

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ С—С СВЯЗЕЙ ПРИ КИСЛОТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЛИГНИНА

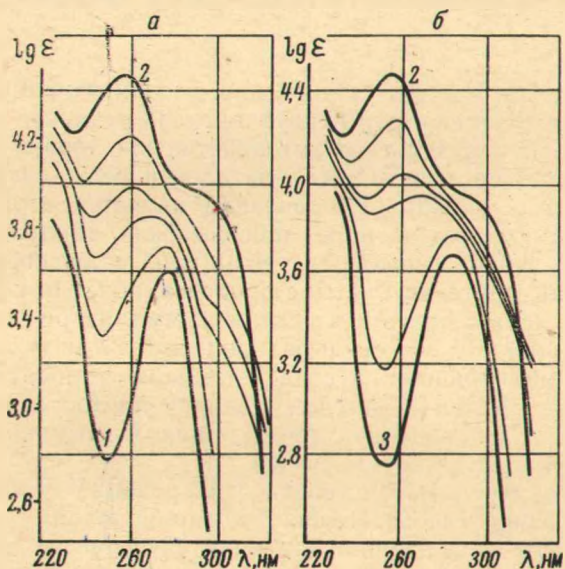
Ранее [1—3] было установлено, что инактивация лигнина обусловливается в первую очередь реакцией элиминирования, в результате которой лигнин теряет наиболее реакционно-способные *n*-оксисбензиловые спиртовые и эфирные группы. Конденсация является вторичным процессом, протекающим при высоких температурах. Отсюда стало очевидным, что при делигнификации древесины протекают четыре процесса, попарно конкурирующие друг с другом: в стадии пропитки при температурах ниже 110 °С — сульфитирование лигнина и реакция элиминирования; в стадии подъема температуры и конечной стоянки — гидролиз твердой лигносульфоновой кислоты и конденсация, приводящая к возникновению трехмерной сетки С—С связей.

Как отмечено выше, среди этих реакций особо важное значение имеет реакция элиминирования. Целью настоящего исследования является изучение на моделях кинетики реакции элиминирования и С—С конденсации. В качестве объектов исследования выбраны этилгваяцилкарбинол 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1 и изоэвгенол 1-(4-окси-3-метоксипропенил)-бензол — соединения, моделирующие фрагменты лигнина, ответственные за течение реакций элиминирования и конденсации.

Имеющиеся по этому вопросу литературные данные являются неполными и носят противоречивый характер. Так, например, Елкин и Шорыгина [4] на основании проведенных ими сульфитных варок этилгваяцилкарбинола и изоэвгенола в широких пределах рН при температуре 135 °С пришли к выводу, что вряд ли изоэвгенол является промежуточным продуктом при образовании диизо-

эвгенола из этилгваяцилкарбинола. Зарубин [5], напротив, предложил схему процесса, согласно которой при нагревании этилгваяцилкарбинола с кислотами и щелочами происходит вначале отщепление элементов воды с образованием изоэвгенола с последующей его димеризацией.

Для выяснения действительного механизма реакции нами в широком температурном интервале была изучена кинетика превращения этилгваяцилкарбинола в динзо-



Динамика изменения УФ-спектров реакционной смеси:

*а*—реакции элиминирования; *б*—реакции С—С конденсации. 1—этилгваяцилкарбинол; 2—изоэвгенол; 3—динизоэвгенол

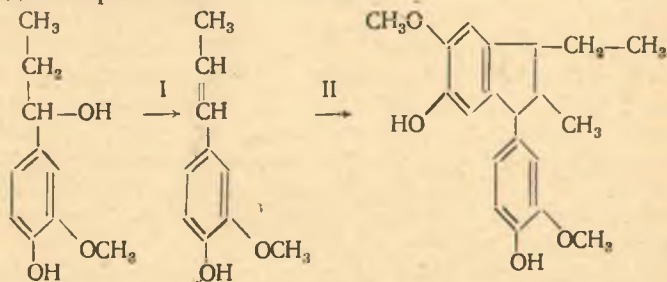
эвгенол. При этом удалось отчетливо обнаружить промежуточные стадии процесса.

Была применена следующая методика исследования: исследуемое вещество растворяли в буферном растворе с заданным рН и помещали в ультратермостат, нагретый до соответствующей температуры. Через определённые интервалы времени производили отбор проб, которые немедленно охлаждались до комнатной температуры. За

течением реакции следили по изменению УФ-спектра поглощения реакционной смеси (рис. 1, а, б).

На рис. 1, а, б жирными линиями представлены спектры этилгваяцилкарбинола, изоэвгенола и диизоэвгенола. Тонкими линиями показаны спектры проб, взятых из реакционной смеси через определенные промежутки времени. Как видно из рис. 1, а, с течением времени происходит постепенное смещение  $\lambda_{\max}$  от  $280_{\text{м}\mu}$  исходного этилгваяцилкарбинола к  $\lambda_{\max}$   $260_{\text{м}\mu}$ , максимуму, характерному для изоэвгенола. Соответственно возрастает и интенсивность поглощения. Из рис. 1, б хорошо виден переход спектра изоэвгенола в спектр диизоэвгенола.  $\lambda_{\max}$  постепенно смещается от  $260_{\text{м}\mu}$  исходного изоэвгенола к  $\lambda_{\max}$   $285_{\text{м}\mu}$ , максимуму, характерному для диизоэвгенола. Примерно через 30 час от начала реакции из реакционной смеси начинал выпадать осадок. Температура плавления  $169-170^\circ\text{C}$  и УФ-спектр последнего свидетельствуют о том, что это диизоэвгенол. Нагревание этилгваяцилкарбинола в том же буферном растворе также в конечном счете приводило к выпадению осадка диизоэвгенола.

Таким образом, динамика спектральных изменений реакционной смеси с исчерпывающей наглядностью иллюстрирует, что процесс димеризации этилгваяцилкарбинола в диизоэвгенол протекает через промежуточную стадию образования изоэвгенола



Описанная выше методика была использована нами для нахождения кинетических параметров обеих стадий процесса. Для этого через определенные промежутки времени замеряли оптическую плотность реакционной смеси при длине волны  $310_{\text{м}\mu}$ . Указанную длину волны использовали для замера оптической плотности, так как она характерна только для промежуточного изоэвгенола

и на нее не накладывается поглощение ни начального, ни конечного продуктов реакции. В таблице приведены кинетические параметры реакций I и II.

Таблица

**Кинетические параметры процесса димеризации этилгваяцилкарбинола в диизоэвгенол \***

Условия опыта		K · 10 <sup>4</sup> мин <sup>-1</sup>	γ**	E кал/моль	ΔS* кал/моль · град
Температура, °C	pH				
Этилгваяцилкарбинол → Изоэвгенол					
40	1,3	0,966	3,8	28115	+13,88
50		3,680			
60		14,300			
Изоэвгенол → Диизоэвгенол					
60	1,3	2,50	3,4	24427	+0,39
70		8,50			
80		29,00			

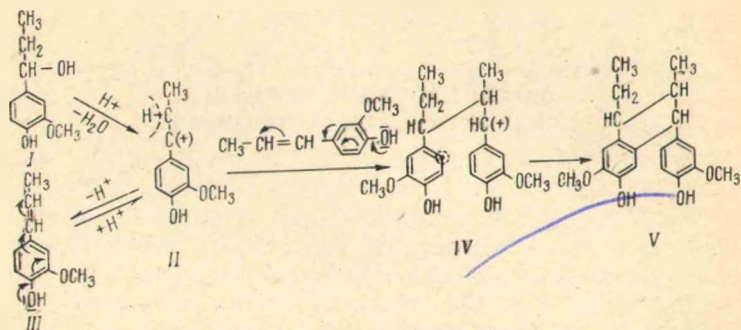
\* Константы скорости обеих стадий процесса рассчитывались интегральным методом по кинетическому уравнению первого порядка, энергия активации — по уравнению Аррениуса, энтропия активации — по уравнению Эйринга [6, 7].

\*\* Температурный коэффициент реакции.

Данные таблицы позволяют сделать важное заключение о механизме превращения этилгваяцилкарбинола в диизоэвгенол. Хорошо, видно, что в идентичных условиях реакции (строки 3 и 4) константа скорости реакции элиминирования I примерно в шесть раз выше константы скорости C — C конденсации II, что объясняет течение процесса через устойчивый промежуточный продукт — изоэвгенол.

Положительное значение энтропий активации указывает на то, что обе стадии процесса протекают через стадию образования карбоний — катиона соответственно по механизмам EI и S<sub>N</sub>I. Однако, поскольку димеризация требует определенной ориентации молекул относительно друг друга, значение энтропии активации для стадии II резко уменьшается (соответственно +13,88 и +0,39 кал/моль · град).

Таким образом, механизм превращения можно представить схемой



Протон (катализатор процесса) атакует бензиловый спиртовый гидроксил (стадия I) и образует оксониевую соль. Последняя, теряя воду, превращается в карбоний-катион II. Здесь процесс разветвляется с образованием продуктов III и V. Так как скорость превращения II  $\rightarrow$  III в шесть раз выше скорости превращения II  $\rightarrow$  V, то в реакционной смеси накапливается изоэвгенол III. Последний постепенно через тот же карбоний-катион II и димерный катион IV превращается в диизоэвгенол V.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Резников, Т. В. Сухая. «Химия древесины», № 1. Рига, 1967.
2. В. М. Резников, И. В. Сенько, Т. В. Сухая. «Химия древесины», № 2. Рига, 1968.
3. В. М. Резников, И. В. Сенько, А. Д. Алексеев. «Химия древесины», № 3. Рига, 1968.
4. В. В. Елкин, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, сер. хим., № 10, 1788, 1966.
5. М. Я. Зарубин. Изв. вузов. Лесной журнал, № 6, 130—137, 1966.
6. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965.
7. К. Б. Яцимирский. Кинетические методы анализа. М., 1967.