

В. М. РЕЗНИКОВ

РЕАКЦИИ У β - И γ -УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ ГВЯЦИЛГЛИЦЕРИНОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЛИГНИНА *

Для β -углеродного атома пропановой цепи характерны только два типа химических связей: С—С-связь со смежной структурной единицей лигнина и арил-алкильная эфирная связь. Поэтому основным типом химического превращения у β -атома следует рассматривать реакцию расщепления β -арил-алкильной эфирной связи. Кроме того, как будет показано ниже, важную роль играют вторичные реакции, такие, как отщепление γ -метилольной группы, перегруппировки и реакции конденсации.

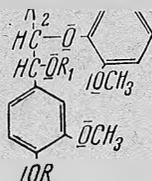
О реакциях у γ -углеродного атома нам почти ничего неизвестно, однако работы последних лет дают основание полагать, что пропановая цепь типа аллилового спирта играет более существенную роль, чем ранее считалось [1, 2], и что γ -гидроксильная группа участвует в реакции с сульфитным варочным раствором.

1. Расщепление β -арил-алкильной эфирной связи

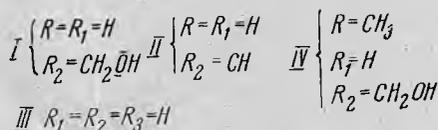
Опыты с модельными соединениями и изолированным лигнином показали, что расщепление β -эфирной связи происходит как в кислой, так и в щелочной среде.

Адлер, Пеппер и Эриксу [3] нашли, что при нагревании β -гваяцилового эфира-гваяцилглицерина в водном диоксиде, содержащем 0,2н НСl, образуется гваякол, а препараты лигнина превращаются в нерастворимый продукт, имеющий повышенное содержание фенольных гидроксиллов. Одновременно из диоксанового раствора были выделены кетоны Гибберта и ряд других мономерных продуктов, образующихся в результате вторичных превращений пропановой цепи [4].

При нагревании с 2н. едким натром модели I, II и III расщеплялись, образуя гваякол с выходом 50, 80 и 70% соответственно [5].



(1)



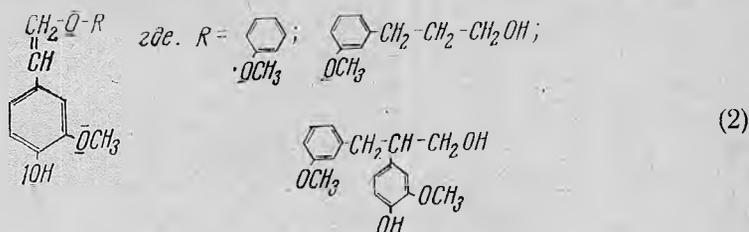
Гирер и Норен [6] указывают, что при натронной варке β -эфирная связь расщепляется особенно легко, если алкилирован фенольный гидроксил — модель IV.

* Сообщение 2 из серии работ по реакционной способности лигнина.

Гирер с сотр. [7] показали также, что при натронной варке ряда препаратов лигнина Бьеркмана содержание фенольных гидроксидов возрастает на 0,21—0,26 на одну метоксильную группу. Это почти в два раза превосходит общее количество α-арил-алкильных эфирных связей, имеющих в лигнине, и, значит, образование новых фенольных гидроксидов происходит также и за счет расщепления β-эфирных связей.

Нимц [8] подвергал натронному расщеплению β-дигидродегидрокониферилловый эфир вератрилглицерина и с 63%-ным выходом получил дигидрокониферилловый спирт.

Одновременно все перечисленные выше авторы отмечают, что если фенольный гидроксил гваяцилового ядра свободен, во всех случаях в щелочной среде образуется энольный эфир V.

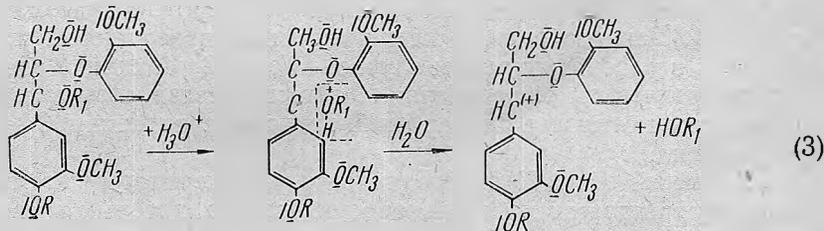


Таким образом, в щелочной среде реакции гидролитического расщепления β-эфирной связи сопутствует реакция элиминирования элементов воды и метилольной группы, причем в последнем случае в продуктах реакции обнаруживается формальдегид.

Образование формальдегида при нагревании лигнина с кислотами было открыто Фрейденбергом [9, 10], который затем совместно с Вильке [11] показал, что формальдегид образуется в значительных количествах только при условии, что модель в α-положении к ароматическому кольцу содержит гидроксильную группу.

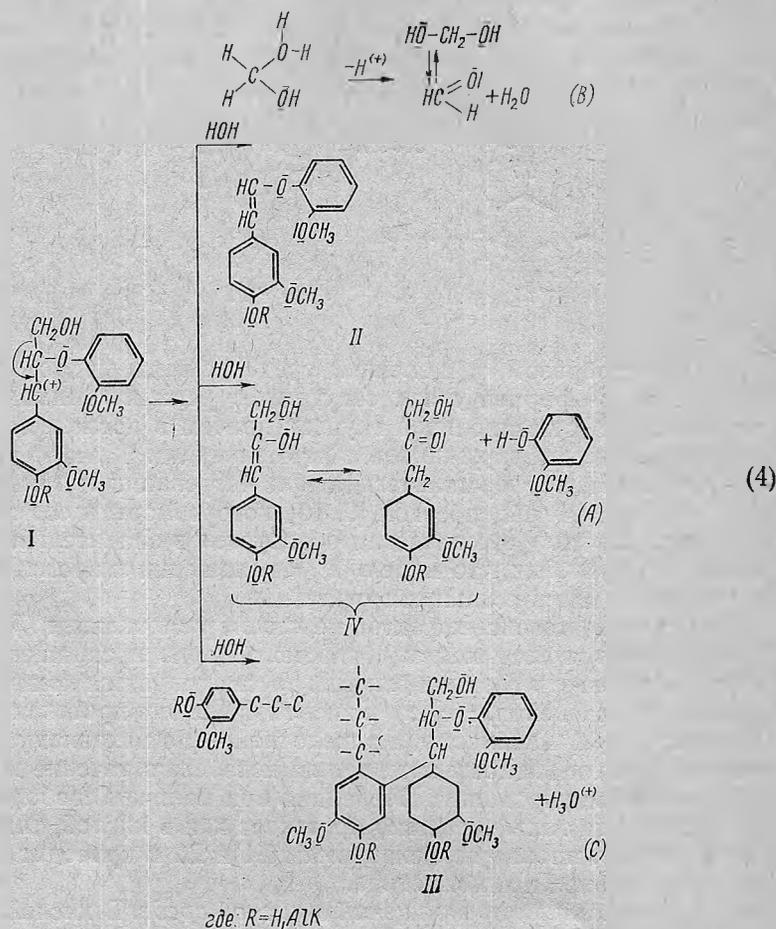
В свете изложенных фактов механизм расщепления β-эфирной связи представляется следующим образом: подобно превращениям у α-углеродного атома эти реакции должны рассматриваться как реакции нуклеофильного замещения, причем в кислой среде они протекают по карбоний-ионному S_N1-механизму, а в щелочной — по механизму S_N2. Параллельно нуклеофильному замещению неизбежно течение конкурирующей реакции элиминирования. Последняя при наличии свободного фенольного гидроксидла также успешно протекает как в кислой, так и в щелочной среде соответственно по механизмам E1 и E2 и приводит к образованию энольного эфира и хинонметида.

1. 1. Механизм превращений в кислой среде. В кислой среде все превращения начинаются с протонирования кислорода у α-углеродного атома с последующим элиминированием группировки HOR₁.



где: R = H, Алк, R₁ = H₁, Алк, Ар

Образовавшийся карбоний-катион термодинамически неустойчив, и его стабилизация может происходить тремя путями [4]: расщеплением β -арил-эфирной связи (A), расщеплением β -, γ — C—C-связи (B) и захватом электронов какого-либо нуклеофильного центра смежной молекулы (C). Первая реакция приводит к образованию нового фенольного гидроксила и β -кетонной группы, вторая — к образованию формальдегида и непредельного эфира, третья — к сшивке смежных цепей и возникновению новых C—C-связей, т. е. конденсации.



Первопричиной первых двух реакций служат электронные смещения, вызываемые положительным зарядом α -углеродного атома карбоний-катиона-1. Важную роль во всех трех типах превращений играет растворитель, в рассматриваемом случае — вода. В реакции A она участвует в гидролитическом расщеплении β -эфирной связи, в реакции B служит акцептором метилольного карбоний-катиона, в реакции C — акцептором протона.

Энольный эфир II присоединяет к β -углеродному атому протон и опять превращается в бензилкарбоний-катион, который в свою очередь может стабилизироваться либо гидролитическим расщеплением эфирной связи, либо вступая в реакцию конденсации.

ω-оксигваяцилацетон IV также претерпевает вторичные превращения и в результате ряда перегруппировок образует кетоны Гибберта и ряд других низкомолекулярных веществ. Например, Адлер с сотр. из продуктов ацидолиза MWL выделил 9 мономерных продуктов, несомненно, образующихся из структурных единиц β-арилэфирного типа [4].

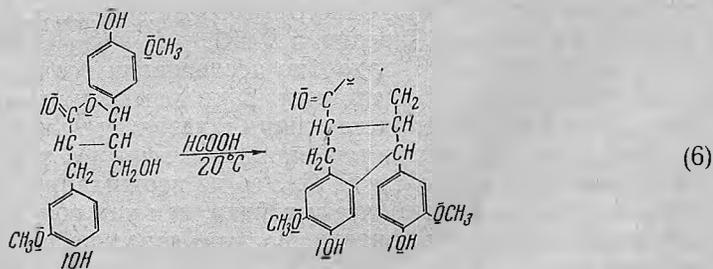
При конденсации атака карбоний-катиона может быть направлена на 5- и 6-положение ароматического ядра или на π-связь боковых цепей смежных структурных единиц.

О том, что конденсация лигнина может происходить с образованием С—С-связи в 6-ом положении, говорил уже тот факт, что при перманганатном окислении изолированных лигнинов в продуктах реакции была найдена метагемипиновая кислота, отсутствующая в продуктах окисления древесной муки. Однако это обстоятельство прошло незамеченным, и большинство авторов [12—15], обсуждая схемы конденсации, обычно имеют в виду 5-е положение ароматического жольца.

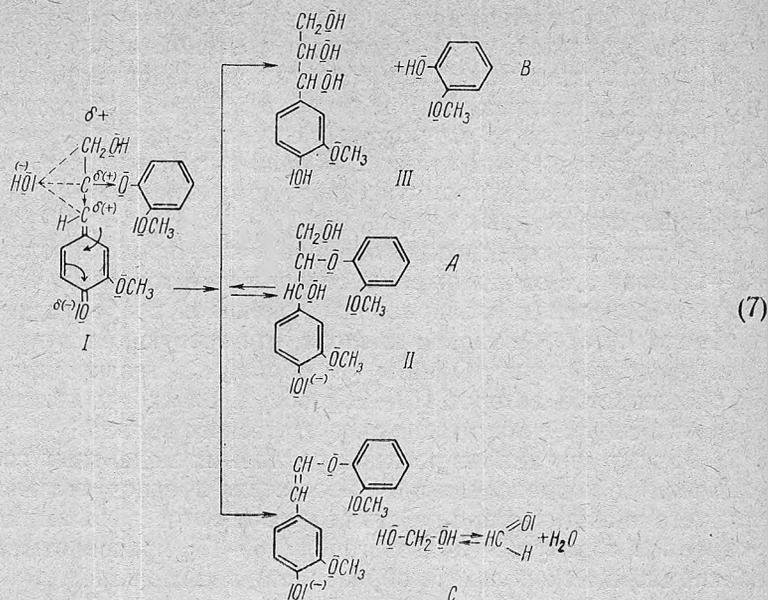
Между тем анализ реакции различных модельных соединений показывает, что конденсация в 6-е положение предпочтительна. Многие авторы установили, что при действии кислотами и щелочами на этилгваяцилкарбинол образуется диизоэвгенол [16—17], причем отмечается, что особенно велика скорость его образования в кислой среде.



Интересны опыты Нимца [19], который установил, что подобный тип конденсации претерпевает пинорезинол при действии на него уксусным ангидридом в присутствии ВF₃, а также нашел, что при особенно благоприятной пространственной конфигурации молекулы эта реакция протекает даже в присутствии муравьиной кислоты. Так, например, лигнанолид уже при комнатной температуре перегруппировывается с образованием кондендрина:



1. 2. *Механизм превращений в щелочной среде.* В сообщении 1 показано, что β-гваяциловый эфир гваяцилглицерина в щелочной среде, вероятно, существует в виде хинонметид-1.



Из характера электронных смещений, показанных на схеме (7, I), видно, что боковая цепь хинонметида находится под воздействием двух мощных электроноакцепторных заместителей, и поэтому все три атома углерода обладают избыточным положительным зарядом и могут служить центрами нуклеофильной атаки.

При атаке α -углеродного атома гидроксильным ионом образуется фенолят ион β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина (реакция A). Несомненно, что в водной среде всегда имеет место приведенное выше равновесие. Атака β -углеродного атома приводит к расщеплению β -эфирной связи и образованию гваякола и гваяцилглицерина (реакция B).

Атака γ -углеродного атома вызывает расщепление β, γ -C—C-связи и образование винилового эфира и формальдегида в его гидратной форме (реакция C). Своеобразие этой реакции состоит в том, что нуклеофильная атака приводит к разрыву не C—O, как это бывает обычно, а C—C-связи, которая оказывается наиболее слабым звеном у γ -реакционного центра. Все три реакции равновероятны. Реакция A может быть исключена из рассмотрения, так как представляет по существу лишь превращения двух форм одного и того же вещества. Таким образом, конкурируют между собой реакции B и C.

Гирер и Норен [6] подробно исследовали реакции щелочного гидролиза β -арилэфирной связи и пришли к выводу, что в условиях натронной варки она расщепляется лишь в незначительной степени. Основным продуктом реакции является виниловый эфир IV, т. е. превращение главным образом идет по схеме C. Это не неожиданно: виниловый эфир IV термодинамически наиболее устойчив, так как обладает π -электронным облаком наибольшей притяженности с довольно высокой степенью симметрии.



IV

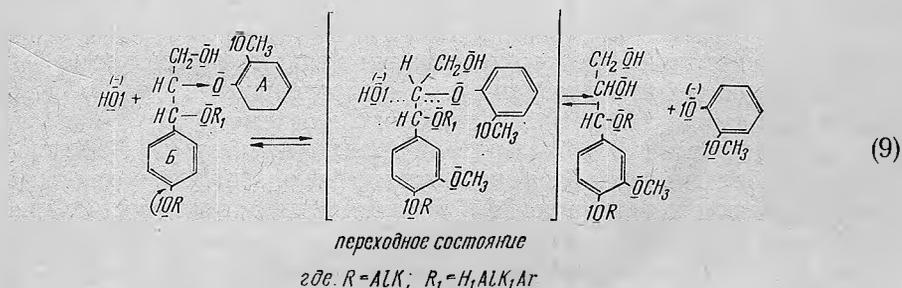
Адлер и сотр. [5] подтвердили конкурентный характер реакций расщепления β -эфирной связи и образования винилового эфира. Они установили, что при натронной и сульфатной варке эфира IV отщепление гваякола происходит в несколько раз медленнее, чем при варке модели I. Следовательно, образование эфира не может быть ступенью реакции расщепления β -эфирной связи, а представляет собой параллельно идущий конкурентный процесс.

Гирер и Норен [6], сопоставляя натронную варку β -гваяциловых эфиров гваяцилглицерина и вератрилглицерина, обнаружили, что если фенольный гидроксил защищен алкильной группой, то в продуктах реакции содержится гваякол, а если фенольный гидроксил не алкилирован, то виниловый эфир. На этом основании они заключили, что в последнем случае расщепление β -эфирной связи не происходит. В более поздней работе Гирер [7] писал: «Метилирование фенольных гидроксильных групп оказывает двойной, противоположно направленный эффект на щелочную деструкцию лигнина: α -арилэфирные связи... стабилизируются, тогда как β -арилэфирные связи в фенольных единицах делаются более лабильными». Такое утверждение противоречит общей теории реакционной способности органических соединений.

Между тем в дальнейшем исследовании кинетики расщепления арилэфирных связей [10] MWL и MWL, алкилированного диазометаном, показывают, что константы скорости в обоих случаях очень близки: $K = 5 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и $K = 7.4 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ соответственно. Расхождение столь незначительно, что может быть обусловлено погрешностями самой методики исследования, не учитывающей вторичных и побочных реакций.

Кажущееся противоречие приведенных выше фактов находит естественное объяснение, если принять, что расщепление β -арилэфирной связи происходит как при атаке гидроксильным ионом эфира гваяцилглицерина II, так и хинонметид-1 (схема 7). Однако, как показано на схеме (7), хинонметид реагирует в двух направлениях — В и С, причем последняя реакция идет с наибольшей скоростью. Алкилирование фенольного гидроксила блокирует образование хинонметид-1, а вместе с тем и реакцию С, приводящую к менее реакционноспособному винилому эфиру IV.

У структурных единиц с алкилированным фенольным гидроксильным электронные эффекты ароматических колец А и Б противоположно направлены (9).



J-эффект кольца А перекрывается +С-эффектом алкоксильной группы кольца Б. Последний снижает положительный заряд в первую очередь на α -углеродном атоме боковой цепи и трансмиссионно на β - и γ -атомах. Поэтому только β -атом, ближайший к кольцу А, обладает

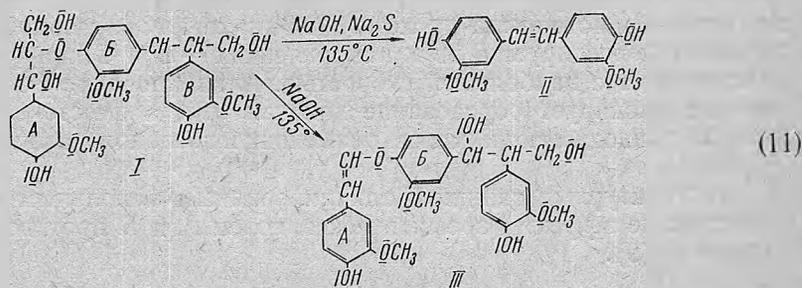
достаточным положительным зарядом и фактически он один служит центром нуклеофильной атаки. Именно это обстоятельство препятствует протеканию реакций элиминирования воды и метилольной группы, а вместе с тем и образованию энольного эфира (7, реакция С).

2. Образование при натронной варке производных стильбена

Рихтценхайн и Гофе [21] еще в 1939 г. обнаружили, что после нагревания сульфитного щелока с едким натром из реакционной смеси можно выделить 3,3-диметокси-4,4-диоксистельбен.



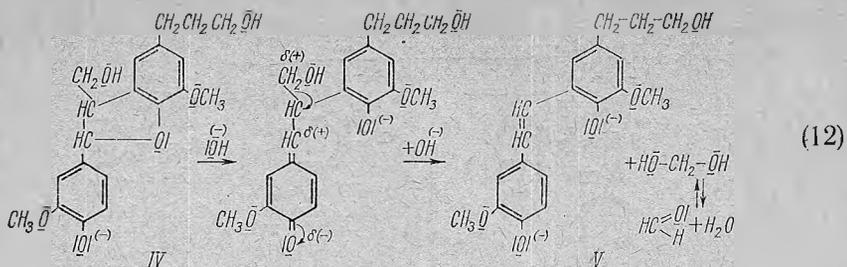
В дальнейшем это же соединение неоднократно выделялось из продуктов щелочной и кислотной деструкции лигнина [8, 22—25], но до последнего времени оставалось неясным его происхождение. Однако после открытия Нимцем [8] фрагмента лигнина дигваяцилпропанового типа и его опытов по натронной варке олигмерных фрагментов механизм образования стильбена-10 может быть сформулирован с полной достоверностью. Ниже приведено уравнение реакции одного из экспериментов Нимца:



Из схемы видно, что при нагревании с едким натром тример-I теряет метилольную группу, превращаясь в непредельный эфир-III. Очевидно, это превращение тождественно реакции С на схеме (7).

В присутствии сульфида натрия происходит разрыв β -эфирной связи между звеньями А и В и освобождение фенольного гидроксила ядра В. Это обеспечивает превращение В в хинонметид с последующим элиминированием формальдегида и образованием стильбена-II. Образование стильбена-II при ацидолизе водным диоксаном древесины и MWL сосны, несомненно, происходит в результате превращений той же дигваяцилпропановой структурной единицы. Механизм этой реакции аналогичен приведенному на схеме (4).

Адлер с сотр. [26] выделил стильбен-IV из продуктов щелочной деструкции дигидродегидродиоксиферилового спирта-IV (12).



На первой ступени реакции гидроксильный ион атакует α -углеродный атом, вызывая раскрытие фуранового цикла и образование хинонметида, во второй ступени атака γ -углеродного атома завершается разрывом β - γ -C-связи с элиминированием метилольной группы.

Важно подчеркнуть, что появление стильбеновых структур в лигнине всегда сопровождается отщеплением метилольной группы, а это в свою очередь происходит, если возможно элиминирование элементов воды (в кислой среде) или имеются предпосылки для возникновения хинонметильной группировки (в щелочной среде).

3. Расщепление β -эфирной связи в условиях крафт-варки

Вся практика сульфатцеллюлозного производства свидетельствует о том, что сульфид натрия в варочном процессе играет активную роль. Ряд исследователей отмечали, что присутствие сульфида и гидросульфида натрия в варочном щелоке ускоряет растворение лигнина [5, 7, 20, 27].

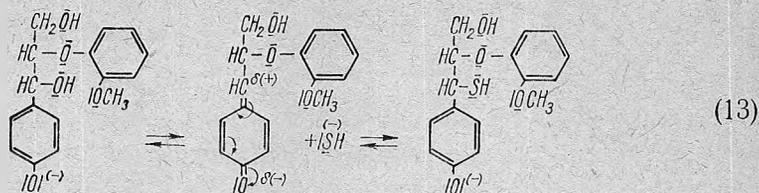
Поскольку основным процессом, обеспечивающим делигнификацию древесины, при натронной и крафт-варке является реакция гидролитического расщепления арилэфирных связей, естественно было предположить, что сульфид натрия оказывает влияние именно на эту реакцию.

Гирер с сотр. [20] исследовали кинетику расщепления арилэфирных связей при натронной и сульфатной варках лигнина Бьеркмана. Кажущиеся константы скорости соответственно равны $K_A = 5,0 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$, $K_S = 19,0 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$, т. е. скорость гидролиза эфирных связей при крафт-варке превосходит скорость реакции при натронной варке в 4 раза.

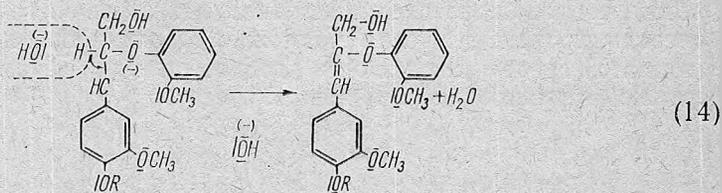
Для препаратов лигнина, метилированных диазометаном (защищен фенольный гидроксил), найдено более низкое соотношение: соответственно $K_{DA} = 7,7 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и $K_{DS} = 23,8 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ($K_{DA/DS} = 3,0$). Увеличение скорости расщепления β -эфирной связи в присутствии сульфидиона Гирер объясняет его более высокой нуклеофильностью.

Влияние этого фактора на скорость реакции гидролиза эфирных связей несомненно, однако этим не исчерпывается роль сульфида в превращениях лигнина в процессе сульфатной варки. Во-первых, чем объяснить уменьшение активирующего влияния сульфида при варках метилированных препаратов лигнина, а во-вторых, в чем причина низкой скорости натронной варки метилированного лигнина? Ведь в этом случае блокирована побочная реакция образования винилового эфира. Видимо, дело в том, что сульфид-ион, обладая высокой нуклеофильностью, в первую

очередь атакует α -углеродный атом и образует меркаптопроизводное, не склонное к превращению в хинонметид.



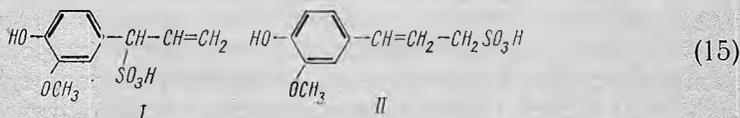
У структурных единиц лигнина, содержащих алкилированный фенольный гидроксил, параллельно расщеплению β -эфирной связи возможно элиминирование воды по механизму E2.



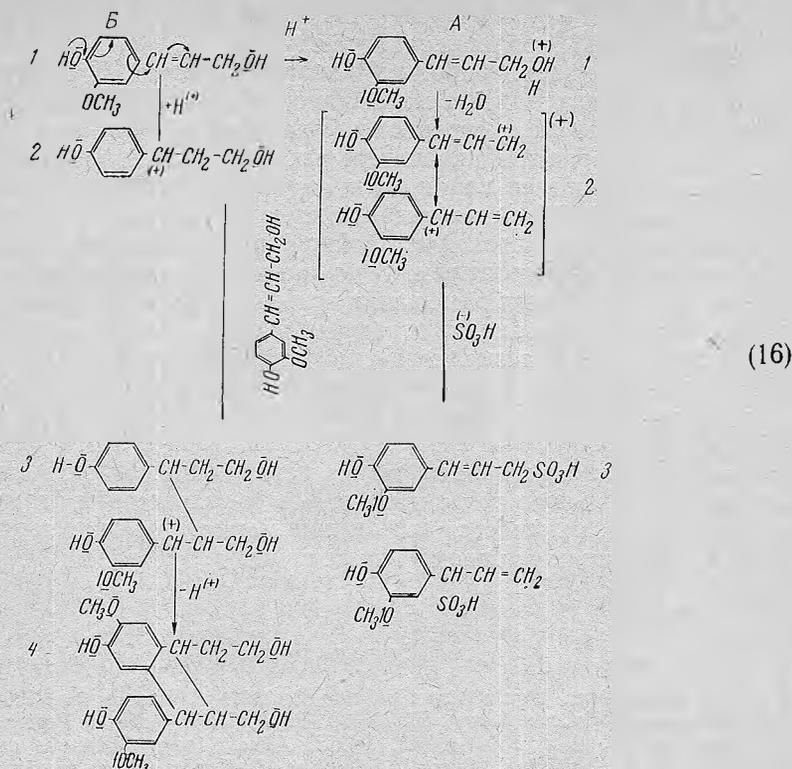
Как отмечалось раньше, образование винилового эфира, с одной стороны, снижает реакционную способность эфирной связи, с другой — дает начало такой побочной реакции, как конденсация. Сульфидирование и в этом случае предотвращает течение побочного процесса. Кроме того, и это очень важно, снижение активной щелочности среды само по себе благоприятно для растворения лигнина, потому что гидроксильные ионы служат мощным катализатором всех побочных реакций. Причем изменение концентрации катализатора заметно влияет на скорость превращений, так как все они протекают по $S_N 2$ механизму.

4. Нуклеофильное замещение γ -углеродного атома

В недавних исследованиях Маккарти с сотр. [2] из сульфитного щелока, полученного варкой восточного хемлока и белой ели, выделены две мономерные сульфокислоты:

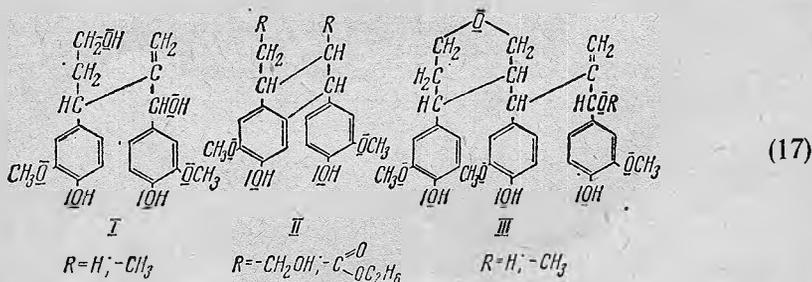


Используя в качестве модели кониферилбензоат, они показали, что эти сульфокислоты могли образоваться из лигниновых структурных единиц типа кониферилового спирта [28]. Схема превращений представлена ниже (16 A):



Следует указать, что структурные единицы типа кониферилового спирта, вероятно, играют важную роль в реакциях конденсации лигнина (16Б). При этом реакция может пойти по двум направлениям, так как электрофильная атака протона направлена и на гидроксильную группу, и на β -углеродный атом.

Два карбоний-катиона А2 и Б2 дают начало двум цепям превращений и могут рекомбинировать друг с другом. В пользу этого говорят исследования Фрейденберга с сотр. [29], которые изучали реакцию полимеризации в кислой среде кониферилового спирта и выделили ряд димерных и тримерных продуктов:



При сопоставлении схемы (16) и олигомерных продуктов (17) отчетливо видно, что продукт I получен в результате взаимодействия катиона А2 с конифериловым спиртом; димер II образовался по схеме

(16Б); тример III служит примером рекомбинации двух карбоний-катионов А2 и Б2 с кониферилловым спиртом.

Изложенные выше работы Маккарти с сотр. [27] и Фрейденаберга с сотр. [29] весьма убедительны. Однако остается открытым вопрос: сульфитирующаяся по рассмотренному механизму грушировка кониферилового спирта содержится в значительных количествах в протолигнине или образуется в процессе варки, как результат быстро текущей реакции элиминирования? Учитывая высокую склонность различных структурных единиц лигнина к образованию двойной связи, последнее предположение становится весьма вероятным. В то же время, независимо от решения этого вопроса, сам факт замещения сульфогруппой гидроксила у γ -углеродного атома представляет огромный интерес. Во-первых, подтверждается развитый нами тезис, согласно которому объектом нуклеофильной атаки служат все три атома углерода боковой цепи; во-вторых, еще раз иллюстрируется исключительно важная роль реакции элиминирования, при которой с образованием α -, β -двойной связи в структурной единице появляется трансмиссионный мост, передающий электроннодонорный эффект от фенольного гидроксила к β - и γ -углеродным атомам боковой цепи; в-третьих, намечается путь к пониманию еще одного типа превращений, приводящих к конденсации лигнина.

Литература

- [1] K. Freudenberg. Lignin Structure and Reactions. Washington, 1966. [2] F. Felicetta, D. Glennie, I. McCarty. Tappi, 50, 4, 170 (1967). [3] E. Adler, I. Pepper, Eriksoo. Ind. Eng. Chem., 49, 9, p. 1, 1396 (1957). [4] E. Adler. Lignin Structure and Reactions. Washington, 22 (1966). [5] E. Adler, I. Falkenhag, I. Marton, H. Halvarsson. Acta Chem. Scand., 18, 1313 (1964). [6] I. Gierer, I. Noren. Acta Chem. Scand., 16, 1976 (1964). [7] I. Gierer, B. Lenz, I. Noren, S. Söderberg. Tappi, 4, 233 (1964). [8] H. Nimz. Chem. Ber., 99, 2638 (1966). [9] K. Freudenberg, M. Hardner. Ber., 60, 581 (1927). [10] K. Freudenberg, L. Markert. Ber., 60, 1760 (1928). [11] K. Freudenberg, G. Willke. Chem. Ber., 85, 78 (1952). [12] K. Kratzl, I. Gratzl. Holzforschund. Holzferwertung, 12, 8 (1960). [13] Д. В. Тищенко. ЖПХ, 32, 1, 157 (1959); Бум. пром., 12, 5 (1957). [14] H. Mikawa, K. Saito, Ch. Takasaki, K. Ebisawa. Bull. of the chem. Soc. of Japan, 29, 2, 254 (1956). [15] M. Lacan, D. Matasovic. Kemija industr. (Zagreb), 14, 1933 (1965). [16] М. Я. Запубин. Изв. вузов. Лесной ж., 6, 130 (1966). [17] T. G. Zentner. Tappi, 36, 517 (1953). [18] Л. Л. Сергеева, Н. Н. Шторыгина, Б. В. Лопатин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1295 (1962). [19] H. Nimz. Holz-forschung, 20, 4, 105 (1966). [20] I. Gierer, B. Lenz, N. Wallin. Tappi, 48, 7, 402 (1965). [21] H. Richtzenhein, C. Hofe. Ber., 72, 1890 (1939). [22] K. Lundqvist, G. Miksche. Tetrahecon. letters, 25, 2131 (1965). [23] K. Lundqvist. Acta Chem. Scand., 18, 4, 1316 (1964). [24] T. Ichihara, T. Kondo. Bull. Agr. Chem. Soc. Japan., 21, 250 (1957). [25] I. Tanaka, T. Kondo, I. Japan. Techn. Assoc. Pulp. and Paper. Ind., 11, 111 (1957). [26] E. Adler, I. Marton, I. Falkenhag. Acta Chem. Scand., 18, 5, 1311 (1964). [27] H. Migita in cd Japan I. Res. Soc., 11, 3, 114 (1965), цит. по РЖХ, 12, 350 (1967). [28] S. W. Schubert, M. G. Andrus, C. Ludwig, D. Glennie, I. McCarty. Tappi, 50, 4, 186 (1967). [29] K. Freudenberg, H. Maerker, H. Nimz. Ber., 97, 3, 903 (1964).