

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ В ИК-СПЕКТРАХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

ИК-спектры модельных соединений лигнина исследовались в работах [1-5]. Наиболее обстоятельными из них являются работы Хергера [1,2], послужившие основой для интерпретации спектров лигнина. Однако следует заметить, что многие из исследованных им модельных соединений (флавоны, флаваноны, чалконы и др.) весьма далеки от фрагментов структуры лигнина. Экман и Линдберг [3] исследовали спектры только ароматических кислот с целью изучения поглощения карбоксильных групп и доказательства их наличия в структуре макромолекулы лигнина. Эти исследования проведены в очень узком спектральном интервале ($1650-1800 \text{ см}^{-1}$). Михель [4] изучал ИК-спектры ряда модельных соединений только в области частот валентных колебаний ОН и СО гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. В работе [5] исследовались спектры модельных соединений в области $1000-3600 \text{ см}^{-1}$, однако число изученных веществ невелико. Кроме того, в структуре этих веществ отсутствовала пропановая цепочка — важнейший элемент структурной единицы лигнина. Несколько спектров модельных соединений лигнина, без детального их анализа, приведено в работе [6]. Наконец, в работе [7] исследовались спектры ряда мономерных моделей лигнина с целью изучения влияния характера замещения ароматического ядра на спектр в области $700-800 \text{ см}^{-1}$. Анализ приведенных данных по ИК-спектрам модельных соединений лигнина показывает, что эти исследования малочисленны, часто проводились в узких спектральных интервалах, число изученных веществ невелико, а их структура не всегда удачно моделирует структуру фрагментов лигнина. Таким образом, целесообразность дальнейших исследований ИК-спектров модельных соединений лигнина очевидна.

Нами исследованы ИК-спектры 45 модельных соединений в области $400-3800 \text{ см}^{-1}$. Модельные соединения и методика записи спектров в работе [8]. Мы рассматриваем частоты и интенсивности полос поглощения эфирных связей модельных соединений лигнина.

Поглощение эфирных связей метоксильных групп. Как известно [9], ассиметричным валентным колебаниям $\nu_{as} \text{ (C-O-C)}$ ароматической и винильной $=\text{C-O-C}$, эфирной связи соответствует „полоса в интервале $1275-1200 \text{ см}^{-1}$ так называемая „полоса 1250 см^{-1} , а симметричным $\nu_s \text{ (C-O-C)}$ — полоса в области $1075-1020 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность первой полосы очень высока, тогда как второй незначительна.

На рис. 1 и 2 приведены спектры некоторых модельных соединений. Сопоставляя эти спектры, легко увидеть, что в спектре винилина

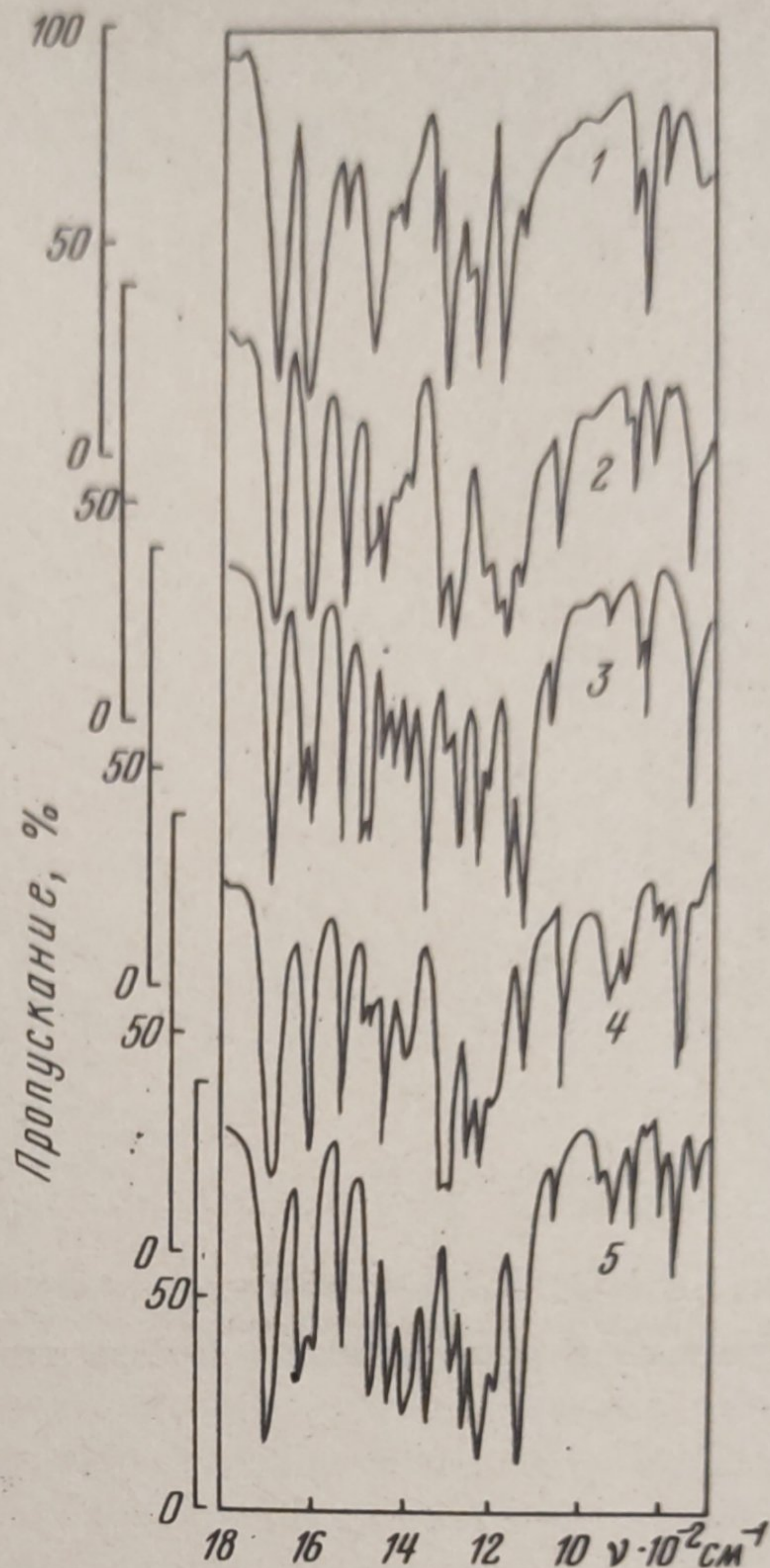


Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений;

1 — *p*-оксибензальдегида; 2 — ванилина; 3 — сиреневого альдегида, 4 — ванилиновой кислоты, 5 — сиреневой кислоты

(рис. 1) имеются полосы 1040 и 1270 см^{-1} , отсутствующие в спектре *p*-оксибензальдегида. Так как строение ванилина отличается от строения *p*-оксибензальдегида наличием метоксильной группы, то, естественно, указанные полосы можно интерпретировать, как полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний эфирной связи метоксильных групп. Анализируя спектры ванилиновой и сиреневой кислот (рис. 1), можно выяснить некоторые особенности поглощения эфирных связей метоксильных групп в гваяциловых и сирингиловых ядрах. Полоса 1045 см^{-1} в спектре сиреневой кислоты менее интенсивна, чем полоса 1035 см^{-1} в спектре ванилиновой кислоты. Низкая интенсивность полосы 1045 см^{-1} характерна для всех сирингиловых ядер (рис. 1 и 2) и, очевидно, связана с более высокой симметрией сирингилового ядра по сравнению с гваяциловым.

В литературе [10] указывается, что в небольших молекулах очень распространено взаимодействие между однотипными колебаниями одинаковой частоты, приводящее к расщеплению полосы поглощения на две компоненты, частота одной из которых меньше, а другой больше обычной частоты. Учитывая это обстоятельство и сопоставляя спектры

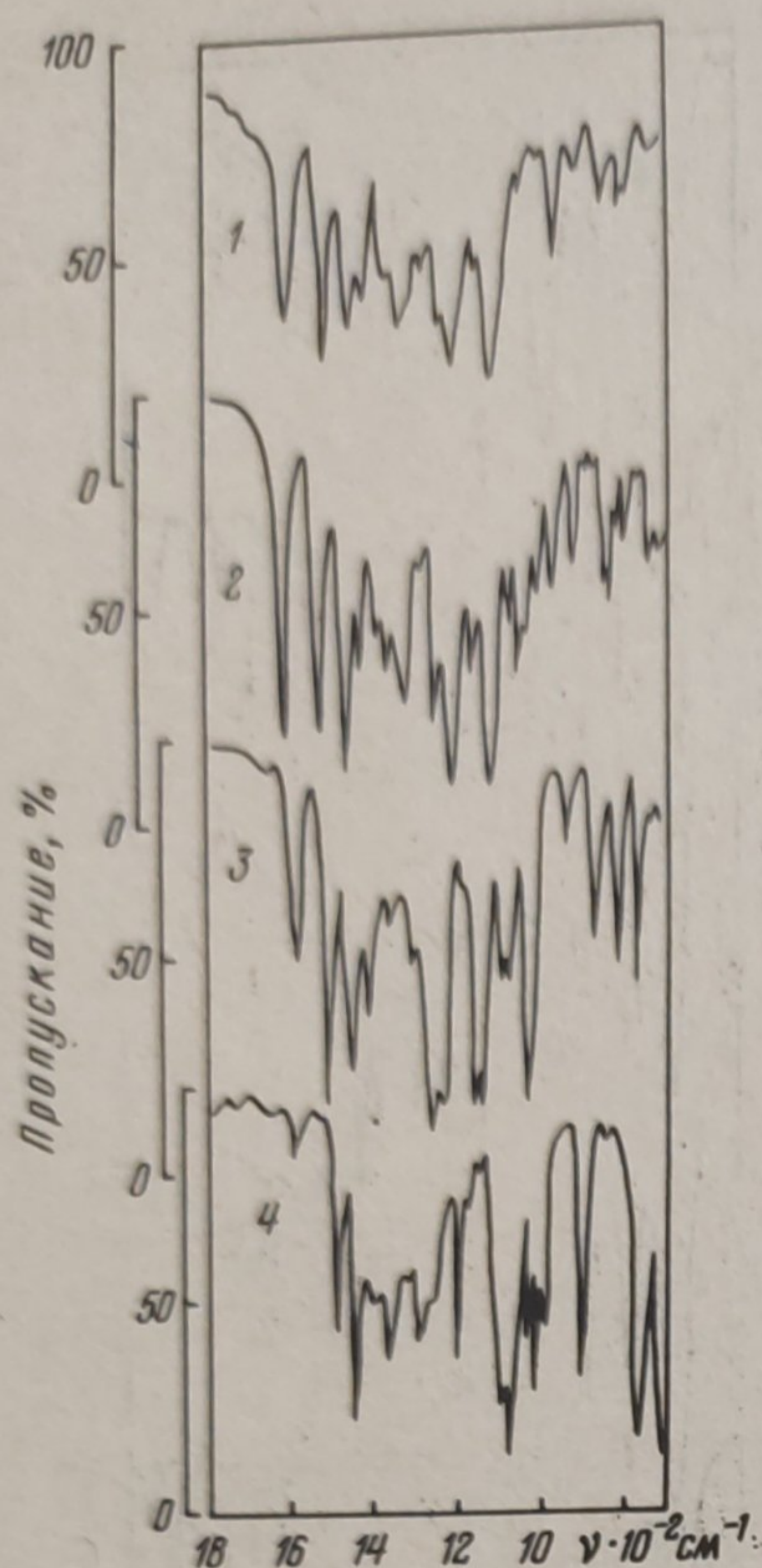


Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений:

1—3,5-диметокси-4-оксипропенил-бензола; 2—этилсирингилкарбинола; 3—метилвератрилкарбинола, 4—метилфенилкарбинола

ванилина и сиреневого альдегида (рис. 1), можно предположить, что наличие взаимодействия колебаний метоксильных групп в сирингильном ядре приводит к расщеплению полосы ν_{as} (C-O-C) 1270 см^{-1} на две с частотами 1285 и 1260 см^{-1} . Так как не может быть поворотных изомеров, отличающихся положением метоксильных групп в сирингильных ядрах, то вышеуказанное предположение вполне реально. Очевидно, такое же происхождение имеют полосы 1275 см^{-1} и 1245 см^{-1} в спектре этилсирингилкарбинола и 1285 и 1240 см^{-1} в спектре 3,5-диметокси-4-оксипропенилбензола (рис. 2). Для данных соединений интенсивность полосы, соответствующей более высокой частоте, меньше интенсивности низкочастотной полосы. Эти полосы, по-видимому, связаны с синфазными и антифазными колебаниями C-O-C в метоксилах. Наличие двух полос поглощения ν_{as} (C-O-C) метоксильных групп сирингильных ядер может быть вызвано также влиянием внутримолекулярной водородной связи фенольного гидроксила с атомом кислорода одной из метоксильных групп.

Спектры метилвератрилкарбинола и метилфенилкарбинола (рис. 2) интересны в том отношении, что в метилвератрилкарбиноле имеется две метоксильные группы, расположенные в ортоположении. Подобная группировка возникает при метилировании фенольных гидроксильных лигнина. Сопоставляя эти спектры, полосы 1235 и 1265 см^{-1} в спектре метилвератрилкарбинола можно интерпретировать как ν_{as} (C-O-C). Последняя полоса имеет более высокую интенсивность, чем первая. Наличие двух полос, очевидно, связано с расщеплением частот в ре-

Табл. 1. Частоты и интенсивности полос поглощения сложноэфирных связей

№	Вещество	$\nu (C = O)$			$\nu_{as} (C-O-C)$, см ⁻¹	$\nu_s (C-O-C)$, см ⁻¹
		ν , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-4}$ л 1-й способ	см ⁻² Г моль ⁻¹ 3-й способ		
1	Этиловый эфир гидроферуло- вой кислоты	1725	-	-	1205 1195	1040
2	Ацетат <i>n</i> -оксиацетофенона	1745	2,44	2,19	1215	1045
3	Ацетат <i>n</i> -оксипропиофенона	1745	1,95	2,24	1205 1225	1050
4	Ацетат ацетогваякона	1760	1,77	2,00	1205 1220 1240	1080
5	1-(3-метокси-4-ацетоксифенил)- пропанол-1	1745	2,17	2,22	1225	1075
6	β -гваяшиловый эфир ацетата ацетогваякона	1760	2,13	2,10	1210	1055

зультате взаимодействия колебаний, как и в случае сирингиловых ядер.

Обобщая вышесказанное, а также данные о частотах и относительных интенсивностях, вычисленных с применением метода базисной линии, полос поглощения эфирных связей метоксильных групп в ИК-спектрах других модельных соединений (всего исследовано 30 соединений, содержащих метоксильные группы), можно сделать следующее заключение.

Полоса симметричных валентных колебаний $C-O-C$ метоксилов гваяциловых ядер находится в интервале $1025-1045 \text{ см}^{-1}$. В спектрах исследуемых соединений эта полоса характеризуется средней интенсивностью, тогда как в спектрах соединений с сирингиловыми ядрами интенсивность ее значительно меньше. Полоса асимметричных валентных колебаний $C-O-C$ метоксильных групп гваяциловых ядер наблюдается в интервале $1260-1285 \text{ см}^{-1}$. В спектрах соединений с сирингиловыми ядрами данная полоса расщепляется на две, которые находятся соответственно в интервалах $1225-1260 \text{ см}^{-1}$ и $1275-1285 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность первой полосы значительно выше, чем интенсивность второй. Расщепление полосы $\nu_{as}(C-O-C)$ на две имеет место также и для ядер, содержащих две метоксильные группы в положениях 2,4 и 3,4 бензольного кольца. В последнем случае полосы располагаются соответственно в интервалах $1235-1255 \text{ см}^{-1}$ и $1260-1270 \text{ см}^{-1}$. Однако в отличие от сирингиловых ядер, наблюдается обратное соотношение интенсивностей полос, т.е. полоса, смещенная в низкочастотную область, имеет более низкую интенсивность. Следует отметить, что расщепление полосы $\nu_{as}(C-O-C)$ наблюдается также и в спектрах β -гваяцилового эфира, α -гваяцилгликоля и β -гваяцилового эфира ацетата ацетогваякона, в которых метоксильные группы находятся в ортоположении с алкил-арильной эфирной связью.

Поглощение сложноэфирных связей ацетильных групп. Частоты полос поглощения сложноэфирных связей ацетильных групп приведены в табл. 1. Здесь же указана интегральная интенсивность (A) полосы $\nu(C=O)$ сложноэфирной группы, которая определялась по методу Рамсея [11] способами 1 и 3, а также полуширина полосы $\Delta\nu_{1/2}$. Как видно из табл. 1, частоты валентных колебаний $\nu(C=O)$ ацетильных групп находятся в интервале $1745-1760 \text{ см}^{-1}$, а полосы $\nu_{as}(C-O-C)$ этих же групп располагаются в области $1205-1240 \text{ см}^{-1}$, при этом в спектре ацетата ацетогваякона вместо одной полосы наблюдается три с максимумами поглощения при 1205 , 1220 и 1240 см^{-1} . Подобное расщепление полосы $\nu_{as}(C-O-C)$ на три в спектрах ацетатов наблюдалось в работе [12]. Симметричным валентным колебаниям $\nu_s(C-O-C)$ эфирных связей ацетильных групп соответствует полоса очень низкой интенсивности, расположенная в интервале $1045-1075 \text{ см}^{-1}$.

Полоса $\nu(C=O)$ характеристична и по интенсивности. Интегральная интенсивность данной полосы, как видно из табл. 1, для исследуемых соединений находится в пределах $2,00 \cdot 10^4 - 2,25 \cdot 10^4 \text{ л. см}^{-2} \text{ гмоль}^{-1}$.

Полученные результаты относительно частот и интенсивностей полос поглощения эфирных связей модельных соединений лигнина могут быть использованы для идентификации гваяциловых и сирингиловых

ядер, интерпретации спектров лигнина, а также количественного определения ацетильных групп в некоторых препаратах лигнина спектроскопическим методом.

Литература

1. H.L. Hergert, E.F. Kurth. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 7, 1622 (1953).
2. H.L. Hergert. *J. Organ. Chem.*, 25, 3, 405 (1960). 3. K.H. Ekman, J.J. Lindberg. *Paperi ja Puu*, 42, 1, 21 (1960). 4. A.J. Mitchell. *Austral. J. Chem.*, 19, 12, 2285 (1966). 5. K.V. Sarkanen, Chang Hou-Min, Ericsson Bernt. *Tappi*, 50, 11, 572 (1967). 6. В.Н. Немировский, И.В. Соколов, А.Е. Егоров, М.И. Чудаков. *Химия древесины*, 9, 99 (1971). 7. L. Balhar, V. Miklosova. *Sb. Výsk. pr. odboru celul. a pap.*, 15, 27 (1970). 8. Л.П. Гольман, В.М. Резников. *ЖПС* (в печати). 9. К. Наканиси. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М., 1965, 42. 10. *Применение спектроскопии в химии*. Под ред. Веста. М., 1959, 399. 11. D. A. Ramsay. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 72 (1952). 12. R.N. Jones, F. Herling. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1152 (1956).