

М. Д. МОЧАЛИНА, Ю. И. ХОЛЬКИН, С. С. ГУСЕВ, Т. Н. ВАРАКСИНА

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ *BETULA VERRUCOSA* С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При постановке исследований, связанных с изучением химических свойств и разработкой методов химической модификации древесины, представляло интерес изучить строение отдельных высокомолекулярных компонентов, входящих в состав растительной ткани, и исследовать влияние различных химических реагентов на древесный комплекс. Для решения этих вопросов в настоящей работе применен метод ИК-спектроскопии, который позволяет проводить исследования строения природных и химически измененных соединений в любом агрегатном состоянии.

Результаты ранних исследований полисахаридов различного строения с применением ИК-спектроскопии описаны в монографиях [1—2]. Значительная часть выполненных исследований относится к целлюлозе и ее производным. Гемичеселлюлозные компоненты древесины изучены до сих пор сравнительно мало.

В более поздних работах с помощью ИК-спектроскопии изучены особенности проявления водородных связей в препаратах целлюлозы. Так, серия работ Т. Сайдалиева и др. [3] посвящена определению энергий водородной связи в различных целлюлозных препаратах по смещению полосы валентных колебаний ОН-групп в длинноволновую область по сравнению с полосой свободных ОН-групп (3650 см^{-1}). Н. В. Иванова и Р. Г. Жбанков [4] считают, однако, что для целлюлозы и целого ряда ее производных отсутствуют полосы поглощения свободных ОН-групп. В работе Прайзта и Шимелла [5] предложен метод определения доступности ОН-групп в пленках регенерированной целлюлозы.

Целый ряд работ [6, 7, 8] посвящен изучению кристаллической структуры целлюлозы. Путем сравнения различных кристаллических модификаций целлюлозы и дейтерирования установлено [7], что все кристаллические формы обладают только двумя типами спектров, отличия которых друг от друга обязаны вращательной изомерии CH_2OH -групп. Была предпринята попытка изучения целлюлозы, дейтерированной по различным группам СН [9]. Большинство полос поглощения в области $400\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$ обязано колебаниям связей глюкопиранозного цикла.

Несколько работ посвящено изучению ИК-спектров модифицированных целлюлозных материалов [10, 11]. На основании этих исследований сделаны выводы о механизме реакций модификации и о структуре образующихся связей.

Следует отметить, что большинство авторов в качестве объектов исследований использовали препараты, полученные из древесины хвойных пород. В литературе почти отсутствуют данные об ИК-спектрах компонентов древесины лиственных пород.

Отмеченные особенности в равной степени относятся к спектроскопии лигнина. Исследование лигнина методом ИК-спектроскопии раз-

вивалось в основном в направлении идентификации характеристических полос поглощения.

Ю. С. Пилипчук и др. [12] дают отнесение целого ряда полос поглощения в спектре лигнина. Исследуя лигнин древесины хвойных пород, Сарканен и др. [13] делают заключение о том, что основные отличия различных хвойных лигнинов состоят в количестве и строении присутствующих эфирных групп. Эти авторы высказывают предположение, что образование эфирных групп является регулятором реологических свойств древесных тканей.

Одним из методов, дающих возможность отнесения полос поглощения к определенным функциональным группам, является направленная химическая обработка, в результате которой селективно вводятся, удаляются или замещаются определенные функциональные группы. Использование этого метода позволило изучить [14] ИК-поглощение орто- и пара-замещенных фенола при фенолировании лигнина, а также вклад карбонильных групп в структуру лигнина. В работе [15] показано сходство лигнинов разных хвойных пород. Отличия наблюдаются лишь в интенсивности некоторых полос.

Ю. С. Пилипчук, Д. А. Уварова и Ю. И. Холькин [16] провели сравнительное исследование лигнинов березы и осины с лигнином ели. Показано, что лигнин лиственных пород древесины существенно отличается от лигнина хвойных пород содержанием отдельных функциональных групп, а также наличием собственных полос поглощения. Кроме того, лигнин хвойных и лиственных пород имеет различный молекулярный вес [17].

Работ по изучению непосредственно древесного комплекса с целью решения вопроса о характере связи компонентов исключительно мало. К таким работам можно отнести исследование Харрингтона и др. [18], в котором изучены ИК-спектры двух хвойных пород древесины и препараты, полученные путем их различной направленной химической обработки. В последнее время появились работы Младенова, Николова [19] по изучению спектров поглощения в ИК-области древесины различных пород.

Основной целью настоящей работы являлось изучение особенностей ИК-спектров изолированных компонентов лиственной древесины с целью установления связи между изменениями в составе и структуре древесины при химической обработке различной жесткости и спектрами поглощения полученных препаратов.

В качестве объектов исследований взяты образцы древесины березы бородавчатой (*Betula verrucosa*), из которых выделялись отдельные компоненты.

При химическом анализе исходной древесины и ее компонентов использованы общепринятые методы [20]. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды определялись по методу Кизеля и Семигоновского, целлюлоза — по методу Кюршнера и Хоффера, пентозаны — по методу Толленса, лигнин определялся с 72%-ной H_2SO_4 (в модификации Комарова), ацетильные группы — по Шоргеру, полиуроновые кислоты — по CO_2 , выделяющемуся при кипячении навески с 12%-ной HCl , экстрактивные вещества — путем экстракции эфиром в аппарате Сокслета.

Исходная древесина была подвергнута химической обработке различной степени жесткости для фракционированного выделения отдельных компонентов древесины. В частности, древесина подвергнута следующим видам обработки:

1) экстракция древесных опилок водой на кипящей водяной бане в течение 3 ч;

- 2) экстракция эфиром при температуре 45—50°C в течение 5 ч;
- 3) гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов древесины 2%-ной H_2SO_4 в течение 24 ч;
- 4) гидролиз предварительно проэкстрагированной древесины 2%-ной H_2SO_4 в течение 24 ч;
- 5) получение целлолигнина при гидролизе древесины 36%-ной HCl при 20°C, время 24 ч;
- 6) получение солянокислотного лигнина при гидролизе древесины 41%-ной HCl при 20°C, время 24 ч;
- 7) обработка древесины 4%-ным раствором $NaOH$ при 15°C в течение 24 ч; высаживание ксилана из экстракта этанолом;
- 8) обработка древесины 72%-ной H_2SO_4 при 25°C в течение 18 ч; Получение сернокислотного лигнина по методике Комарова;
- 9) ацелирование солянокислотного лигнина березы;
- 10) получение лигнина Бьеркмана березы;
- 11) получение холоцеллюлозы из древесины березы хлоритным методом;
- 12) выделение препаратов целлюлозы азотнокислым методом.

Помимо образцов химически модифицированной древесины березы, исследован изолированный полисахаридный комплекс (холоцеллюлоза) и некоторые полисахариды (в частности, целлюлоза и ксилан) и различные препараты лигнина. Для сравнения получены спектры целлобиозы, которая использована как модельное вещество целлюлозы.

Приготовление препаратов для спектроскопических исследований производилось путем запрессовки исследуемых образцов с КВг по обычной методике. Содержание древесины в КВг составляло 5%, концентрация отдельных компонентов древесины 0,5%. Для записи спектров использован спектрометр ИКС-14 с призмами из LiF и $NaCl$ и универсальный спектрометр UR-20. Средняя точность определения волнового числа $\pm 6 \text{ см}^{-1}$ в интервале 700—4000 см^{-1} .

С целью интерпретации ИК-спектров углеводных компонентов древесины проведено сравнительное спектроскопическое исследование холоцеллюлозы, целлюлозы, ксилана, целлобиозы, а также древесины березы.

Спектры некоторых изолированных компонентов древесины представлены на рис. 1. Частоты полос поглощения и возможное их отнесение приведены в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что лучшее разрешение полос достигнуто в спектре целлобиозы, который приводится для сравнения. При переходе к спектрам целлюлозы и ксилана характер поглощения несколько меняется. Характерной особенностью ИК-спектров целлобиозы является лучшее разрешение полос по сравнению с ИК-спектрами полисахаридных материалов. В области валентных колебаний ОН-групп в спектре целлобиозы наблюдается по крайней мере четыре максимума, соответствующие различным типам колебаний ОН-групп, связанных водородной связью [2]. В спектрах целлюлозы и ксилана такого разрешения не обнаруживается; спектры полимерных веществ в этой области характеризуются широкой полосой с максимумом около 3430 см^{-1} . Поглощение в данной области спектра свидетельствует о наличии в исследованных структурах гидроксильных групп с различной степенью ассоциации посредством водородной связи.

Спектр целлобиозы в области 2800—2900 см^{-1} объясняется наличием активных характеристических колебаний СН-связей, находящихся в молекуле димера. Частоты 2900 и 2925 см^{-1} , вероятно, относятся к асимметричным, а 2887 и 2862 см^{-1} —к симметричным валентным коле-

Основные полосы поглощения и их отнесение в спектрах древесины березы и ее полисахаридных компонентов

Целлобиоза	Целлюлоза	Ксилан	Холлоцеллюлоза	Древесина березы	Отнесение	Литература
3432	3430	3430	3430	3430	ν ОН, связанных водородной связью	
2989	—	—	—	—		
—	—	2980	—	—	ν_{as} CH ₃	
2970	—	—	—	—		
2925	—	—	2933	2938	} ν_{as} CH ₂	26
2900	2920	2925	—	—		
2887	2892	—	2897	2893	ν_s CH ₃	26
2862	—	2880	—	—	ν_s CH ₂	
—	—	1743	1743	1743	ν C=O в сложных эфирах	14, 21, 26
—	—	—	1732	1732	ν C=O в карбоксильных группах	2, 13, 14, 21
—	—	—	1656	1651	ν C=O, сопряженных с C=C-связями	12, 14, 27
—	—	—	1641	1646	β H ₂ O, адсорбированной	2, 22
—	1630	1637	—	—		
—	—	—	—	1597	} Колебания бензольного кольца в лигнине	2, 10, 22
—	—	—	—	1509		
1497	—	—	—	—		
1458	1463	1473	1469	1469	δ_{as} CH ₂	5, 6, 7, 12
1431	1428	1427	1438	1430	δ_{as} CH ₃	7, 10, 23, 26
1383	—	1387	1382	1382	δ_s CH ₂ и δ_s CH ₃	14, 26
1367	—	—	—	—		
1344	—	1351	—	—	} δ OH разных поворотных изомеров в группе CH ₂ OH	5, 6, 22, 26
1314	1325	—	1326	1331		
1290	—	—	—	—		
1270	—	1260	1255	1250	ν C—O—C эфирных	12, 25, 26
1208	1209	1209	—	—	Плоскостные δ OH	5, 6, 7, 12
1174	1168	1174	1163	1163	ν C—O—C в пиранозном цикле	2, 7, 9, 23, 26
1130—1000	1130—1000	1130—1000	1130—1000	1130—1000	δ OH и мостиковый кислород	2, 7
995	—	—	—	—		
893	900	895	900	900	δ C—H	2, 9, 22
841	—	—	—	845	δ CH	2

баниям этих связей [2, 21]. В спектрах компонентов древесины полосы поглощения, обаянные валентным колебаниям СН-связей, сильно перекрываются. Согласно литературным данным [1, 2, 22], максимумы в спектре целлюлозы при $2900 - 2925 \text{ см}^{-1}$ относятся к $\nu_{as} \text{CH}_2$ и 2892 см^{-1} к $\nu_s \text{CH}_2$ и в спектре ксилана: 2980 см^{-1} к $\nu_{as} \text{CH}_3$, 2925 см^{-1} к $\nu_{as} \text{CH}_2$. В спектрах холоцеллюлозы и древесины сложный характер диффузного поглощения не позволяет конкретизировать частоты колебаний СН-связей.

В области $1800 - 1600 \text{ см}^{-1}$ целлобиоза не имеет полос поглощения. Полоса при 1630 см^{-1} в спектре целлюлозы — колебание $\delta \text{H}_2\text{O}$ ввиду

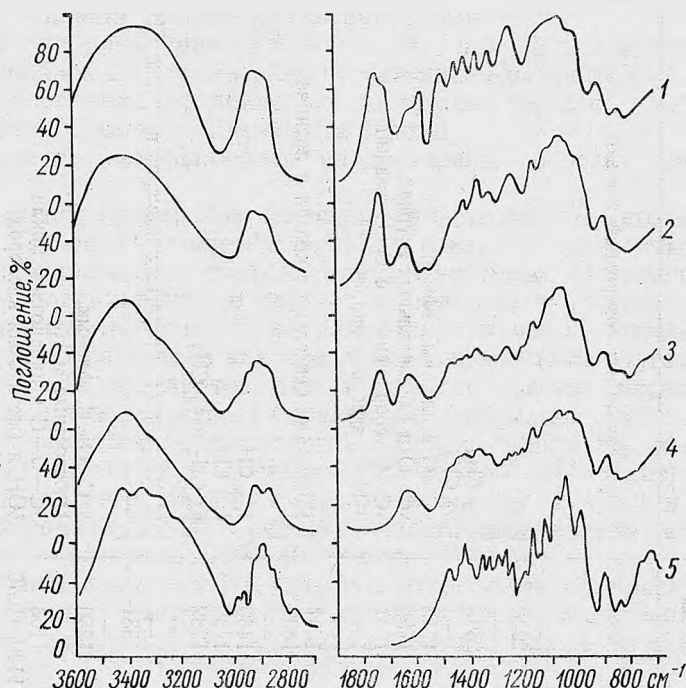


Рис. 1. Инфракрасные спектры древесины березы и выделенных из нее компонентов:

1 — исходная древесина; 2 — холоцеллюлоза, 3 — ксилан, 4 — целлюлоза, 5 — целлобиоза

значительной гигроскопичности этого полисахарида. В спектре ксилана, холоцеллюлозы и древесины имеется полоса поглощения при 1743 см^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$). Поглощение в этой области обуславливается в основном наличием ацетильных групп в гемицеллюлозной части древесины, главным образом в ксилане.

В спектре древесины, содержащей лигнин, в отличие от спектров полисахаридных компонентов наблюдаются полосы поглощения ароматических колец: 1597 , 1509 и 845 см^{-1} [2, 22].

Асимметричные колебания δCH_2 в спектрах всех исследованных соединений проявляются в интервале $1470 - 1420 \text{ см}^{-1}$, симметричные колебания δCH_2 — в интервале $1390 - 1350 \text{ см}^{-1}$. На поглощение СН-связей при частотах 1425 см^{-1} ($\delta_{as} \text{CH}_3$) и 1385 см^{-1} ($\delta_s \text{CH}_3$) в спектрах указанных соединений может оказывать влияние наложение поглощения метоксильных групп [24].

В области $1350 - 1300 \text{ см}^{-1}$ обычно проявляются деформационные δOH [21, 22]. В настоящей работе отмечаются полосы переменной ин-

тенсивности в этом интервале в спектрах: целлюлозы — при 1325 см^{-1} , ксилана — 1351 см^{-1} , холлоцеллюлозы — 1326 см^{-1} , древесины — 1331 см^{-1} .

Наиболее сложный характер поглощения в интервале $1300\text{—}1000\text{ см}^{-1}$. В этой области могут лежать полосы, связанные с проявлением в первую очередь валентных колебаний различных С—О-связей ($1270, 1250, 1170, 1082\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний СН-групп ($1300\text{—}1270\text{ см}^{-1}$), плоскостных деформационных колебаний ОН-групп ($1200\text{—}1120\text{ см}^{-1}$). Полоса 900 см^{-1} (в спектре ксилана при 895 см^{-1}) отнесена к колебанию $\delta_{\text{C}_1\text{—H}}$ пиранозного цикла [21].

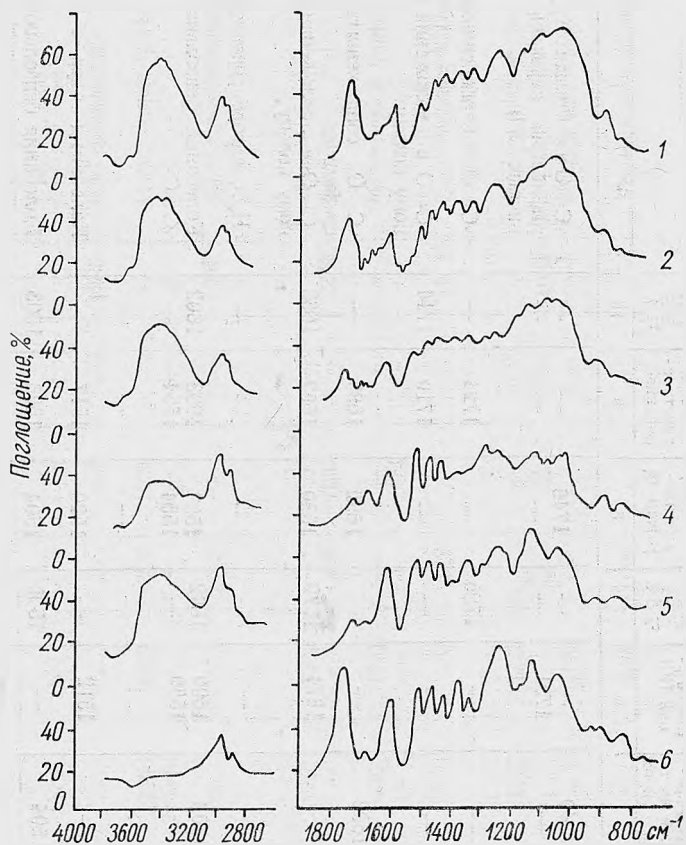


Рис. 2. Инфракрасные спектры препаратов древесины березы, обработанных с различной степенью жесткости:

- 1 — исходная древесина; 2 — древесина после экстракции эфиром;
- 3 — древесина, обработанная 2%-ной H_2SO_4 ; 4 — лигнин Бьеркмана;
- 5 — солянокислотный лигнин; 6 — солянокислотный лигнин, ацетилированный

Для интервала частот $1400\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ характерен диффузный характер поглощения и сильное перекрытие полос. Тем не менее приведенные данные показывают, что в спектрах древесины возможно качественно выделить поглощение полисахаридных компонентов по их некоторым характеристическим полосам.

Рассмотрим результаты сравнительного исследования ИК-спектров древесины березы, подвергнутой предварительной химической обработке, и некоторых препаратов лигнина.

Частоты полос поглощения исследованных препаратов сведены в табл. 2; спектры некоторых из них представлены на рис. 2.

Таблица 2

Основные полосы поглощения и их отнесение в спектрах древесины березы, обработанной с различной степенью жесткости

Древесина исходная	Древесина после водной экстракции	Древесина после экстракции эфиром	Древесина, обработанная 2%-ной H_2SO_4 без предварительной экстракции	Древесина, обработанная 2%-ной H_2SO_4 после предварительной экстракции эфиром	Древесина, обработанная 36%-ной HCl	Лигнин солянокислотный	Лигнин солянокислотный, ацетилированный	Лигнин солянокислотный диметилированный	Лигнин Бьеркмана	Отнесение	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1743	1747	—	—	1740	—	—	1746	—	—	} $\nu C=O$ в ацетильных группах (этерификация первичных и вторичных OH)	14, 23
1732	—	1736	1734	—	1731	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	1726	—	1724	—	$\nu C=O$ в карбоксильных группах	14, 23, 24
—	—	—	—	—	—	—	—	1710	1714	$\nu C=O$ в β -положении к бензольному кольцу	21, 26
—	1690	—	—	1692	—	—	1692	1683	—	$\nu C=O$, сопряженных с $C=C$ -связями	14, 24
—	1683	1664	1671	—	1674	1670	1680	1662	1663	$\nu C=O$ в α -положении к бензольному кольцу	21, 26
1642	1639	—	1640	—	—	—	—	—	—	δH_2O , адсорбированной	2, 22
1598	1605	1597	1603	1603	1600	1602	1598	1603	1602	} Колебания бензольного кольца	10, 21, 22
—	1556	—	—	—	1560	—	1554	1554	—		
—	1536	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	1519	—	1512	—	1520	1517	—	Колебания ядра	23, 26
1506	1508	1502	1506	1504	—	1509	1504	1506	1503	Колебания бензольного кольца	10, 21, 22
—	—	1470	1471	—	1473	—	—	—	—		
1465	1468	—	1460	1463	—	1466	1466	1465	1466	} $\delta_{as} CH_2$	2, 14, 22, 26
—	—	—	—	—	1442	—	—	—	—		
—	1435	—	1434	—	—	—	—	—	—		
1428	—	1425	—	1425	—	1427	1423	—	1420	} $\delta_s CH_3$ и δCH_3 в метоксильных группах	10, 12, 22, 23, 26

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1378	1383	1379	1374	1373	1371	1370	1372	—	—	$\delta_s\text{CH}_2$ и $\delta_s\text{CH}_3$	14, 22, 26
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1366	δOH фенольных	24
1332	1336	—	1338	1333	1335	1329	1336	—	—	Плоскостные δOH	5, 6, 24
—	—	1312	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	1272	—	1273	1272	—	—	1266	$\nu\text{C}=\text{O}$ метоксильных групп и $\nu\text{C}=\text{O}$ в пиранозном цикле	10, 12, 22, 23, 25
1247	1250	1249	—	—	—	—	—	—	—	} $\nu\text{C}=\text{O}=\text{C}$ эфирных и $\nu\text{C}=\text{O}=\text{H}$ фенолов	12, 23, 24, 25
—	—	—	1238	1235	1232	—	1230	—	—		
—	—	—	—	—	—	1226	1223	—	1224		
—	1163	—	1163	1165	1161	—	—	—	—	$\nu\text{C}=\text{O}=\text{C}$ в пиранозном цикле	2, 9, 23
1156	—	1159	—	—	—	—	1155	—	—		
—	—	—	—	—	—	1128	—	—	1130	Маятниковые δCH_3 в метоксильных группах	12, 26
1116	1118	1116	1118	1112	1118	—	—	1120	—	δOH , ассоциированных	5, 6, 22, 24
—	—	—	1068	—	—	—	—	—	1080	} $\nu\text{C}-\text{O}$ в метоксильных группах	12, 21, 22, 24
1057	1057	1050	—	—	1054	—	—	—	—		
—	—	—	—	1033	1024	1025	—	—	1034	Колебания в метоксильных группах	26
—	—	1001	1002	995	—	—	—	—	976	$\nu\text{C}=\text{O}$	9, 21, 23
900	897	897	908	900	897	903	—	—	—	$\delta\text{C}_1=\text{H}$ в бензольном кольце	2, 14, 22

Цель экстракции древесных опилок водой и эфиром — удаление из древесины низкомолекулярных веществ, в частности, фенольных и углеводных компонентов, жиров, восков, смолистых веществ. По данным химического анализа, в составе исходной древесины березы содержится 2,28% веществ, экстрагируемых водой, и 1,88% веществ, экстрагируемых эфиром. Как и следовало ожидать, экстрактивные вещества древесины практически не влияют на ИК-спектр. Наблюдается лишь некоторое снижение интенсивности поглощения во всем интервале частот. Более заметное уменьшение интенсивности полосы при 1740 см^{-1} можно связать с удалением в процессе экстракции ацетильных групп, поскольку содержание их в древесине снижается от 6,6 до 4,4% после экстракции водой и до 3,9% после экстракции эфиром. В спектре древесины после водной экстракции сохраняется максимум при 1747 см^{-1} , а после эфирной экстракции максимум поглощения наблюдается при 1736 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в препаратах нескольких типов СО-групп. В пользу этого предположения свидетельствует также характер поглощения в области $1660\text{—}1690\text{ см}^{-1}$ (колебания С=О-связей, сопряженных с кольцом [23]). В спектре древесины после водной экстракции проявляется дублет $1690\text{—}1683\text{ см}^{-1}$, тогда как в спектре древесины после экстракции эфиром присутствует полоса при 1664 см^{-1} .

Более существенное влияние на ИК-спектр древесины оказывает обработка 2%-ной серной кислотой, особенно в областях поглощения связей С=О и С—О—С. При этой обработке из древесины извлекаются главным образом легкогидролизуемые полисахариды, относящиеся к гемицеллюлозам. При кислотной обработке терялись ацетильные группы (от 6,6 до 0,35%), снижалось содержание пентозанов (от 25,6 до 10%) и полиуроновых кислот (от 5,6 до 4,0%). Содержание целлюлозы (48%) и лигнина (19,0%) при этом не менялось. Уменьшение содержания карбонильных групп резко снижает интенсивность поглощения в области $1750\text{—}1720\text{ см}^{-1}$ (область проявления СОСН₃ и СООН-групп) и в области $1670\text{—}1690\text{ см}^{-1}$ (структуры с сопряженными С=О-связями). Вместо полосы при 1247 см^{-1} в спектре исходной древесины в спектре продукта кислотной обработки имеется диффузный дублет при 1272 см^{-1} образованный наложением колебаний связей С—О—С в пиранозных циклах и С—О метаксильных групп, и 1238 см^{-1} (колебания эфирных С—О—С) [2, 23]. При 1232 см^{-1} возможно также наложение поглощения фенольных ОН-групп [24].

Наиболее полное удаление гемицеллюлоз происходит при обработке древесины 36%-ной соляной кислотой. Основные компоненты остатка — целлюлоза, содержащая до 14% пентозанов, и лигнин, в связи с чем полученный продукт можно рассматривать как целлолигнин. В спектре поглощения целлолигнина можно ожидать характерные полосы целлюлозы и лигнина. Однако общий характер поглощения полученного продукта определяется в основном спектром поглощения лигнина. Особенно четко это видно при сравнении спектра целлолигнина со спектром солянокислотного лигнина (СЛ). В этих спектрах практически совпадают полосы поглощения С=С-связей ароматического кольца: в спектре целлолигнина при 1600 и 1512 см^{-1} , в спектре СЛ при 1602 и 1509 см^{-1} . Кроме этого, совпадают полосы при 1273 см^{-1} и при 1272 см^{-1} при 1232 см^{-1} и при 1226 см^{-1} . Характерно также совпадение полос при 897 см^{-1} и 903 см^{-1} (разновидность $\delta\text{СН}$). Солянокислотный лигнин — продукт довольно жесткой обработки древесины концентрированной соляной кислотой, донасыщенной хлористым водородом до концентрации 41%. Остаточное содержание в этом лигнине целлюлозы составляет 2,3%, пентозанов — 0,78 и ацетильных групп 0,05%. Таким образом,

полисахаридные компоненты древесины практически не оказывают влияния на ИК-спектр полученного препарата лигнина.

Интересно сравнить спектры препарата конденсированного СЛ и лигнина Бьеркмана (БЛ), наиболее близкого к природному (см. рис. 2). Спектры этих лигнинов отличаются в интервалах 1750—1650, 1400—1250 и 1200—1000 см^{-1} . Распределение интенсивностей полос поглощения при 1726 и 1670 см^{-1} может свидетельствовать о различии в содержании свободных и насыщенных СО-групп в БЛ и СЛ. Для спектра СЛ характерна полоса при 1329 см^{-1} , возможно, связанная с поглощением $\delta\text{ОН}$ -групп, тогда как в спектре БЛ она практически не проявляется. Интенсивность полосы при 1266 см^{-1} может количественно характеризовать содержание метоксильных групп. Лигнин Бьеркмана отличается повышенным содержанием этих функциональных групп. Высокая интенсивность в спектре СЛ полосы при 1128 см^{-1} зависит от степени конденсации лигнина [24]. В интервале 1000—1100 см^{-1} в спектре СЛ отсутствует полоса, отнесенная [12, 24] в спектре БЛ к колебаниям $\text{C}=\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связи метоксильных групп (1080 см^{-1}). Возможно, эта полоса перекрывается более сильной полосой при 1128 см^{-1} . Полоса при 1025 см^{-1} , также связанная с поглощением метоксильных групп, присутствует в сравниваемых спектрах.

Полезно сравнить спектры поглощения препаратов лигнина, у которых избирательно замещены некоторые функциональные группы, в частности, гидроксильные. При полном ацилировании СЛ в спектре практически исчезает поглощение ОН -групп и в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп появляется интенсивная полоса поглощения ацетильных групп при 1746 см^{-1} . Кроме того, происходит перераспределение интенсивности полос поглощения в области 1300—1400 см^{-1} . В частности, усиливается полоса при 1372 см^{-1} (δCH_3) и 1230 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$) за счет введения в лигнин ацетильных групп, что согласуется с литературными данными [25]. Диметилирование препаратов лигнина (см. табл. 2) приводит к исчезновению в спектре полосы метоксильных групп при 1427 см^{-1} (δCH_3) и увеличению поглощения в интервале 1090—1120 см^{-1} ($\delta\text{ОН}$).

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования полисахаридных компонентов и препаратов лигнина позволили провести изучение влияния химической обработки древесины различными реагентами на ее ИК-спектр.

Полученные данные могут быть полезны при изучении процессов, протекающих при химической переработке древесины, а также при изучении химизма превращений высокомолекулярных компонентов древесины в условиях ее модификации синтетическими полимерами.

Выводы

1. Проведено уточнение отнесения основных полос в ИК-спектрах полисахаридных компонентов и лигнина из лиственной древесины.

2. Изучено влияние химической обработки реагентами различного типа на химический состав и ИК-спектры древесины березы *Betula verrucosa*. Установлена связь между изменением химического состава древесины и ИК-спектрами полученных препаратов.

Литература

- [1] И. Н. Ермоленко. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959.
- [2] Р. Г. Жбанков. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, 1964.
- [3] Т. Сайдалиев, Ю. Т. Таикулатов, Х. У. Усманов. В сб.: Структура и модификация

- хлопковой целлюлозы, в. 3. Ташкент, 1966, 265—278, 279—284. [4] Н. В. Иванова, Р. Г. Жбанков. В сб.: Водородная связь. М., 1964, 149—153. [5] D. Priest, R. Shimell. *J. Appl. Chem.*, **13**, 9, 383—391 (1963). [6] В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов, Р. В. Зуева. В сб.: Спектроскопия полимеров. Киев, 1968, 38. [7] B. Schneider, J. Wodnansky. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **28**, 8, 2080—2088 (1963). [8] L. Nelson Mary, R. T. O'Connor. *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 3, 1311—1324 (1964). [9] J. Dechant. *Faserforsch. und textilechn.*, **19**, 11, 491—499 (1968). [10] Sh. Dasgupta. *Canad. Spectrosc.* 11—10, 1, 9—14 (1965). [11] Ю. П. Путиев, Ю. Т. Ташикулатов, Т. Г. Гафуров, Х. У. Усманов. *Высокомолекулярное соединение*, **6**, 8, 1415 (1964). [12] Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн. *Изв. вузов, Лесн. ж.*, **1**, 131 (1968); там же, **4**, 167. [13] K. V. Sarkanen, Chang Hou-Min, G. G. Allan. *Tappi*, **50**, 12, 583 (1967). [14] Д. Д. Маусаия, Г. П. Григорьев. *Тр. Лен. технол. ин-та Ц. Б. П.*, **21**, 168 (1968); *ЖПХ*, **41**, 3, 679, (1968). [15] Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн. В сб.: *Химия древесины*, **1**, Рига, 1968, 45—49. [16] Ю. С. Пилипчук, Д. А. Уварова, Ю. И. Холькин. *Мат. конф. по итогам науч.-иссл. раб. за 1963*, Сиб. технол. ин-т. Красноярск, 1963, 11. [17] И. Л. Шапиро, Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен. В сб.: *Лиственница*, т. 3. Красноярск. 1968, 441. [18] K. J. Harrington, H. G. Higgins, A. J. Mitchell. *Holzforchung*, **18**, 4, 108, (1964). [19] И. Младенов, С. Николов. *Годишник на проект-констр. ин-та дървособр. и мебелна пром.*, **7**, 211 (1968); С. Николов, И. Младенов. *Научни тр. Высш. лесотехн. ин-та, сер. механ. технол. дървес.*, **15**, 11 (1967). [20] А. В. Обсленская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким, Н. Л. Коссович, И. З. Емельянова. *Практические работы по химии древесины и целлюлозы*. М., 1965 [21] Ю. С. Пилипчук, Р. З. Пен, А. В. Финкельштейн. В сб.: *Применение молекулярной спектроскопии в химии*. М., 1966. [22] H. G. Higgins, C. M. Stewart. K. J. Harrington. *J. Polymer. Sci.*, **51**, 39, (1961). [23] A. Klemola. *Suomen kem.* **41**, 4, B-152-B-160 (1968). [24] В. М. Резников, Г. Д. Понуров, Л. С. Соловьев. *ЖПХ*, **36**, 1557 (1963). [25] Г. Л. Елина, С. С. Гусев, И. Н. Ермоленко. *ДАН БССР*, **8**, 2, 104 (1964). [26] H. J. Marrinan, J. J. Man. *Polymer Sci.*, **21**, 301 (1956). [27] Н. Шенпарт. *Успехи спектроскопии*. М., 1963, 354.