

*В. М. РЕЗНИКОВ*

### РЕАКЦИИ У $\alpha$ -УГЛЕРОДНОГО АТОМА ГВАЯЦИЛГЛИЦЕРИНОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЛИГНИНА \*

Вместе с появлением технологических процессов делигнификации древесины возникла проблема реакционной способности лигнина, которая свыше ста лет занимает умы ученых. В то же время реальные предпосылки для ее решения созданы лишь в последние два десятилетия, когда усилиями ряда крупнейших научных школ были даны ответы на важнейшие вопросы структуры лигнина. Одновременно накоплен экспериментальный материал по реакционной способности, охватывающий огромное многообразие химических превращений, объектов и методов исследования, а также условий протекания реакций. Нередко полученные данные противоречивы и не отличаются строгостью постановки эксперимента, что создает известные трудности для их интерпретации. Однако критический анализ имеющегося в литературе экспериментального материала позволяет найти общие закономерности и сделать некоторые важные обобщения.

В настоящей серии работ предпринята попытка показать общие закономерности реакционной способности, связанные с важнейшими нуклеофильными реакциями лигнина.

Проблема имеет два аспекта: реакционную способность фенилпропановых структурных единиц и реакционную способность лигнина как полимера в системе растительной ткани. Имеется в виду охватить оба аспекта в ряде публикаций.

При рассмотрении реакционной способности фенилпропановых структурных звеньев на основе общности строения и механизма превращений представляется целесообразным подразделить их на два типа: гваяцилглицериновые и карбонилсодержащие структурные единицы. На долю первых приходится до 80% [1] общего числа структурных звеньев лигнина хвойных, и, естественно, поэтому главным образом химическое поведение гваяцилглицериновых единиц определяет реакционную способность лигнина в целом.

Уже в названии «фенилпропановая единица» подчеркивается наличие двух основных структурных элементов: ароматического ядра и алифатической боковой цепи. Соответственно в гетеролитических реакциях нуклеофильные реагенты атакуют боковую цепь, а электрофильные — ароматическое ядро.

Как отмечалось выше, предметом исследования в настоящей работе служат только нуклеофильные реакции, которые разыгрываются у всех трех атомов боковой цепи, причем легче всего протекают у  $\alpha$ -углеродного атома.

\* Сообщение 1 из серии работ по реакционной способности лигнина.

Это обусловливается рядом причин. Во-первых, в гваяцилглицериновой единице благодаря сопряжению очень велика поляризуемость электроннои системы на участке заместитель в кольце — реакционный центр. Во-вторых, сопряжение создает «электронное давление» на  $\alpha$ -С—О-связь, облегчая ее разрыв. В-третьих, после разрыва С—О-связи образуется карбоний катион, устойчивость которого обеспечивается делокализацией положительного заряда по всей сопряженной системе:

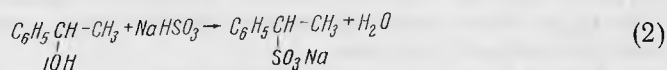


Для  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов такой характер электронного взаимодействия исключен. Реакционная способность связей у этих атомов должна скачкообразно падать. Однако индукционное влияние, хотя и затухая, распространяется на них в полной мере, поэтому реакции нуклеофильного замещения у  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов должны неизбежно протекать, хотя и с меньшей скоростью.

### 1. Реакции у $\alpha$ -углеродного атома

Исследование химического поведения разнообразных моделей фенолпропановых структурных единиц лигнина еще раз подтвердило, что  $\alpha$ -углеродный атом боковой пропановой цепи занимает особое положение. В одних случаях здесь с наибольшей легкостью разрываются связи между фенолпропановыми единицами, в других происходят реакции замещения гидроксильных групп, в третьих идут реакции элиминирования, приводящие к вторичным процессам: конденсации и перегруппировкам. Ниже рассматриваются важнейшие из этих реакций, причем имеется в виду показать общность механизма подобного рода превращений.

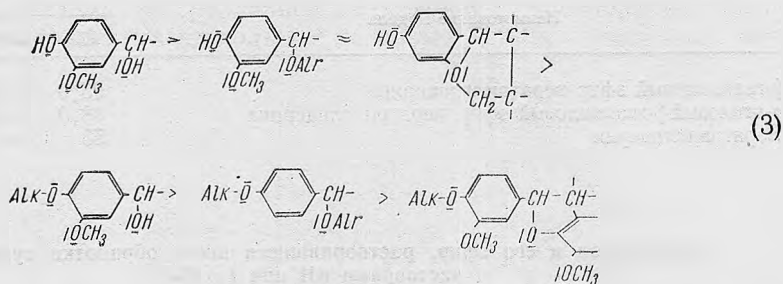
1. 1. *Реакция сульфитирования.* На роль  $\alpha$ -углеродного атома в реакции сульфитирования впервые обратил внимание Голомберг [2], который установил, что  $\alpha$ -фенетиловый спирт реагирует с бисульфитом следующим образом:



В дальнейшем было проведено большое количество исследований, однозначно подтвердивших справедливость идеи Голомберга и показавших, что разнообразные лигниновые модели реагируют по этой схеме [3—8].

В качестве моделей были использованы ванилиловый спирт, его этиловый и метиловый эфиры, гваяцилглицерин и вератрилглицерин,  $\beta$ -гваяциловый эфир вератрилглицерина,  $\alpha$ -этиловый- $\beta$ -гваяциловый эфир вератрилглицерина, линорезинол и его диметиловый эфир, наконец кислота Эрдтмана.

Сопоставляя экспериментальные результаты, реакционные группировки лигнина можно расположить в ряд



Оценка реакционной способности приведенных выше группировок ориентировочна, так как кинетические измерения, могущие служить строгой мерой реакционной способности, в литературе отсутствуют. Вторым важным результатом сульфитирования моделей явилось установление зависимости скорости реакции от pH среды. Было найдено, что реакции сульфитирования протекают с наибольшей скоростью при низких значениях pH. С увеличением pH скорость реакции уменьшается, проходит через минимум, а затем опять возрастает. На рис. 1 приведены кривые, иллюстрирующие эту зависимость, построенные по данным Линдгрена [4], Ивнаса и Линдберга [5].

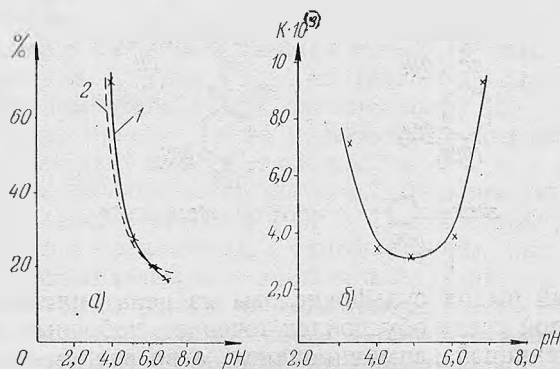


Рис. 1.

- а) Скорость растворения в сульфитном варочном растворе:  
 1 — дивератрового эфира; 2 — лигнина.  
 б) Минутная константа скорости сульфитирования ванилилового спирта.

На рис. 1 показана скорость растворения в сульфитном варочном растворе дивератрового эфира в зависимости от pH в процентах (а) и влияние pH на величину минутной константы скорости сульфитирования ванилилового спирта (б).

Бросается в глаза, что минимум скорости реакции в первом случае приходится на pH 7, а во втором — на pH 5,0, причем Линдгрэн [4] отмечает, что дивератровый эфир в щелочной среде не сульфитируется.

В табл. 1 и 2 приведены результаты сульфитирования при различных pH гваяцилглицериновых моделей [6, 7] и пинорезинола [8].

Таблица 1

Сульфоновая кислота, полученная при сульфитировании моделей ( $t=135^{\circ}\text{C}$ ), %

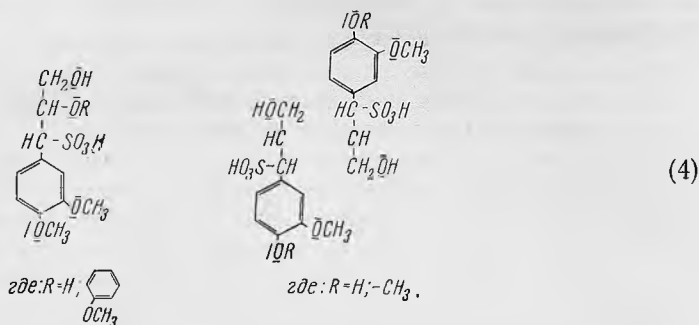
Наименование модели	pH			
	1,5	3,0	4,0	5,0
$\beta$ -гваяциловый эфир вератрилглицерина	95,0	53,0	3,0	19,0
$\alpha$ -этиловый- $\beta$ -гваяциловый эфир вератрилглицерина	88,0	6,0	5,0	2,0
Вератрилглицерин	55	—	12,0	5,0

Таблица 2

Пинорезинол и его эфир, растворившиеся после обработки сульфитными растворами pH при  $t=135^{\circ}\text{C}$ 

Растворение, %	pH				
	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Пинорезинола за 45 мин.	18,0	64,0	97,0	99,0	93,0
Эфира за 20 час.**	15,0*	8,0	9,9	8,0	0,0

При сульфитировании этих сложных моделей установлено, что сульфоновая группа становится в  $\alpha$ -положение.



Пониженный выход сульфокислоты из вератрилглицерина и пинорезинола в кислой среде обусловлен течением побочных реакций, в первом случае — реакцией элиминирования, а во втором — конденсации.

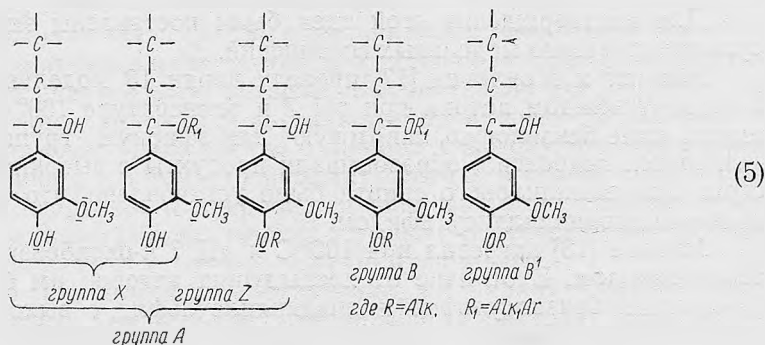
Неспособность сульфитироваться в щелочной среде дивератрового эфира и низкая скорость сульфитирования эфира пинорезинола, по-видимому, связаны с гидрофобностью моделей подобного рода. В кислой среде  $\alpha$ -эфирная группировка, реагируя с водородными ионами, образует оксониевую соль, которая ориентирует молекулы на поверхности водной фазы таким образом, что реакционный центр делается уязвимым для атаки сульфитионом. В щелочной среде подобная ориентация молекул становится невозможной и реакция практически не идет.

Изучение динамики растворения при сульфитировании лигнина и моделей в зависимости от pH среды показало удивительное сходство

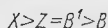
\* При pH=2 время нагревания эфира 2 час.

\*\* Нерастворившийся пинорезинол выделен в виде смолы, не содержащей серы, а эфир получен в неизменном виде.

и послужило основанием гипотезы о характере реакционных группировок. Эта гипотеза, первоначально развитая шведскими химиками [3, 9] и поддержанная Микава, сводится к тому, что лигнин содержит ряд группировок, обладающих различной реакционной способностью, которые могут быть сведены к нескольким основным типам, приводимым ниже [10]:



По реакционной способности группировки располагаются в ряд

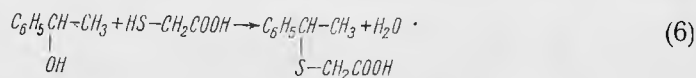


Такая классификация реактивных групп лигнина очень условна, и это понимали сами авторы. Так, например, Эрдтман писал: «Очевидно, что предположение о наличии в лигнине только группы А и В является большим упрощением. Группы А и В, несомненно, неоднородны» [11].

На определенном этапе химии лигнина подобное упрощение было необходимо. Однако пришло время пересмотреть эти взгляды и попытаться охватить проблему во всей ее сложности.

1. 2. *Реакция с тиогликолевой кислотой.* Реакция лигнина с тиогликолевой кислотой была открыта в 1930 г. Голомбергом [12], им же подробно исследована и предложена, с одной стороны, как метод выделения лигнина из растительных материалов, а с другой, — в качестве реакции, которая может дать ценную информацию при изучении его строения и реакционной способности. В частности, Голомберг указал на сходство реакций сульфитирования и образования тиогликолевого лигнина.

Голомберг также нашел [13], что тиогликолевая кислота, подобно сернистой, реагирует с  $\alpha$ -фенетиловым спиртом по схеме



Подробный обзор работ Голомберга, посвященных этой реакции, можно найти в книге Браунса [14].

В дальнейшем реакции лигниновых моделей с тиогликолевой кислотой изучались Линдгреном [15] и Адлером с сотрудниками [6], которые подтвердили идентичность химического поведения моделей в реакциях с сульфитным варочным раствором и тиогликолевой кислотой: в обоих случаях заместитель становится к  $\alpha$ -углеродному атому боковой цепи.

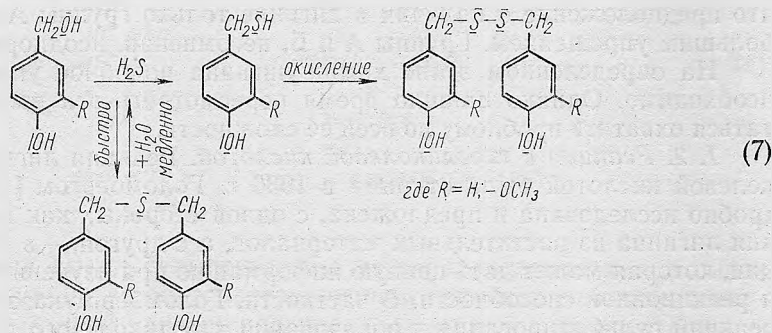
1. 3. *Реакция сульфидирования.* Многочисленные исследования действия сероводорода, гидросульфида и сульфида натрия на древесину и изолированные лигнины [16] привели к представлению, согласно которому при взаимодействии с этими реагентами происходит сульфидирование лигнина, т. е. введение в его молекулу меркаптогруппы. При этом естественным было предположение, что реакция происходит у  $\alpha$ -углеродного атома, как наиболее реакционного центра боковой цепи.

Для подтверждения этой идеи были поставлены эксперименты по сульфидированию модельных соединений.

Энквист и Моиланен [17] провели варки 18 модельных соединений с гидросульфидом натрия при pH 7 и температуре 100° С. Соединения, содержащие бензильную, спиртовую или эфирную группу и свободный фенольный гидроксил, образовывали продукты с высоким содержанием серы. Для ванилилового спирта было установлено, что это соединение является диванилилдисульфидом.

Микава [18] нагревал при 100° С и pH 7 *n*-оксибензиловый спирт с сероводородом. В отличие от предыдущих авторов им были получены 4,4-диоксидибензилсульфид и диванилилсульфид с выходом 82 и 72% соответственно. Кроме того, Микава изучил сульфидирование в тех же условиях *n*-оксидибензилового эфира и *n*-оксибензилэтилового эфира. В обоих случаях получен 4,4-диоксидибензилсульфид.

На основании собственных исследований и данных, полученных Энквистом и Моиланеном, Микава предложил весьма правдоподобную схему превращений моделей лигнина, содержащих бензильную спиртовую группу:



И Энквист и Микава нашли, что при нагревании с 5%-ным едким натром происходит десульфидирование. Центнер [19] осуществлял крафт-варку 8 моделей, содержащих  $\alpha$ -карбонильную и  $\alpha$ -спиртовую группу, а также фурановый и пирановый циклы. Только этилгваяцилкарбонил, обладающий  $\alpha$ -спиртовым гидроксилом, образовывал серусодержащие производные.

Наконец, Гирер и Альфредсон [20] сульфидировали гидросульфидом натрия при pH 9 и температуре 100° С следующие модельные соединения: ванилиловый спирт, этилгваяцилкарбонил,  $\alpha$ -гваяцилглицерин, сиреневый спирт, 3,5-диметил-2-оксибензиловый спирт, метиловый эфир ванилилового спирта, ди-(3,5-диметил-2-оксибензил)-эфир, ди-(3,5-диметил-4-оксибензил)-эфир, пинорезинол,  $\beta$ -гваяциловый эфир- $\alpha$ -гваяцилглицерина и дегидродигидродиизоэвгенол.

За исключением трех последних соединений, во всех случаях получились соответствующие сульфиды с выходом от 45 до 95%.

Когда фенольная гидроксильная группа была этерифицирована, реакция не проходила. В дальнейшем Гирер и Смедман рядом работ показали, что при сульфидировании  $\beta$ -гваяцилового эфира гваяцилглицерина он претерпевает сложную цепь превращений. Однако во всех случаях первой ступенью является нуклеофильное замещение  $\alpha$ -гидроксила меркаптогруппой [21—23].

*1. 4. Алкилирование спиртами в кислой среде.* Алкилирование лигнина низшими спиртами в присутствии хлористого водорода было впервые изучено также Голомбергом, который первоначально предположил, что при этом в лигнине образуются ацетальные группировки [24]. Однако затем он изменил свою точку зрения и пришел к выводу, что при взаимодействии лигнина с этанолом происходит реакция этерификации и переэтерификации спиртовой и эфирной группировок у  $\alpha$ -углеродного атома [2]. Адлер и Гирер [25], исследовав эту реакцию, убедительно подтвердили справедливость этого предположения Голомберга.

Фрейденберг с сотруд. [26] установили, что наряду с алкил-алкильными бензиловыми эфирами при этой реакции происходит переэтерификация  $\alpha$ -арил-алкильных группировок, присутствие которых в лигнине было ими строго доказано.

Линдгрэн [3], а затем Адлер и Ильнер [27] исследовали реакцию взаимодействия с этанолом ряда моделей, таких, как вератровый спирт, дивератровый эфир и  $\beta$ -гваяциловый эфир- $\alpha$ -вератрилглицерина. Все эти соединения как при нагревании, так и на холоду реагировали с этанолом в присутствии хлористого водорода. Мартон [28] сообщил о том, что при реакции этилвератрилкарбонилла с метанолом происходит алкилирование бензиловой спиртовой группы.

Таким образом, как исследование модельных соединений, так и лигнина показали, что при алкилировании спиртами в присутствии хлористого водорода реакционным центром служит  $\alpha$ -углеродный атом боковой пропановой цепи.

*1. 5. Реакция фенолирования.* В 1897 г. Бюлер [29] предложил обрабатывать древесину кипящим фенолом, имея в виду при этом получение чистой древесной целлюлозы. Кальб и Шоллер [30] заметили, что растворение нецеллюлозной части древесины сильно ускоряется при добавлении к фенолу каталитических количеств минеральной кислоты, а Леглер [31] нашел, что если содержание последней составляет всего 0,03% от веса фенола, то при нагревании до 80—90°С в течение 15 мин. из древесины можно получить почти чистую целлюлозу.

Систематические исследования механизма этой реакции были начаты Гильмером [32] еще в 1925 г., однако наиболее ценные результаты получены за последние 10—15 лет.

Вацек и Дебнер-Ретенбахер [33] при щелочном нитробензольном окислении феноллигнина получили салициловую кислоту. Ишикова и Такаичи [34], используя ту же реакцию, выделили *n*-оксибензальдегид, а Кратцль [35] — *n*-оксибензойную кислоту. Тем самым было показано, что фенол конденсируется с лигнином в *o*- и *n*-положение к фенольному гидроксилу. Нагревая древесину с водным раствором резорцина, Пен [36] нашел, что при последующем окислении древесины щелочным нитробензолом выход ванилина снижается. Аналогичные эксперименты с водным раствором фенола были поставлены Матусевич и Резниковым [37], которые установили, что в древесину при температуре 80°С вводится фе-

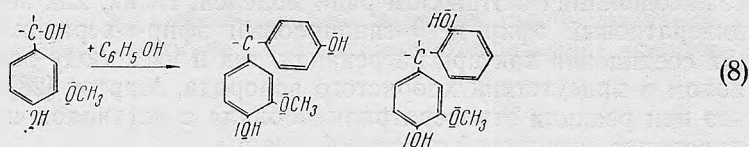
нола 10,3 мг на 1 г. При этом суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты, выделенных из продуктов нитробензольного окисления исходной и фенолированной древесины, уменьшается с 9,5% до 5,25%.

Кратцль [35] сообщил, что при конденсации гваяцилглицерина и его  $\beta$ -гваяцилового эфира с фенолом после окислительного разложения нитробензолом были получены ванилин, *o*- и *p*-оксисбензальдегид, а также соответствующие кислоты. В нашей лаборатории Сенько, конденсируя этилгваяцилкарбонил с гваяколом, получила этилгваяцилметан с 40%-ным выходом от теории.

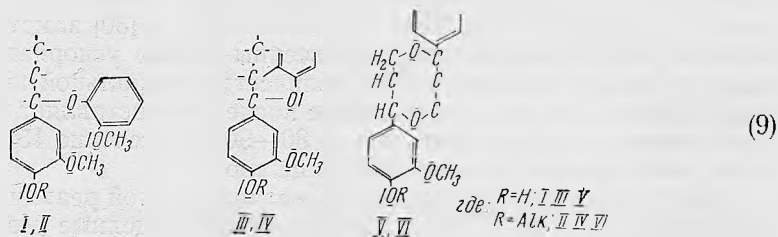
Чудаков и Милованов [38] осуществили конденсацию дегидродигидродиизоэвгенаола с фенолом и обнаружили, что в этой реакции происходит присоединение фенола в  $\alpha$ -положение к ароматическому ядру модели с одновременным раскрытием фуранового кольца.

Наконец, Кратцль с сотр. [39], применив методику введения в протолигнин  $C^{14}$ , убедительно показали, что при реакции фенола с лигнином действительно одним из реакционных центров служит  $\alpha$ -углеродный атом.

Таким образом, можно считать установленным, что при взаимодействии фенола с лигнином одним из основных направлений является реакция у  $\alpha$ -углеродного атома, протекающая по схеме шивки метилол-фенолов в реакции образования фенолформальдегидных смол:



1. 6. Гидролитическое расщепление  $\alpha$ -эфирных связей. В лигнине твердо установлено наличие трех типов  $\alpha$ -эфирных связей: арил-алкильные — I, II, циклические арил-алкильные — III, IV и циклические алкил-алкильные — V, VI.

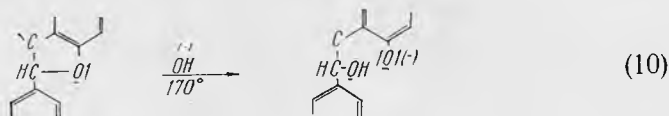


В реакциях с модельными соединениями было показано, что при действии на соответствующие модели нуклеофильными реагентами все три типа связей расщепляются (разделы 1.1—1.5). Расщепляются они также при кислотном и щелочном гидролизе. Причем во всех случаях реакция проходит особенно легко, когда в пара-положении к эфирной связи ароматическое ядро содержит свободный фенольный гидроксил. Алкилирование последнего резко снижает ее реакционную способность. Используя это свойство, Фрейденберг с сотр. [26] разработали метод раздельного определения в лигнине *p*-гидрокси- и *p*-алкоксибензиларилловых эфиров. Первые расщепляются при титровании коламинатом натрия в

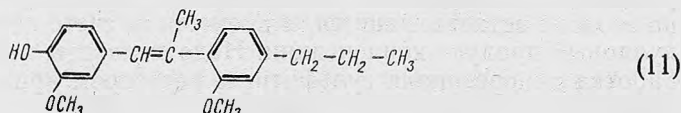


этилендиамине, вторые предварительно должны быть подвергнуты кислотному гидролизу. Гирер с сотр. [40] также отмечают, что *n*-гидроксиарил-алкильная эфирная связь значительно легче расщепляется в щелочной среде, чем *n*-алкоксилэфирная. Авторы это объясняют различием механизма превращения. Предполагается, что в первом случае реакция идет через стадию образования хинонметида, а во втором —  $\alpha$ -окиси.

Раскрытие фенилкумаранового цикла требует значительно более жестких условий реакции. Впервые Фрейденберг [41], а затем Рихтценхайн [42] установили, что модели, содержащие фенилкумарановую группировку, при обработке крепкой щелочью реагируют с раскрытием цикла.



Гирер и Норен [40] изучали действие на дегидродигидродиизоэвгенол 2и едкого натра также при температуре 170° С и нашли, что происходит раскрытие фуранового цикла, причем реакция идет дальше с образованием  $\alpha$ -метил замещенных стильбена-11:



Адлер, Мартон и Фалькенгал [43] выделили аналогичные стильбеновые производные из продуктов реакции дигидродегидродикониферилового спирта с сульфатным щелоком и, таким образом, подтвердили, что в жестких условиях крафт-варки структура III, IV (схема 9) реагирует с раскрытием цикла, претерпевая в дальнейшем более глубокие вторичные превращения.

Гидролитическое расщепление  $\alpha$ -алкилалкильных эфирных связей изучалось Ларсеном и Линдбергом [44]. Они исследовали кинетику гидролиза ванилилметилового эфира в интервале рН 3,0—10,0. Найденная зависимость константы скорости реакции от рН приведена на рис. 2.

Полученные экспериментальные результаты авторами интерпретированы как доказательство хинонметидного механизма гидролиза эфира. Значение минутной константы скорости говорит о том, что расщепление  $\alpha$ -алкил-алкильной эфирной связи во всем диапазоне рН протекает со значительной скоростью, и поэтому, вероятно, эта реакция играет существенную роль в превращениях лигнина.

О гидролитическом расщеплении гидрофуранового цикла в литературе, по-видимо-

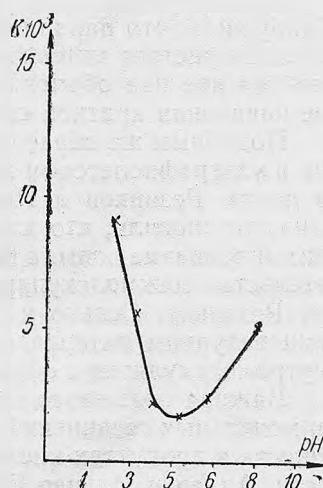
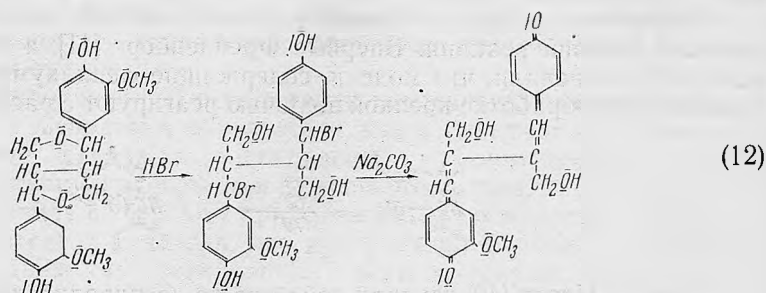


Рис. 2. Зависимость минутной константы скорости реакции от рН:

II гидролиз ванилилметилового эфира.

му, сведения отсутствуют. Однако Адлер и Стенемур [45] сообщили, что, действуя на хлороформенный раствор пинорезинола бромистым водородом с последующей обработкой полученного продукта бикарбонатом натрия, можно получить соответствующий хинонметид. Схему превращения можно представить так:



В этой реакции первая стадия предполагает раскрытие гидрофуранового цикла. В водных растворах минеральных кислот, вероятно, эти реакции также являются необходимой ступенью превращения, но процесс на этом не останавливается, и в конечном счете получается высокомолекулярный продукт конденсации. Надо полагать, что именно поэтому обработка пинорезинола сульфитным раствором при pH 1,5—2,5 приводит к образованию смолистых аморфных веществ, не содержащих серу (см. раздел 1.1).

**1. 7. Реакция элиминирования.** Впервые мысль об элиминировании элементов воды с образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -двойной связи высказал Лаутч [46], который эту реакцию рассматривал в качестве первой ступени превращения при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде.

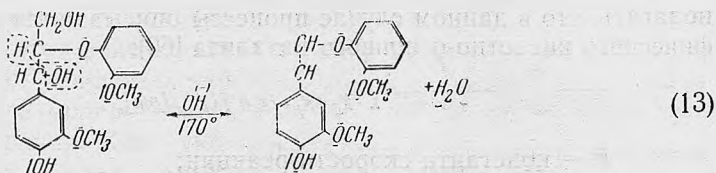
Аулин-Эрдтман [47], исследуя ультрафиолетовые спектры лигнинов, обнаружила, что параллельно увеличению жесткости выделения препаратов возрастает интенсивность поглощения в длинноволновой области. Это явление она объяснила удлинением хромофорной системы вследствие появления краткой связи, сопряженной с ароматическим ядром.

Подобным же образом Резников с сотр. [48] интерпретировали различия в ультрафиолетовом поглощении фракций диоксанлигнина. Несколько позже Резников и Понуров, изучая конденсацию лигнина Бьеркмана, установили, что кислотная обработка MWL при 100° C вызывает элиминирование воды, однако этот факт ошибочно истолковали как свидетельство межмолекулярной сшивки полимолекула лигнина. Впоследствии Резников, Сенько и Сухая [49] экспериментально показали, что в температурном интервале 60—110° реакция элиминирования протекает внутримолекулярно с образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -двойной связи.

Важная роль этого типа превращений подтверждается как реакциями модельных соединений, так и обнаружением ряда низкомолекулярных веществ в продуктах кислотной и щелочной деструкции лигнина. В частности, Адлер и Ильнер [50], рассматривая схему превращения гваяцилглицерина при этанолизе, предположили, что первоначально происходит элиминирование воды и образование  $\beta$ -оксикониферилового спирта, который затем, согласно Гибберту [51], трансформируется в соответствующие кетоны. В дальнейшем Адлером, Пеппером и Эриксу [52] было показано, что в условиях ацидолиза аналогично ведет себя  $\beta$ -гваяциловый

эфир вератрилглицерина, а фенолкумарановая группировка дигидродегидроизоэвгенола превращается в фенолкумарановую структуру. Механизм этого превращения также включает элиминирование воды [53].

Гирер и Норен [40] при натронной, а Адлер с сотр. [54] при сульфатной варке  $\beta$ -гваяцилового эфира- $\alpha$ -гваяцилглицерина выделили из продуктов реакции непредельный эфир, который образовался в результате реакции дегидратации и последующего отщепления  $\gamma$ -углеродного атома боковой цепи.



Нимц [55] при натронной варке олигомерных фрагментов лигнина так же из реакционной смеси выделил аналогичные непредельные эфиры и производные стильбена.

Лундквист [56] и Лундквист и Микше [57] среди низкомолекулярных продуктов ацидолиза лигнина Бьеркмана и древесины сосны нашли 4,4-диокси-3,3-диметоксистильбен.

Гирер и Альфредсон [20] обнаружили, что  $\beta$ -гваяциловый эфир гваяцилглицерина при нагревании с гидросульфидом натрия при pH 9 и 100°C терял воду с образованием в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении двойной связи. Зарубин [58] нагревал этилгваяцилкарбанол с 5%-ным едким натром и крепкими минеральными кислотами. При этом образовывался изоэвгенол.

Центнер [19] в условиях крафт-варки изучал действие гидросульфида натрия на ту же модель и нашел, что наряду с продуктами сульфидирования образуется изоэвгенол и диизоэвгенол.

Наконец, Шорыгина с сотр. [59] обнаружили диизоэвгенол в продуктах нитрования и сульфитирования этилгваяцилкарбонила. Очевидно, реакция элиминирования и здесь предшествовала образованию димера.

## 2. Механизм превращений у $\alpha$ -углеродного атома

2. 1. Кислотно-основной катализ. Все рассмотренные выше реакции относятся к трем типам химических превращений, связанных общностью механизма процесса. Сульфитирование, сульфидирование, реакция с тиогликолевой кислотой, алкилирование спиртами, фенолирование и гидролитическое расщепление арил-алкильных эфирных связей — все это реакции нуклеофильного замещения; расщепление циклических эфирных связей — реакция нуклеофильного присоединения; реакция элиминирования — специфический вид превращений, сопутствующий нуклеофильному замещению.

Важной отличительной чертой этих реакций служит то, что они протекают в условиях кислотно-основного гомогенного катализа. И хотя лигнин, как правило, реагирует в твердой фазе, это существа вопроса не меняет.

Действительно, как это следует из приведенных выше кратких об-

зоров, все реакции осуществляются либо в кислой, либо в щелочной среде. В тех немногих случаях, когда изучалось влияние рН среды на скорость реакции, обнаруживалась зависимость, приведенная на рис. 1. Скорость реакции сульфитирования по Ивнасу и Линдбергу [5] была минимальной при рН порядка 5,0 и возрастала с увеличением концентрации водородных или гидроксильных ионов. Аналогичный характер зависимости найден и для реакции гидролиза ванилилметилового эфира (см. рис. 2).

Подобный тип зависимости скорости превращения от рН позволяет полагать, что в данном случае процессы описываются уравнением специфического кислотно-основного катализа [60]:

$$k = K_0 + K_{H^+} [H_3O^+] + K_{OH^-} [OH^-], \quad (14)$$

где  $K$  — константа скорости реакции;  
 $K_0$  — константа скорости некатализируемой реакции;  
 $K_{H^+}$  — каталитическая константа водородных ионов;  
 $K_{OH^-}$  — каталитическая константа гидроксильных ионов.

Смещение минимума кривой в кислотную область свидетельствует о том, что

$$K_{H^+} > K_{OH^-}$$

При высокой концентрации водородных или гидроксильных ионов соответственно  $K_0$  и  $K_{OH^-}$ ,  $K_0$  и  $K_{H^+}$  исчезающе малы. Тогда уравнение (14) принимает вид:

$$\text{для кислой среды } K = K_{H^+} [H_3O^+], \quad (15a)$$

$$\text{для щелочной среды } K = K_{OH^-} [OH^-]. \quad (15b)$$

Заменив концентрацию гидроксильных ионов через ионное произведение воды и концентрацию водородных ионов, получаем для щелочной среды:

$$K = K_{OH^-} \cdot \frac{K_w}{[H_3O^+]}. \quad (15b)$$

После логарифмирования уравнения (15a) и (15b) принимают вид:

$$\lg K = \lg K_{H^+} - \text{pH}, \quad (16a)$$

$$\lg K = \lg K_{OH^-} + \text{pH}. \quad (16b)$$

Таким образом, в кислой и щелочной среде зависимость  $K$  от рН линейна; причем в первом случае тангенс угла наклона кривой равен  $-1$ , а во втором  $+1$ .

На рис. 3 показана зависимость  $\lg K$  от рН для реакций сульфитирования ванилилового спирта (кривая 1) и гидролиза ванилилметилового эфира (кривая 2). Графики убедительно подтверждают каталитический характер обоих типов превращений.

Положение минимума на кривой зависимости константы скорости

от pH (см. рис. 3, кривая 1) говорит о том, что  $K$  должна превышать  $K_{OH^-}$  в весьма значительной степени. Кривые растворения дивератрового эфира в сульфитном растворе, приведенные на рис. 1, говорят об идентичном характере зависимости. По данным Линдгрена, дивератровый эфир в щелочной среде не сульфитируется [4], однако этот факт нельзя рассматривать как свидетельство неподчинения данной модели общей теории сульфитирования. Как указывалось в разделе 1.1, эта аномалия, очевидно, связана с гидрофобностью дивератрового эфира.

2. 2. *Конкуренция реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.* Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования всегда сопутствуют друг другу, так как протекают у одного и того же атома и катализируются в равной мере как кислотными, так и гидроксильными ионами [61]:

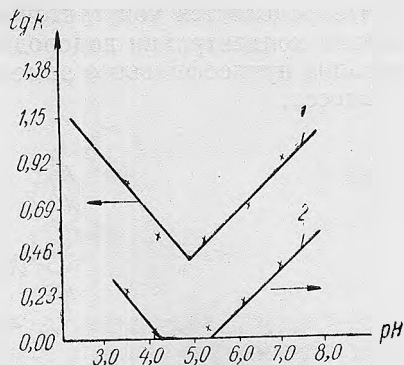
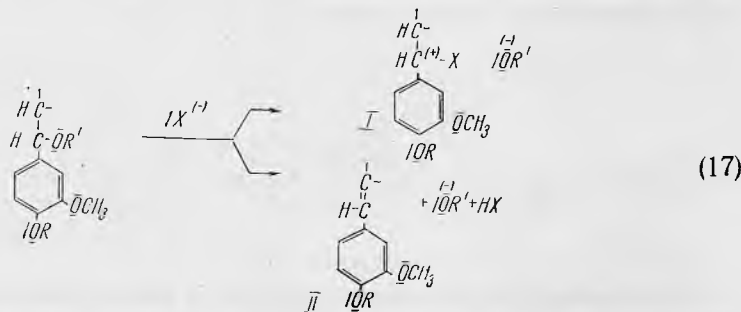


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от pH.

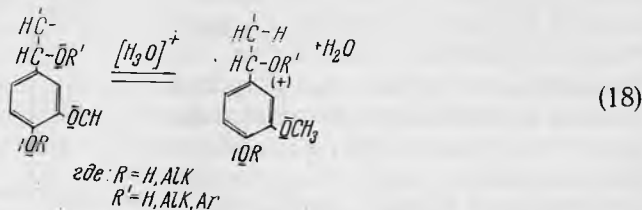
1 — сульфитирование ванилилового спирта;  
2 — гидролиз ванилилового эфира.



Соотношение между продуктами реакции I и II определяется строением субстрата и условиями реакции: концентрацией катализатора и температурой. Более высокая температура способствует реакции элиминирования [62, стр. 189, 196]. Структурный фактор, тип и концентрация катализатора определяют механизм превращения и вместе с тем соотношение продуктов реакции. Причем нужно подчеркнуть, что в общем случае, если у реакционного центра создаются стерические препятствия, это способствует реакции элиминирования, так как в подобных условиях, естественно, скорость внутримолекулярного процесса будет выше. Например, Гирер и Альфредсон [20] нашли, что модели, не имеющие заместителя в  $\beta$ -положении, успешно реагировали с гидросульфидом натрия, образуя соответствующие сульфиды, а  $\beta$ -гваяциловый эфир  $\alpha$ -гваяцилглицерина, содержащий по соседству с реакционным центром объемистый фенольный радикал, в аналогичных условиях реакции терял воду и превращался в ненасыщенный эфир.

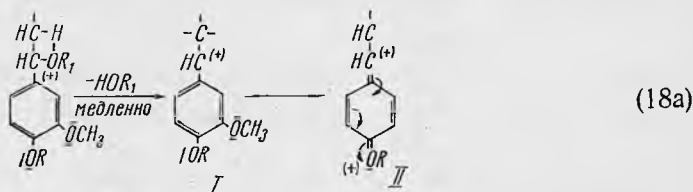
2. 3. *Механизм превращений в кислой среде.* Нуклеофильное замещение спиртовых групп и расщепление эфирных связей начинается с образования оксониевой соли, причем очевидно, что ее активная концентра-

ция определяется константой равновесия, величина которой пропорциональна концентрации водородных ионов. Таким образом, кислотный катализ нуклеофильного замещения проявляется именно на этой стадии процесса:

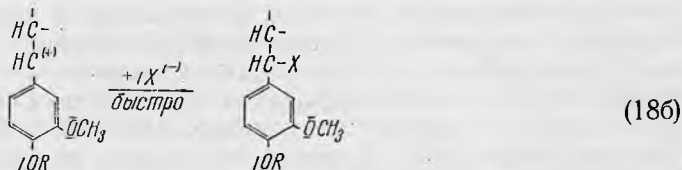


$$K = \frac{[\text{A}], [\text{H}_3\text{O}]}{[\text{B}], [\text{H}_2\text{O}]} \quad (19)$$

В дальнейшем, в зависимости от характера реакционной среды и строения молекулы может происходить либо отщепление группировки OR' с образованием карбоний-катиона, либо по S<sub>N</sub>2 механизму происходит замещение. Для фенилиропановых единиц, содержащих у α-углеродного атома свободный гидроксил или эфирную группу, в кислой среде предпочтительно образование карбоний-катиона, так как последний стабилизируется сопряжением:



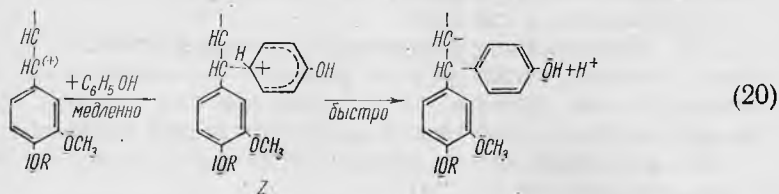
В резонансном катионе структура II участвует с меньшим весом, поскольку она термодинамически менее благоприятна. Поэтому распределение электронной плотности в катионе приближается в большей степени к структуре I, и центром нуклеофильной атаки, таким образом, оказывается α-углеродный атом:



где: X = -SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; -SO<sub>3</sub>-H<sup>+</sup>; HS-CH<sub>2</sub>-COOH; iSH<sup>+</sup>; iSi<sup>2+</sup>; HO-ALK; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH

Так как наиболее медленной стадией процесса является (18a), то кинетически этот вид замещения относится к реакциям S<sub>N</sub>1. Исключение представляет реакция фенолирования, для которой механизм взаимодействия карбоний-катиона с фенолом должен учитывать образование промежуточного продукта присоединения. Как показали Вацек [33] и

Кратцль [35], присоединение фенола происходит как в орто-, так и в пара-положении ароматического ядра:



Наиболее медленной стадией реакции фенолирования оказывается образование катиона Z, и поэтому весь процесс в целом описывается кинетическим уравнением 2-го порядка. Этот факт был установлен Матусевич и Резниковым [37], изучившими кинетику фенолирования протолигнина и препарата ДЛА из разбавленных растворов фенола. На рис. 4 представлена анаморфоза кинетической кривой в координатах

$$\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t).$$

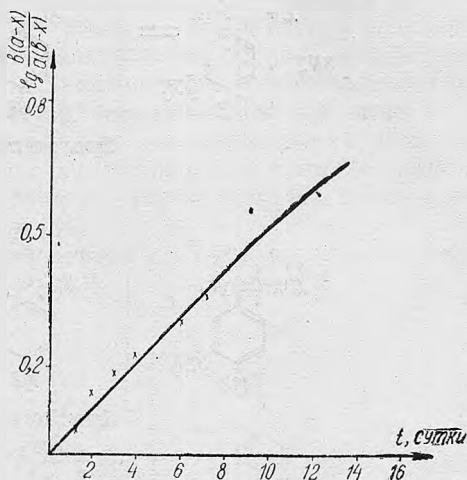
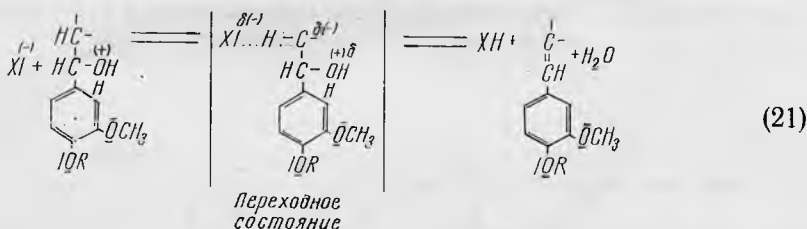


Рис. 4. Зависимость  $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  от времени для реакции фенолирования елового протолгнина при  $t = 92^\circ\text{C}$ .

Аналогичный механизм для реакции конденсации метилолфенолов установлен Джонг и Джонг [62].

Реакция элиминирования, параллельная нуклеофильному замещению, является результатом атаки нуклеофилом -x водорода у  $\beta$ -углеродного атома боковой цепи:

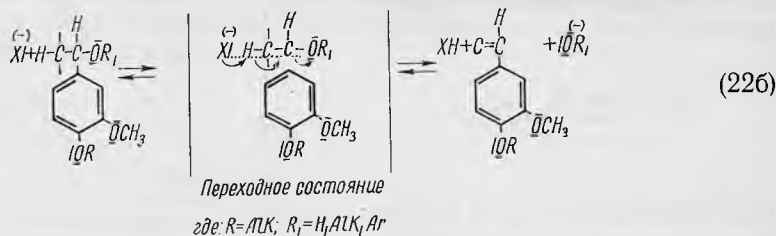
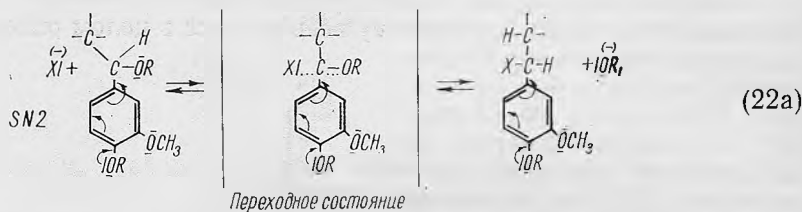


Реакция элиминирования должна быть формально отнесена к типу E1. Однако на самом деле [21] представляет собой E2-реакцию и, значит, ее скорость зависит от концентрации и основности нуклеофила. Поэтому концентрация аниона катализатора существенно сказывается на соотношении конечных продуктов I и II реакции [17].

В качестве характерного примера подобного рода зависимости можно привести реакцию сульфитирования пинорезинола [63], который при низких значениях рН порядка 1,0—2,0 не сульфитируется, а конденсируется, превращаясь в смолу.\*

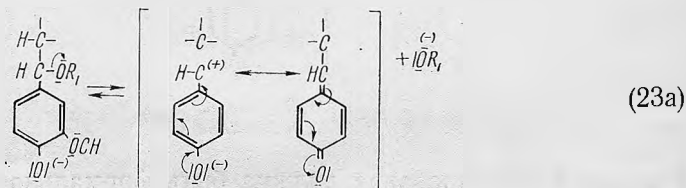
2. 4. *Механизм превращений в щелочной среде.* В щелочной среде также неизбежна конкуренция реакций нуклеофильного замещения и элиминирования, причем кинетически обе они должны быть отнесены к реакциям второго порядка, т. е. соответственно реакциям  $S_N2$  и  $E2$ .

Для фенилпропановых единиц лигнина эти реакции могут протекать по двум механизмам (22, 24).



По схеме 22а  $S_N1$ -реакция разыгрывается у  $\alpha$ -углеродного атома; по схеме 22б в реакции  $E1$  нуклеофил атакует  $\beta$ -углеродный атом, отнимая протон. При этом оставшаяся электронная пара смещается к  $\alpha$ -углеродному атому и синхронно этому смещению происходит вытеснение аниона  $OR_1$ .

Второй механизм имеет место в том случае, когда структурная единица обладает свободным фенольным гидроксилем [40]. Он предполагает образование фенолят-иона и его превращение в относительно устойчивый промежуточный продукт — хинонметид;



\* В разделе 1.6 отмечалось, что эта конденсация протекает через стадию образования двойной связи.

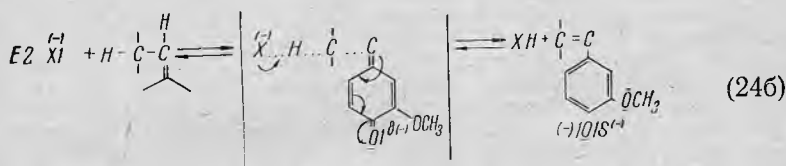
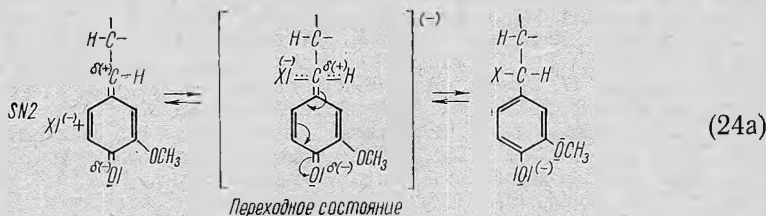


Строение хинонметида более наглядно может быть представлено в символах теории электронных смещений:



Переход ароматической системы в непредельную в общем случае термодинамически невыгоден, однако кислород фенолят-иона является настолько мощным донором электронов и столь значительно увеличивает поляризуемость  $\pi$ -электронной системы молекулы, что разрыв  $\alpha$ -C—O-связи, как результат сольволиза, с образованием хинонметида становится вполне вероятным. И хотя прямые доказательства образования устойчивых промежуточных продуктов типа хинонметидов в реакциях лигнина отсутствуют, эта точка зрения может рассматриваться как одна из рабочих гипотез. Это тем более справедливо, что возможность получения в хлороформном растворе сравнительно устойчивых хинонметидов для лигниновых моделей показана Адлером и Стенемуром [45], а для нативного лигнина — Адлером и Гирером [64].

Механизм взаимодействия хинонметида с нуклеофильными реагентами следующий:



Поскольку реакции в щелочной среде протекают по  $S_N 2$ -механизму, гидроксильные ионы выполняют, с одной стороны, функцию катализатора, с другой — нуклеофила, участвующего в реакции наравне с основным нуклеофильным реагентом.

Каталитическая роль гидроксильных ионов заключается в превращении фенола в фенолят, что резко увеличивает поляризуемость  $\pi$ -электронной системы. В результате легко разрывается C—O-связь и образуется хинонметид. При малых концентрациях роль гидроксильных ионов этим исчерпывается. При концентрациях, соизмеримых с концентрациями реагентов, гидроксильные ионы конкурируют с нуклеофилом за реакцион-

ный центр, а это значит, что каждый из реагентов вступает в реакцию со свойственной ему скоростью, обусловленной его нуклеофильностью и основностью, а также концентрацией.

Наиболее типичным примером в этом отношении может служить сульфатная варка. Оговоримся, что здесь мы рассматриваем только реакции у  $\alpha$ -углеродного атома, хотя, вообще говоря, основные принципы справедливы, независимо от того, у какого атома углерода разыгрывается реакция.

При сульфатной варке концентрации гидроксильных и сульфид-ионов соизмеримы, а факторы нуклеофильности и основности соответственно равны 1,65 и 17,48 для гидроксильных ионов и 3,98 и 14,66 [65] для сульфид-ионов. В реакции нуклеофильного замещения сульфид-ионы примерно в два раза активнее, и, напротив, в реакции элиминирования, где первостепенную роль играет протонакцепторная способность реагента (основность), гидроксильные ионы активнее сульфид-иона. Отсюда становится понятной роль сульфида натрия при сульфатной варке. Обладая вдвое большей нуклеофильностью, сульфид-ионы ускоряют реакции расщепления арил-алкильных эфирных связей и, будучи менее основными, снижают скорость побочного паразитического процесса элиминирования.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] E. Adler, I. Marton. Acta Chem. Scand., 13, 1, 75 (1959). [2] G. Berg, B. Holomberg. Svensk. Kem. Tids., 47, 257 (1935); S. Heden, B. Holomberg. Svensk. Kem. Tids., 48, 207 (1936). [3] B. Lindgren. Acta Chem. Scand., 1, 779 (1947); 3, 1011 (1949); 4, 1365 (1950); 5, 616 (1951). [4] B. Lindgren. Acta Chem. Scand., 5, 603 (1951). [5] L. Ionäs, B. Lindgren. Acta Chem. Scand., 15, 15, 1081 (1961). [6] E. Adler, B. Lindgren, U. Saeden. Svensk pappers., 55, 7, 245 (1952). [7] E. Adler, S. Illner. Acta Chem. Scand., 7, 570 (1953). [8] B. Lindgren, U. Saeden. Acta Chem. Scand., 6, 91, 963 (1952). [9] H. Erdtman. Svensk. pappers., 43, 255 (1940). [10] Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, 628. [11] X. Эрдтман. Химия древесины. Под ред. Н. Э. Уайза и Э. С. Джана. М.—Л., 1960, 291. [12] B. Holomberg. Ing. Vetenskaps Acad. Handl., 103 (1935). Цит. по F. Brauns. The Chemistry of Lignin. N.-J., 1952, 484. [13] B. Holomberg. J. pract. Chem., 2, 141, 93 (1934). [14] F. Brauns. The Chemistry of Lignin. N.-J., 1952, 483. [15] B. Lindgren. Acta Chem. Scand., 4, 1365 (1950). [16] F. Brauns. The Chemistry of Lignin. N.-J., 1952, 422; Ф. Э. Браун, Д. А. Браунс. Химия лигнина. М., 1964, 465. [17] T. Enkvist, M. Moilanen. Svensk. pappers., 52, 183, 587 (1949); 55, 668 (1952). [18] H. Mikawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 50, 53 (1954). [19] T. G. Zentner. Tappi, 36, 517 (1953). [20] I. Gierer, Alfredsson. Acta Chem. Scand., 11, 1516 (1957). [21] I. Gierer, L. Smedman. Acta Chem. Scand., 18, 1244 (1964). [22] I. Gierer, L. Smedman. Acta Chem. Scand., 19, 1103 (1965). [23] I. Gierer, L. Smedman. Acta Chem. Scand., 20, 1769 (1966). [24] B. Holomberg, S. Runins. Svensk. Kem. Tids., 37, 189 (1925). [25] E. Adler, Gierer. Acta. Chem. Scand., 9, 1, 84 (1955). [26] K. Freudenberg, I. M. Harkin, H. K. Werner. Chem. Ber., 97, 3, 909 (1964). [27] E. Adler, S. Illner. Svensk. pappers., 55, 238 (1952). [28] I. Marton. Papperi ja Puh, 43, 11, 665 (1961). [29] Buhler. DRP, 9, 4467 (1897). [30] Kalb, Scholler. DRP, 326, 705 (1920). [31] Legler. Cellulosechemie, 4, 61 (1923). Цит. по С. Н. Ушакову, И. И. Матвееву, О. Б. Иву. Лесохим. пром., 11, 23 (1939). [32] Hilmer. Cellulosechemie, 6, 169 (1925). [33] A. Wacek, Däubner-Reitenbacher. Monats. Chem., 81, 1—2, 266 (1950). [34] H. Ichikawa, K. I. Takaichi. Japan Forestry Soc., 38, 20 (1966). [35] K. Kratzl. Papperi ja Puh, 43, 11, 627 (1961). [36] Р. Пен. Химия древесины, 1, 241 (1968). [37] Л. Г. Матусевич, В. М. Резников. В этом сб. [38] М. И. Чудаков, А. В. Милованов. Гидролиз и лесохим. пром., 4, 17 (1966). [39] K. Kratzl, I. Launer, P. Claus. Holzforschung, 18, 1—2, 47 (1964). [40] I. Gierer, I. Noren. Acta Chem. Scand., 16, 1976 (1964). [41] K. Freudenberg, M. Meister, E. Frickinger. Ber., 70, 500 (1937). [42] H. Richzenhein. Ber., 72, 2152 (1939). [43] E. Adler, I. Marton, I. Falkenhag. Acta Chem. Scand., 18, 1311 (1964). [44] S. Larssen, B. Lindberg. Ber., 89, 291 (1956). [46] W. Lautsch. Cellulosechemie, 19, 69 (1941). [47] G. Aulin-Erdtman. Tappi, 32, 4, 160 (1949). [48] Р. П. Карповская, В. Л. Левдикова, Н. М. Дорзет, В. М. Резников. ЖПХ, 39, 381 (1966). [49] В. М. Резников, И. В. Сенько, Т. В. Сухая. Химия древеси-

- пы, 2, 67 (1968). [50] E. Adler, S. Illner. Svensk. pappers, 57, 1, 78 (1954). [51] L. Mitchell, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., 66, 602 (1944). [52] E. Adler, I. Pepper, Eriksoo. Ind. Eng. Chem., 49, 9, p. 1, 1996 (1957). [53] E. Adler. Ind. Eng. Chem., 49, 9, p. 1, 1377 (1957). [54] E. Adler, I. Falkenhag, I. Marlon, H. Halvarsson. Acta Chem. Scand., 18, 5, 1313 (1964). [55] H. Nimz. Chem. Ber., 99, 2638 (1966). [56] K. Lundquist. Acta Chem. Scand., 18, 5, 1316 (1964). [57] K. Lundquist, G. Miksche. Tetrahedron letters, 25, 2131 (1965). [58] М. Я. Зарубин. Изв. вузов. Лесной ж., 6, 130 (1966). [59] Л. Л. Сергеева, Н. Н. Шорыгина, Б. В. Лопатин. Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 1788 (1966). [60] К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., 1966, 267. [61] Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965, 189, 196. [62] J. De-Jong. Res. trav. Chim., 72, 6, 497 (1953). [63] H. Erdtman. Svensk. pappers., 46, 226 (1943). [64] E. Adler, I. Gierer. XIII Intern. Cong. of Pure and Applied Chem. Stockholm, 1953, Abst. S. 259. [65] В. А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1967, 272.