валентным колебаниям С—Н-связи в фенолах.

Однако то, что данная полоса не проявляется в спектрах лигнина сфагнового мха, требует с осторожностью подойти к этому отнесению. Тем более, что оно экспериментально никем не подтверждено.

Более вероятно, что полоса  $1225\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями С—О-связи в метоксильных группах. В подтверждение справедливости такого отнесения следует указать, что Леконт [25], Чамлер и Леутнер [26] нашли в спектрах арилалкильных простых эфиров полосу в области  $1250\text{—}1060\text{ см}^{-1}$ .

Полоса  $1370\text{ см}^{-1}$  Гергертом [23] приписывается симметричным деформационным колебаниям С—Н-связи без отнесения к определенной группировке.

Наличие этой полосы в спектрах всех препаратов лигнина сфагнового мха позволяет отнести ее к метиленовым группам. Полосу  $1275\text{ см}^{-1}$  тот же автор относит к валентным колебаниям С—О-связи в метоксилах. Это ошибочно, так как полоса содержится в спектрах лигнина сфагнового мха.

Полосу  $1140\text{ см}^{-1}$  Пилипчук [24] приписывает колебаниям С—Н-связи в метоксилах. Это ошибочно по тем же соображениям.

Остальные полосы нами отнесены по литературным данным [22—27] (см. табл. 2). Достоверность этого отнесения лишь приближительна, так как не подтверждена экспериментально.

Различия в ИК-спектрах лигнина ели и сфагновых мхов в области валентных колебаний карбонильных групп требуют более подробного рассмотрения.

Полоса  $1720\text{ см}^{-1}$  большинством авторов относится к колебаниям  $\beta$ -карбонильной группы [22—23, 17], однако не исключено, что здесь накладываются и валентные колебания С—О в карбоксильной группе [17]. В препаратах лигнина сфагнового мха это очень сильная полоса, что свидетельствует либо о большом содержании карбонильных групп, либо о заметном присутствии карбоксильных групп, возможно, образовавшихся в процессе выделения. Этот вопрос требует уточнения.

Полоса  $1663\text{ см}^{-1}$  всеми авторами приписывается карбонильным группам, находящимся в сопряжении с гваяциловым кольцом.

В ИК-спектрах лигнина сфагнового мха она отсутствует. Этот факт не следует интерпретировать таким образом, что в лигнинах сфагнового мха нет карбонильных групп, сопряженных с кольцом. Присутствие этих групп доказано химическим анализом и  $\Delta\varepsilon$ -спектрами. Однако содержание  $\alpha$ -карбонильных групп, очевидно, не велико, и в ИК-спектрах их поглощение перекрывается полосой  $\beta$ -карбониллов ( $1720\text{ см}^{-1}$ ).

### Выводы

1. Получены УФ-спектры трех препаратов лигнина сфагнового мха: MWL, ДЛА и диоксанлигнина. Найдено, что все они имеют максимум поглощения при  $274\text{ м}\mu$ , характерный для алкилфенолов. Показано, что параллельно увеличению жесткости выделения интенсивность поглощения в длинноволновой области возрастает.

2. С помощью  $\Delta\varepsilon$ -дифференциальных спектров найдено соотношение между конденсированными и неконденсированными структурами, содержащими свободный фенольный гидроксил. Показано, что в MWL и ДЛА их содержание одинаково, а в диоксанлигнине количество конденсированных структур возросло в полтора раза.

3. Получены ИК-спектры четырех препаратов лигнина сфагнового мха, очень близкие к спектру MWL ели; отличаются от последнего лишь тем, что в спектре отсутствуют полосы, обусловленные колебаниями в метоксильных группах и валентными колебаниями  $\alpha$ -карбонильных групп. Уточнено отнесение полос метильных и метиленовых групп.

### Литература

- [1] R. O. Herzog, A. Hilmer. Ber., 60, 365 (1927). [2] R. O. Herzog, A. Hilmer. Z. Physiol. Ch., 168, 117 (1927). [3] R. O. Herzog, A. Hilmer. Ber., 64, 1288 (1931). [4] E. Hagglung, F. W. Klingstedt. Svensk kem. Ttg., 41, 185 (1929). [5] A. Stamm, Semb, E. Garris. J. Phys. Chem. 36, 1574 (1932). [6] P. W. Lange. Svensk. Papperstidn., 47, 62 (1944). [7] P. W. Lange. Svensk. Papperstidn., 13, 130 (1947). [8] G. Aulin-Erdtman. Tappi, 32, 160, (1949); Svensk. Papperstidn., 55, 745 (1952); 56, 3, 91 (1953), 56, 8, 287 (1953); 59, 10, 363 (1956). [9] G. Aulin-Erdtman, L. Heggbon. Svensk. Papperstidn., 61, 7, 187 (1958). [10] H. L. Bolker, N. G. Sommerville. Tappi, 45, 826 (1962). [11] В. М. Резников, Н. Ф. Сорокина. ЖПХ, 1, 176 (1968). [12] В. М. Резников, Н. Ф. Сорокина. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, 1, 104 (1968). [13] H. W. Lemon, J. Am. Chem. Soc., 69, 2998 (1947). [14] H. Mikawa, K. Sato. Ch. Takasaki, K. Ebisawa. Bull. Chem. Soc. of Japan, 29, 2, 245 (1956). [15] E. Adler, J. Marton. Acta Chem. Scand., 13, 1, 75 (1959). [16] J. Marton, E. Adler, K. Person. Acta Chem. Scand., 15, 2, 384 (1961). [17] E. Adler, J. Marton. Acta Chem. Scand., 15, 2, 357 (1961). [18] В. М. Резников, Г. Д. Понуров, Л. С. Соловьев, ЖПХ, 36, 1557 (1963). [19] E. J. Jones. J. Am. Chem. Soc., 70, 1984 (1948). [20] E. J. Jones. Tappi, 32, 167 (1949). [21] E. J. Jones. Tappi, 32, 311 (1949) [22] H. I. Bolker, N. G. Sommerville. Pulp. and Paper

Mag. of Canada, 64, 4, 187 (1963). [23] *H. L. Hergert*. J. Org. Chem., 25, 405 (1960). [24] *Ю. С. Пилипчук*. Автореф. дисс. Красноярск, 1966, [25] *Ж. Леконт*. ИК-излучение. М., 1958. [26] *Tshamler, Leutner*. Monats., 83, 1502 (1952), цит по *Л. Беллами*. Инфра-красные спектры молекул. М., 1957. [27] *К. Наканиси*. ИК-спектры и строение органических соединений. М., 1961. [28] *К. Freudenberg*. Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, 11, 43 (1954); Chem. Ber., 84, 961 (1951); Chem. Ber., 88, 626 (1955). [29] *К. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger, R. Kraft*. Chem. Ber., 83, 533 (1950).