

В. М. РЕЗНИКОВ, Л. В. ЧИРИЧ, С. Ф. ЯКУБОВСКИЙ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У α -УГЛЕРОДНОГО АТОМА ГВАЯЦИЛГЛИЦЕРИНОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЛИГНИНА

Все более широкое признание в химии лигнина получает представление, что важнейшие реакции пропановой цепи структурных единиц следует относить к реакциям нуклеофильного замещения [1—5]. Если это так, то следует считать равновероятной атаку нуклеофилом всех трех атомов углерода боковой цепи.

Это подтверждается выделением из щелоков сульфитной варки древесины α -, β - и α -, γ -дисульфокислот гваяцил- и сирингилпропана [6, 7], обнаружением среди продуктов сульфитирования модельных соединений 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропансульфокислоты-3 [8], β -стирилсульфокислоты и α -, β -дисульфокислоты гваяцилэтана [9].

В то же время, хотя нуклеофильная атака направлена на все три атома углерода, в идентичных условиях скорость реагирования у C_{α} -, C_{β} - и C_{γ} -атомов будет различна. На основании известных в химии лигнина данных и общих теоретических соображений для реакций в кислой среде по реакционной способности их можно расположить в ряд $C_{\alpha} > C_{\gamma} > C_{\beta}$, а в щелочной — $C_{\alpha} > C_{\beta} > C_{\gamma}$.

С целью количественно оценить соотношение скоростей нуклеофильного замещения у наиболее активных C_{α} - и C_{γ} -атомов мы определили константы скорости сульфитирования в кислой среде соответствующих модельных соединений — 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1 и 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-3. При pH 2,0 и температуре 80° были найдены константы скорости реакции по бисульфиту, которые соответственно равны $5,26 \cdot 10^{-3}$ и $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, т. е. установлено, что у C_{α} -атома скорость сульфитирования примерно в 50 раз выше. В более сложно построенных структурных фрагментах лигнина константы скорости изменятся, но существенное различие в скоростях реагирования сохранится неизбежно.

Высокая реакционная способность бензильного положения общеизвестна и не требует дополнительных доказательств, однако

полученный результат интересен тем, что показывает порядок величин, характеризующих соотношение скоростей реагирования у C_{α} - и C_{γ} -атомов.

Как известно, нуклеофильному замещению всегда сопутствует реакция элиминирования, причем у C_{α} -атома для нее также создаются наиболее благоприятные условия, так как увеличение протяженности π -электронной системы молекулы дает определенный энергетический выигрыш. На важную роль реакции элиминирования в превращениях лигнина указывают как реакции модельных соединений [10—13], так и обнаружение ряда низкомолекулярных веществ в продуктах кислотной и щелочной деструкции лигнина [14—16].

Если проанализировать многочисленные данные о реакциях нуклеофильного замещения и превращениях макромолекулы лигнина при воздействии на нее кислотами и основаниями, то для гваяцилглицериновых структурных единиц¹ можно попытаться важнейшие превращения обобщить в схеме 1.

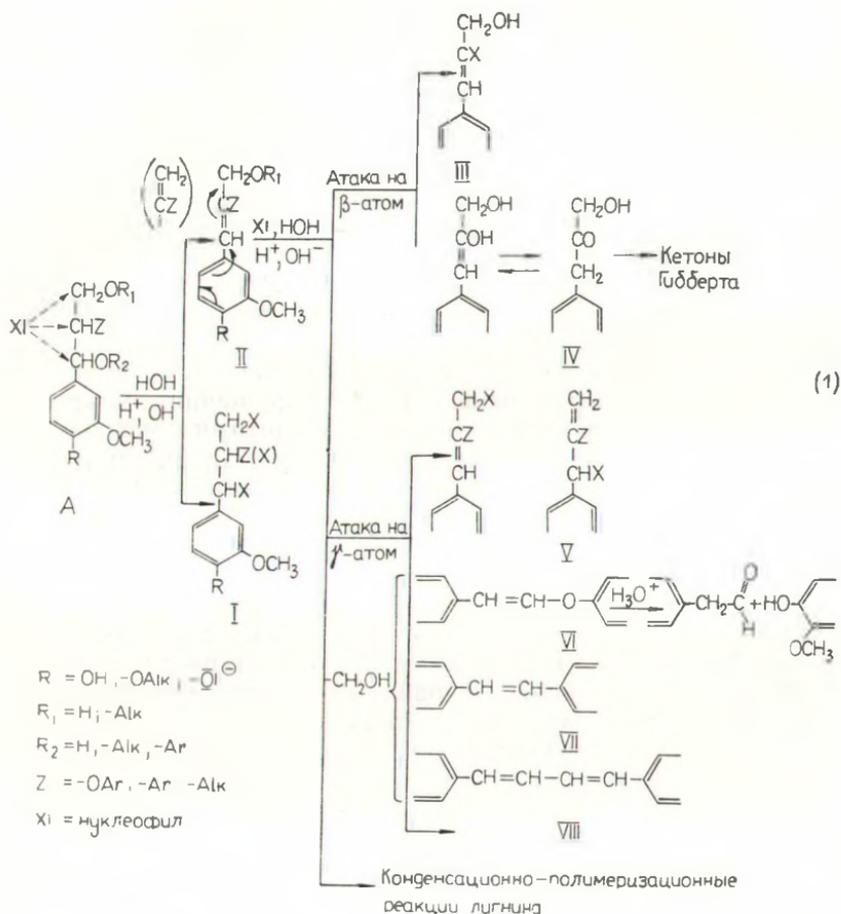
Атака гваяцилглицериновых структурных единиц А нуклеофилом X должна привести к замещению функциональных групп у C_{α} -, C_{β} - и C_{γ} -атомов с образованием продукта I. Фактически замещение происходит главным образом только у C_{α} -атома. Одновременно вследствие реакции элиминирования возможно образование структуры II, у которой благодаря наличию α -, β -двойной связи созданы условия для передачи эффекта сопряжения от ароматического кольца к C_{β} - и C_{γ} -атомам. Этот эффект повышает реакционную способность β - и, особенно, γ -положения.

При атаке C_{β} -атома структуры II нуклеофилом может происходить замещение Z на X с образованием структуры III. В то же время вследствие реакции гидролиза β -эфирной связи происходит образование группировки ω -оксигваяцилацетона IV, способной в дальнейшем трансформироваться в кетоны Гибберта [17].

Атака нуклеофилом C_{γ} , с одной стороны, приводит к нуклеофильному замещению функциональной группы, которое в сильнокислой среде сопровождается аллильной перегруппировкой V [18], с другой — атака C_{γ} молекулами растворителя вызывает разрыв $-C_{\beta}-C_{\gamma}$ -связи с элиминированием метилольной группы². В результате из соответствующих структурных фраг-

¹ В понятие «гваяцилглицериновая структурная единица» мы включаем структуры гваяцилпропана, образующие димерные фрагменты типа β -гваяцилового эфира, гваяцилглицерина, пинорезинола, фенилкумарана, дигваяцилпропана, а также кониферилловые спиртовые единицы.

² Эту реакцию рассматривают как обратную реакцию Принса, исключая стадию образования неспредельного соединения [19], однако экспериментально этот механизм не доказан.



ментов лигнина образуются группировки β -стирилового эфира VI, стильбена VII и I, 4-дигваяцилбутадиена VIII [4, 19]. Благодаря наличию кратной связи в высокоактивной группировке *n*-оксикоричного спирта структура II также дает начало ряду конденсационно-полимеризационных превращений лигнина, приводящих к формированию жесткой трехмерной сетки и к его инактивации [20].

Учитывая особенно важное значение превращений, протекающих в бензильном положении, на простейших моделях была изучена кинетика реакций нуклеофильного замещения и элиминирования α -гидроксильной группы и одновременно найдена зависимость скорости этих реакций от величины pH и температуры [21—23].

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛОВОЙ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ

В качестве модельного процесса нуклеофильного замещения была избрана реакция сульфитирования ванилинового спирта и этилгваяцилкарбинола, а для реакции элиминирования — превращение последнего в изоэвгенол.

Обе реакции осуществлялись в мягких температурных условиях (50 — 90°), с тем чтобы исключить или, во всяком случае, свести к минимуму вероятные побочные превращения.

Зависимость эффективных констант скорости реакций первого порядка по спирту от величины рН и температуры показана на рис. 1, откуда видно, что обе реакции протекают в условиях гомогенного кислотно-основного катализа.

Определение общего порядка реакции и расчет эффективных кинетических параметров, таких, как энергия и энтропия активации, позволили наметить схемы процессов, учитывающие влияние на механизм превращения величины рН среды (схемы 2 и 3) [22, 23].

В общем случае реакция нуклеофильного замещения протекает по механизму SN_2 . В чистом виде при сульфитировании простейших моделей он реализуется в интервале значений рН $5,5$ — $8,0$. При меньших значениях рН в реакции начинает занимать значительное место механизм SN_1 , который становится доминирующим при $pH < 2,0$. При $pH > 8,5$ на SN_2 -реакцию, вероятно, накладывается процесс, протекающий через стадию образования хинонметида. Поскольку это превращение соответствует реакции первого порядка и происходит с наименьшей скоростью, общий порядок реакции при $pH > 8,5$ становится дробным и константа

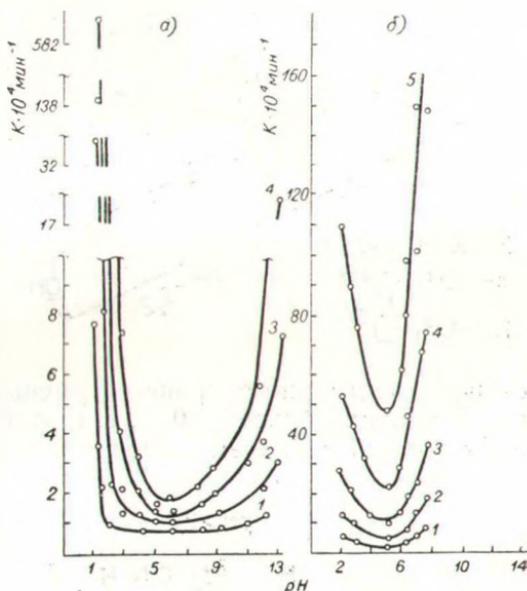
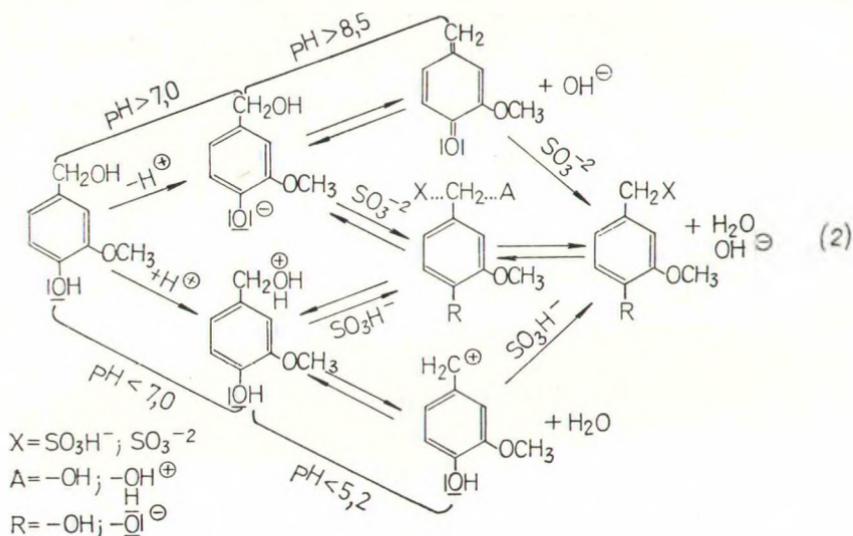
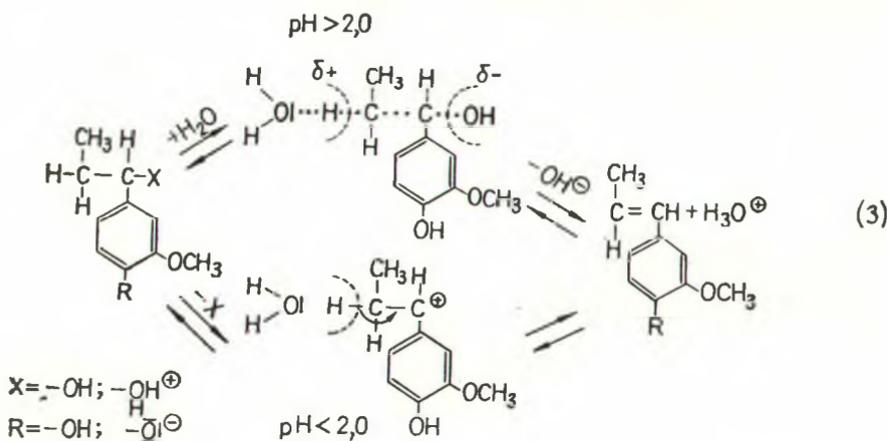


Рис. 1. Зависимость констант скорости элиминирования бензиловой спиртовой группы этилгваяцилкарбинола (а) и сульфитирования ванилинового спирта (б) от значения рН и температуры:

1 — 50° ; 2 — 60° ; 3 — 70° ; 4 — 80° ; 5 — 90° .

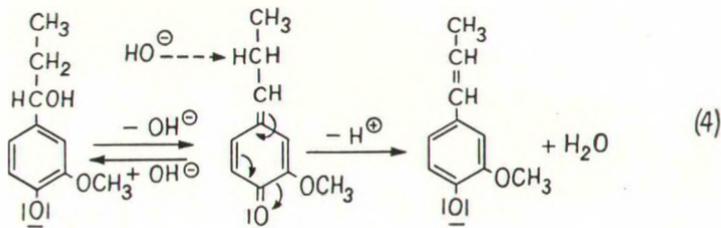


скорости суммарного процесса уменьшается. При $\text{pH} > 10,5$ порядок реакции близок 1,0, т. е. в этой области значений pH хинонметидный механизм становится определяющим.



Реакции элиминирования в общем случае, очевидно, соответствует механизм $E2$, однако при $\text{pH} < 2,0$ реализуется в чистом виде специфический катализ [21]. В этой же точке скачкообразно растут константа скорости реакции и энтропия активации, что указывает на вероятность механизма $E1$. При $\text{pH} > 11,0$ наблюдается линейная зависимость скорости процесса от концентрации

гидроксильных ионов, однако здесь специфический катализ не столь очевиден. Не исключено, что в щелочной среде на $E2$ -реакцию накладывается превращение, включающее промежуточное образование хинонметида:



Экспериментальные доказательства, свидетельствующие об образовании хинонметидов при нуклеофильном замещении в щелочной среде, недавно были получены Микше и Йогансоном [24].

КОНКУРЕНЦИЯ РЕАКЦИЙ СУЛЬФИТИРОВАНИЯ И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

На рис. 1 показаны зависимости констант скорости реакций от значения pH и температуры. Эти зависимости внешне аналогичны, однако при внимательном рассмотрении нетрудно обнаружить существенные различия. В частности, отчетливо видно, что константа скорости сульфитирования с повышением температуры растет быстрее в области pH, примыкающей к нейтральной точке, в то время как константа реакции элиминирования с повышенным температурой особенно быстро растет вблизи крайних значений шкалы pH. Более наглядно предпочтительное течение каждой из этих реакций обнаруживается при рассмотрении рис. 2 и 3.

Из рис. 2 хорошо видно, что скорость сульфитирования в наибольшей степени превышает скорость элиминирования при pH 8,5, а наиболее благоприятные условия для реакции элиминирования создаются при $\text{pH} < 2,0$ и $\text{pH} > 11,5$.

Очень важно, что температурные коэффициенты реакций сульфитирования и элиминирования различны, причем если для первой этот коэффициент равен 2,0—2,2 и почти не зависит от концентрации водородных ионов, то для второй его зависимость от величины pH весьма значительна. Например, при pH 1,0 $\gamma = 4,2$, а при pH 5,0 $\gamma = 1,2$. Это обстоятельство позволяет для каждого значения pH найти температуру равных значений константы скорости реакции.

На рис. 3 (прямые 1 и 2) представлена зависимость от температуры логарифма констант скорости сульфитирования этилгва-

яцилкарбинола и элиминирования его бензильной спиртовой группы. Экстраполяция прямых до пересечения позволяет для рН 1,6 определить температуру, при которой константы скорости равны. Аналогично был найден еще ряд точек, что позволило в интервале значений рН от 0,1 до 8,0 найти линию, разделяющую зоны преимущественного течения той или иной реакции (кривая 3). Заштрихованная на диаграмме зона ограничивает область значений рН и температуры, где скорость элиминирования превышает скорость сульфитирования.

Хотя эта диаграмма иллюстрирует поведение простейшего модельного соединения, тем не менее она в наглядной форме раскрывает важнейшие особенности технологических режимов сульфитной варки целлюлозы. В частности, из диаграммы видно, почему при кислых сульфитных варках, где значения рН варочного раствора колеблются от 0,9 до 1,5, необ-

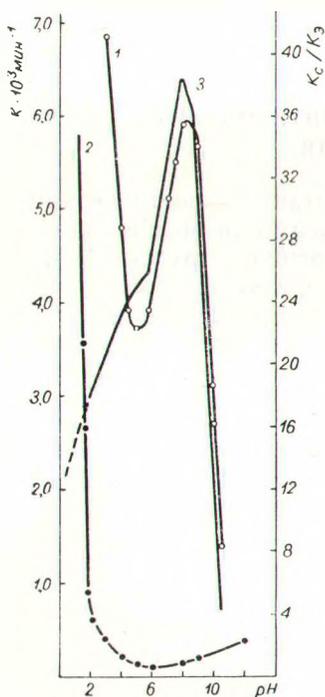


Рис. 2. Соотношение $K_c/K_s = f(\text{pH})$ для реакций сульфитирования и элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола (70°C):
1 — K_c ; 2 — K_s ; 3 — K_c/K_s .

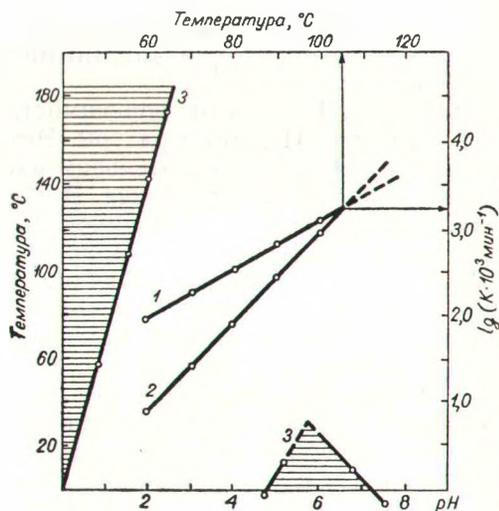


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая область преимущественного течения реакций сульфитирования и элиминирования этилгваяцилкарбинола в зависимости от значения рН и температуры:

1 — зависимость от температуры константы скорости сульфитирования при рН 1,60; 2 — зависимость от температуры константы скорости элиминирования бензильной спиртовой группы при рН 1,60; 3 — линия, разделяющая области преимущественного течения реакций сульфитирования и элиминирования.

ходим медленный подъем температуры, и если для верхней границы значений рН приемлема стоянка при 105—110°, то для нижней границы температуру стоянки следовало бы снизить до 70°.

Хорошо видно, что бисульфитные и нейтральные сульфитные варки могут быть реализованы по более простому температурному графику и при высоких температурах, так как при значениях рН выше 2,0 течение реакции элиминирования весьма ограничено и, следовательно, замедлены процессы инактивации лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lindgren B.* — Svensk papperstidn., **55**, 1952, 78.
2. *Lindgren B.* — Acta chem. scand., **17**, 1963, 2199.
3. *Ivnas L., Lindberg B.* — Acta chem. scand., **15**, 1961, 1081.
4. *Gierer J.* — Svensk papperstidn., **73**, 1970, 571.
5. *Резников В. М.* — В кн.: Общая и прикладная химия, 2. Минск, 1970, 34, 52.
6. *Parrish J.* — J. Chem. Soc., **1967**, 1145.
7. *Glenie D.* — Tappi, **49**, 1966, 237.
8. *Елкин В. В.* Канд. дисс. М., 1969.
9. *Gellerstedt G., Gierer J.* — Acta chem. scand., **24**, 1970, 1645.
10. *Adler E., Pepper J., Eriksoo E.* — Ind. Engng Chem., **49**, 1957, 1396.
11. *Gierer J., Norén I.* — Acta chem. scand., **16**, 1962, 1713.
12. *Nimz H.* — Chem. Ber., **99**, 1966, 2638.
13. *Adler E., Falkehaug J., Marton I., Halvarsson H.* — Acta chem. scand., **18**, 1964, 1313.
14. *Richtzenhein H., Hofe C.* — Chem. Ber., **72**, 1930, 1890.
15. *Lundquist K.* — Acta chem. scand., **18**, 1964, 1316.
16. *Lundquist K., Miksche C.* — Tetrahedron Letters, **25**, 1965, 2131.
17. *Hedlund K., Lundquist K.* — Acta chem. scand., **21**, 1967, 1750.
18. *Felicetta V. F., Glenie D., McCarthy J.* — Tappi, **50**, 1967, 170.
19. *Lundquist K., Eriksoo E.* — Acta chem. scand., **24**, 1970, 3681.
20. *Резников В. М.* — В кн.: Химия древесины, 4, Рига, 1969, 5.
21. *Резников В. М., Чирич Л. В.* — В кн.: Химия древесины, 10. Рига, 1971, 109.
22. *Резников В. М., Чирич Л. В.* — В кн.: Химия древесины, 10. Рига, 1971, 117.
23. *Резников В. М., Якубовский С. Ф.* — В кн.: Химия древесины, 11, Рига, 1972, 61.
24. *Miksche C., Johansson B.* — Acta chem. scand., **26**, 1972, 289.