

В. М. РЕЗНИКОВ

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЛИГНИНА*

Впервые присутствие карбонильных групп в лигнине предположил Класон, который, исследуя сульфитный варочный процесс, обнаружил, что лигнисульфоновые кислоты содержат два типа сульфогрупп: прочносвязанные и легкоотщепляемые при нагревании со щелочью. Этот факт лег в основу гипотезы, согласно которой лигнин содержит группировку коричневого альдегида.

Дополнительное подтверждение присутствия в лигнине карбонильных групп Класон нашел, получив окси- и семикарбазон [1, 2].

В дальнейшем многими исследователями было подтверждено, что препараты лигнина, полученные различными методами, образуют характерные производные карбонильной группы [3—7].

При определении содержания карбонильных групп в лигнине обычно используются гидроксилламинный и боргидридный методы [8], которые позволяют получать более или менее стабильные результаты. Так, например, гидроксилламинным методом в MWL ели найдено карбонильных групп 0,18—0,21 на одну метоксильную группу лигнина, а боргидридным методом 0,23—0,24** [10—14]. Мартон и Адлер [14], кроме того, гидрируя MWL на никелевом катализаторе, также нашли 0,22—0,24 CO/ОСН₂.

Таким образом, можно считать, что MWL ели содержит примерно 0,2—0,23 карбонильных групп на одну метоксильную группу, т. е. примерно 20% структурных единиц лигнина следует рассматривать в качестве карбонилсодержащих.

Комбинируя боргидридное восстановление и каталитическое гидрирование с дифференциальной спектрометрией ($\Delta\epsilon$ -метод), Адлер и Мартон [9, 14, 15] произвели отдельное определение карбонильных групп в зависимости от их положения в боковой цепи (табл. 1).

Обнаружение в лигнине хинонметильных группировок [16] заставляет предполагать, что, по-видимому, содержание β -карбонильных групп в лигнине ниже, чем указано в табл. 1. Они определены по разности между общим содержанием карбониллов и содержанием карбониллов в первых четырех структурах. На это обстоятельство указывает в частности Фрейденберг [17].

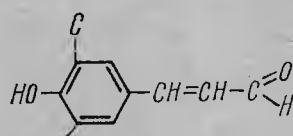
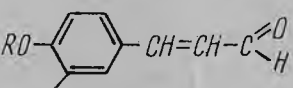
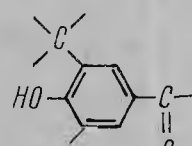
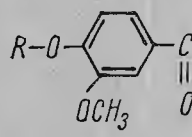
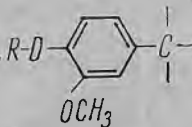
Типы карбонилсодержащих структурных единиц. О строении карбонилсодержащих структурных единиц протолигнина имеются весьма скудные сведения, так как в продуктах мягкого гидролиза и среди промежуточных продуктов энзиматического биосинтеза лигнина *in vitro* из карбонилсодержащих единиц обнаружен только кониферильный альде-

* Сообщение 4-е из серии работ, посвященных реакционной способности лигнина.

** Найденное боргидридным методом содержание карбониллов 0,41—0,44 на метоксильную группу [8], как показали Адлер и Мартон [10], ошибочно.

Таблица 1

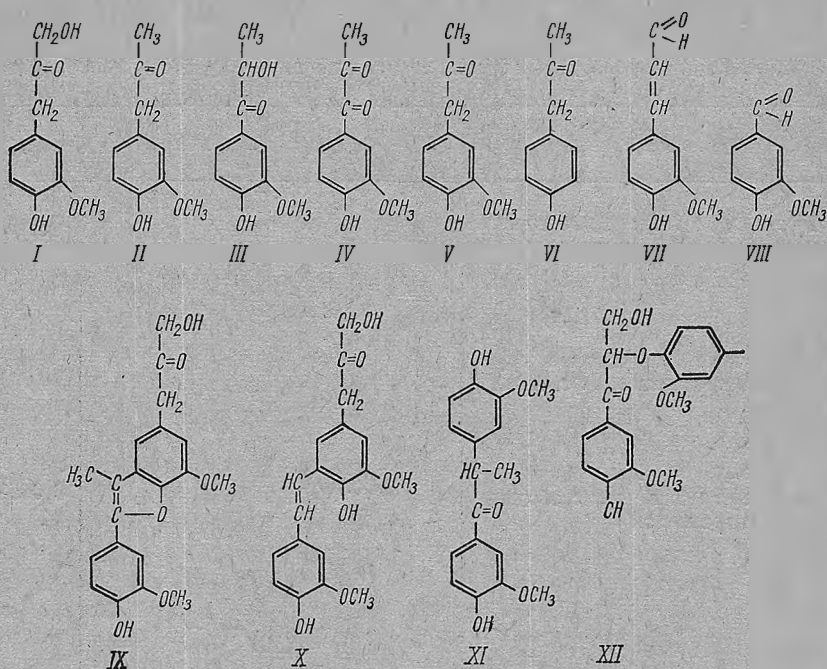
Дифференциация карбонильных групп лигнина по их положению в боковой цепи

Группировки	Строение группировок	СО/ОСН ₃
Кониферилловые альдегидные группы со свободным фенольным гидроксилом		менее 0,01
Кониферилловые альдегидные группы с алкилированным фенольным гидроксилом		0,03
α-кетонные группы со свободным фенольным гидроксилом		0,005—0,01
α-кетонные группы с алкилированным фенольным гидроксилом		0,05—0,06
β-кетонные группы		0,1—0,12

гид [18]. Прочие мономеры и димеры, содержащие карбонильную группу, выделены в жестких условиях этанолиза по Гибберту [19] или ацидолиза по Адлеру [20] и, как показал последний, возникают в результате вторичных превращений структур лигнина типа β-гваяцилового эфира гваяцилглицерина.

Тем не менее выделение этих карбонилсодержащих мономеров и димеров для понимания реакционной способности лигнина представляет большую ценность, поскольку нуклеофильные реакции лигнина протекают в условиях кислотно-основного катализа и, следовательно, карбонилсодержащие структуры накапливаются в лигнине в процессе тех или иных химических превращений.

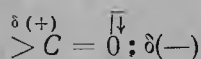
Как сообщали Адлер, Лундквист и Микше [21], при ацидолизе MWL ели были выделены восемь мономерных и три димерных структурных единицы:



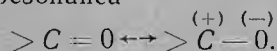
Помимо этого, следует предположить, что полимолекула лигнина содержит и структуру XII, так как присутствие α -карбонила в других структурных единицах маловероятно.

Кетоны II—V и альдегид VIII еще в 1939—1940 гг. были выделены из продуктов этанолиза древесины и лигнина Гиббертом с сотр. [22], причем последующее подробное исследование механизма их образования показало полное тождество реакций ацидолиза в водном диоксане и этанолиза [23—26]. Поэтому с достаточной степенью достоверности можно предположить, что и кислотный гидролиз β -арилэфирных структурных единиц протекает по аналогичной схеме и приводит к тем же карбонилсодержащим структурам. Это обстоятельство следует учитывать при рассмотрении химизма сульфитной делигнификации древесины и других реакций, протекающих в водной среде.

Механизм нуклеофильных реакций карбонильной группы. Наиболее характерной чертой карбонильной группы, определяющей ее реакционную способность, является наличие несимметричной двойной связи, обладающей высокой степенью полярности. Дипольный момент карбонильной группы близок $2,7D$, что соответствует степени полярности примерно 50%. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, обычно карбонильную группу изображают одним из двух способов: в символах теории мезомерии

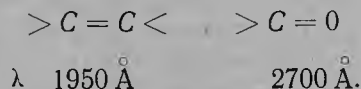


и в символах теории резонанса



Оба способа изображения равноценны и отражают лишь факт полярности функциональной группы уже в исходном состоянии. В то же

время необходимо подчеркнуть, что благодаря несимметричной форме π -электронного облака карбонильная группа наряду с полярностью обладает и исключительно высокой поляризуемостью, т. е. большой способностью π -электронов смещаться под влиянием внешнего электрического поля (в частности поля реакционной среды). Это свойство отчетливо обнаруживается из сравнения положения максимума ультрафиолетового поглощения этиленовой и карбонильной двойной связи [27]



Батохромное смещение поглощения на 750 Å свидетельствует о том, что для возбуждения π -электронов карбонильной группы необходимо затратить энергию на 37200 кал/моль меньше, чем для возбуждения π -электронов этиленовой связи.

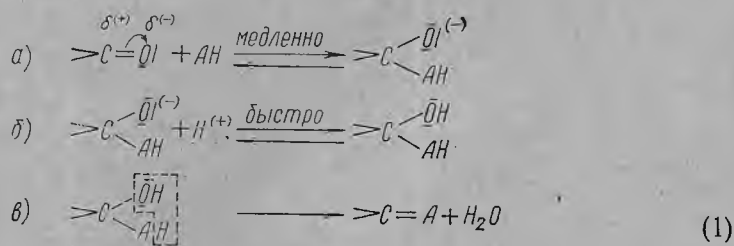
Высокое энергосодержание двойной связи, полярность и исключительно легкая поляризуемость карбонильной группы определяет ее высокую реакционную способность.

Реакции карбонильной группы аналогичны реакциям нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома. В обоих случаях реакционным центром является атом, обладающий наименьшей электронной плотностью, и нуклеофильный партнер своей неподеленной электронной парой именно его атакует, вытесняя электронную пару, образующую химическую связь, в исходной молекуле.

Различие заключается в том, что при реакциях нуклеофильного замещения вместе с электронной парой из молекулы вытесняется заместитель, а при реакциях карбонильной группы электронная пара переходит на карбонильный кислород, приобретающий отрицательный заряд.

В дальнейшем реакция может завершиться путем присоединения к кислороду положительно заряженной частицы (чаще всего протона), а может продолжаться с элиминированием элементов воды, что в конечном счете приводит к замещению кислорода на остаток атакующей молекулы.

Ниже приведена схема процесса:



Если реакция завершается на стадии (1б), то имеет место реакция нуклеофильного присоединения; если выделяется вода (1в), происходит реакция нуклеофильного замещения кислорода.

Следовательно, реакция нуклеофильного замещения кислорода карбонильной группы отличается от обычных реакций нуклеофильного замещения только тем, что протекает через стадию образования устойчивого промежуточного продукта.

Реакционная способность карбонильной группы будет определяться, с одной стороны, ее электронным взаимодействием с группировками по обе стороны карбонильного углерода, а с другой, — стерическим эффектом этих группировок.

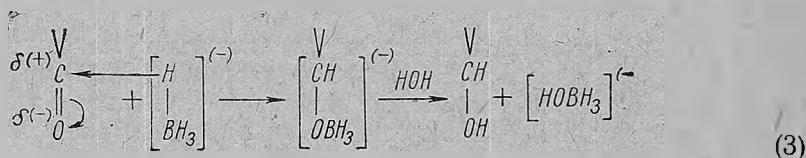
Поскольку нуклеофильная атака направлена на углерод, несущий положительный заряд, заместители, увеличивающие его, будут облегчать нуклеофильное присоединение, а снижающие — затруднять. Это положение подтверждается тем, что в реакциях присоединения к бензальдегиду реакционная константа ρ положительна [28] и, как вытекает из уравнения Гаммета, заместители в пара-положении ароматического ядра-доноры электронов тормозят реакцию присоединения, а акцепторы — ускоряют [29].

Хорошо известно, что в ряду альдегидов и кетонов наиболее реакционно способен формальдегид, а с накоплением у карбонила радикалов скорость реакции падает в приведенном ниже ряду [30]:



Этот ряд находится в полном согласии с изложенными выше соображениями.

Восстановление боргидридом натрия. Зависимость скорости нуклеофильного присоединения к карбонильной группе от ее положения в боковой цепи и характера смежных с ней группировок можно проследить, используя данные Адлера и Мартона, которые изучали скорость восстановления боргидридом различных карбонилсодержащих модельных соединений [9].



Превращение начинается присоединением гидрид-иона к углероду карбонильной группы, а атома бора к кислороду с последующим гидролизом промежуточного борсодержащего комплекса. Таким образом, реакция восстановления карбонильной группы гидридами металлов — это типичное нуклеофильное присоединение.

По экспериментальным данным Адлера и Мартона [9] для ряда соединений нами были рассчитаны константы скорости боргидридного восстановления, найдены реакционные константы ρ и ρ^* и индукционные константы σ^* некоторых заместителей.

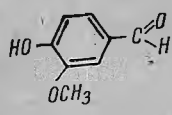
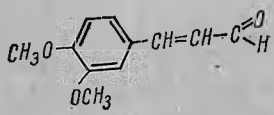
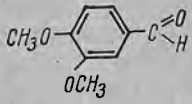
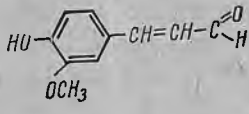
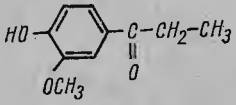
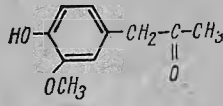
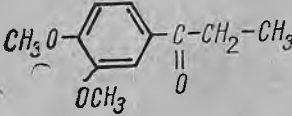
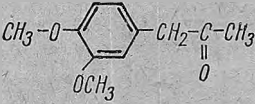
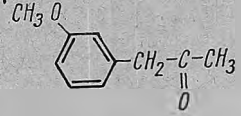
В табл. 2 приведены соответствующие константы скорости реакции.

Данные табл. 2 позволяют сделать исключительно важные выводы относительно реакционной способности карбонильной группы в зависимости от ее положения в боковой цепи и характера заместителя в ароматическом ядре.

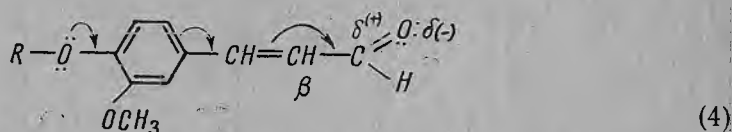
Во-первых, альдегиды реагируют со скоростью, превышающей примерно в 10 раз скорость реагирования соответствующих кетонов (табл. 2, модели 1—5 и 3—7), причем конифероловая альдегидная группа более реакционноспособна, чем альдегидная группа, непосредственно связанная с ароматическим ядром. Это свидетельствует о том, что эф-

Таблица 2

Константы скорости реакции восстановления боргидридом карбонилсодержащих
фенилпропановых структурных единиц лигнина

№ п.п.	Наименование	Структурная формула	$k \times 10^3$ мин^{-1}
Альдегиды			
1	Ванилин		5,46
2	Кониферилловый альдегид		34,5
3	Вератровый альдегид		346
4	Метилловый эфир конифериллового альдегида		693
Кетоны			
5	Пропиогваякон		0,498
6	Гваяцилацетон		86,6
7	Пропиовератрон		38,5
8	Вератрилацетон		277
9	α -метоксифенилацетон		847

фект сопряжения (+С эффект) при передаче в γ -положение затухает и в результате на углероде карбонильной группы сохраняется положительный заряд. Соответственно структурную формулу кониферилового альдегида и его эфира, по-видимому, целесообразно изображать таким образом, чтобы подчеркнуть сохранение $\delta(+)$ заряда на углероде карбонильной группы.



Относительно высокая скорость реагирования, а также то, что при боргидридном восстановлении кониферилового альдегида не затрагивается этиленовая двойная связь, показывает, что в противоположность непредельным альдегидам жирного ряда у кониферилового альдегида нуклеофильная атака, по-видимому, направлена не на β -углеродный атом углеводородного радикала, а на углерод карбонильной группы.

Во-вторых, β -кетонная группа во много раз более активна, чем α -кетонная, особенно при наличии в ароматическом ядре незамещенного фенольного гидроксила. В последнем случае скорости боргидридного восстановления рознятся в 170 раз (табл. 2, модели 5—6).

Наконец, в-третьих, из табл. 2 можно получить данные для количественной оценки влияния заместителя в ароматическом кольце на скорость нуклеофильного присоединения к карбонильной группе. Вместе с тем можно представить характер электронного взаимодействия и сделать важные заключения о механизме реакции. С этой целью ниже приводятся некоторые расчеты, основанные на использовании принципа линейности свободных энергий.

Запишем уравнение Гаммета для реакций восстановления боргидридом гваяцилацетона и вератрилацетона:

$$\lg K_1/K_0 = \rho\sigma_1, \quad (5)$$

$$\lg K_2/K_0 = \rho\sigma_2,$$

где K_1 — константа скорости реакции восстановления гваяцилацетона;
 K_2 — константа скорости реакции восстановления вератрилацетона;
 K_0 — константа скорости реакции восстановления м-метоксифенилацетона;
 $\sigma_1 = 0,37$ — константа заместителя для *n*-гидроксильной группы;
 $\sigma_2 = 0,238$ — константа заместителя для *n*-метоксильной группы;
 ρ — реакционная константа.

Поскольку в обеих реакциях эффект влияния заместителя на реакционный центр передается по одной и той же системе связей, реакционная константа ρ будет одна и та же, и мы вправе записать:

$$\frac{\lg K_2 - \lg K_0}{\sigma_2} = \frac{\lg K_1 - \lg K_0}{\sigma_1}. \quad (6)$$

Подставив соответствующие значения констант скорости реакции и констант заместителей в уравнение (6), находим $K_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Используя эти данные, по уравнению (5) находим реакционную константу $\rho = +1,07$.

Положительное значение реакционной константы еще раз подтверждает, что реакция восстановления карбонильной группы боргидридом протекает по нуклеофильному механизму. Кроме того, сопоставление константы скорости реакции кетона-9, с вератрилацетоном-8 и гваяцилацетоном-6 показывает, что в первом случае она уменьшается в три раза, а во втором в 10 раз, т. е. эффект торможения нуклеофильного присоединения к β -карбонилу свободным фенольным гидроксиллом примерно в три раза выше, чем гидроксиллом алкилированным.

Аналогичные расчеты, проделанные для пропюгваякона и пропювератрона, приводят к резко отличным результатам.

Поскольку в этом случае важную роль играет полярное сопряжение, в качестве констант заместителей были использованы электрофильные константы Брауна и Окамото [31]:

$$\sigma_{\text{OH}}^+ = -0,92, \sigma_{\text{OCH}_3}^+ = -0,764.$$

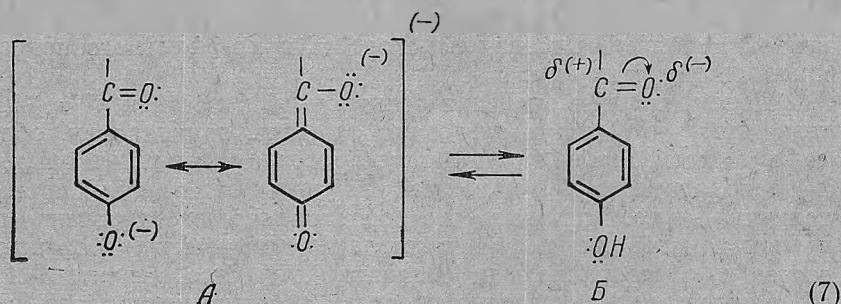
Оказалось, что в этом случае

$$K_0 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}.$$

Абсурдность этой величины свидетельствует о несоблюдении в данном случае принципа линейности свободных энергий, т. е. говорит о совершенно отличном механизме превращения при переходе от соединений, содержащих алкилированный фенольный гидроксил (пропювератрон), к соединениям, обладающим незамещенным фенольным гидроксиллом (пропюгваякон).

Очевидно в последнем случае коренным образом изменяется характер электронного взаимодействия между заместителем и реакционным центром.

Надо полагать, что в щелочной среде образуется резонансный анион — А с высокой степенью делокализации электронов. Не обладая электрофильным реакционным центром, он не склонен к реакциям нуклеофильного присоединения.



Восстановление α -карбонильной группы боргидридом натрия с очень малой скоростью (табл. 2, модель 5) в этом случае следует объяснить тем, что в растворе имеет место равновесие между ионизированной и неионизированной формами А и Б, из которых только последняя реагирует с боргидридом.

Эта трактовка находит подтверждение в наблюдениях Адлера и Мартона [9], которые отмечают, что восстановление моделей, содержащих α -карбонильную группу и свободный фенольный гидроксил, протекает успешно только в 0,01 н. растворе едкого натра. В 0,1 н. щелочи реакция не идет, так как, по-видимому, при этой концентрации основания вещество практически полностью ионизировано, и в реакционной смеси содержится только анион А.

Нуклеофильное присоединение к карбонилу в кислой среде также возможно, однако реакция протекает с очень малой скоростью. Так, например, при оксимировании кетона XII, по данным Гирера и Содерберга [8], за 30 час. он прореагировал только на 20%, а для того чтобы реакция прошла на 60%, потребовалось свыше 500 час. [9].

В табл. 3 приведены константы скорости боргидридного восстановления моделей, обладающих одинаковым ароматическим ядром, но различным строением боковой цепи. Эти данные иллюстрируют влияние на скорость реакции заместителей в боковой пропановой цепи.

Константы скорости реакции, приведенные в табл. 3, были использованы для определения так называемых индукционных констант Тафта σ^* и реакционной константы ρ^* . Расчет подобен приведенному на стр. 171, но вместо уравнения Гаммета в его основу положено аналогичное корреляционное уравнение Тафта:

$$\begin{aligned} \lg K_1/K_0 &= \rho^* \sigma_1^* \\ \lg K_2/K_0 &= \rho^* \sigma_2^* \end{aligned} \quad (8)$$

где K_1 — константа скорости реакции восстановления пропиовератрона;
 K_2 — константа скорости реакции восстановления α -оксипропиовератрона;
 K_0 — константа скорости реакции восстановления ацетовератрона;
 σ_1^* — индукционная постоянная Тафта для этильной группы;
 σ_2^* — индукционная постоянная Тафта для оксиэтильной группы;
 ρ^* — реакционная константа.

Значения σ_1^* и σ_2^* взяты из таблиц индукционных констант Тафта [32]. В табл. 3 графе 6 приведены найденные расчетом индукционные постоянные (строки 3, 6). Они характеризуют эффективную электроотрицательность соответствующего заместителя и служат количественной мерой его влияния на скорость нуклеофильного присоединения к карбонильной группе.

Положительные значения реакционной константы $\rho^* = +1,56$ свидетельствуют, что, как и следовало ожидать, группировки, обладающие $+I$ -эффектом, замедляют реакцию присоединения к карбонильной группе, а обладающие $-I$ -эффектом, их ускоряют. Небольшая абсолютная величина ρ подтверждает, что боргидридное восстановление протекает не как ионный процесс, а предполагает стерическую ориентацию реагентов с образованием переходного комплекса (схема 3).

Сопоставление констант скорости реакции показывает, что гидроксильная группа, смежная с реакционным центром, ускоряет реакцию в 7—8 раз (табл. 2, модели 1—2 и 6—7), а отделенная от карбонильной группы только одной метиленовой группой — всего в 1,4 раза (мо-

* В уравнении Тафта в качестве стандарта сравнения используется соединение, содержащее у реакционного центра метильную группу. Поэтому рассчитанное нами значение K_0 соответствует константе скорости реакции для ацетогваякона.

Таблица 3

Влияние строения боковой пропановой цепи на скорость восстановления карбонилсодержащих соединений боргидридом натрия

Модель	Структурная формула	$K \cdot 10^2$ мин. -1	Строение заместителя	σ^*
Пропиовератрон		3,83	$-CH_2-CH_3$	-0,1
α -оксипропиовератрон		27,7	$-CH-CH_3$ OH	+0,45
α -этоксипропиовератрон		8,64	$-CH-CH_3$ O-C ₂ H ₅	+0,15
α -гваякоксипропиовератрон		23,1	$-CH-CH_3$ O-C ₆ H ₄ -OCH ₃	+0,4
β -оксипропиовератрон		5,31	$-CH_2-CH_2OH$	-0,01
Ацетовератрон		5,46	$-CH_3$	0,1
Гваяцилацетон		8,66	—	
ω -оксигваяцилацетон		69,3	—	

дель 5). Алкилирование гидроксильной группы снижает ее активность примерно в 3 раза (модель 3), в то время как арилирование почти не изменяет скорость реакции (модель 4).

Реакция оксимирования. Реакция оксимирования модельных соединений была подробно изучена Гирером и Содербергом [8], которые пытались установить зависимость скорости оксимирования от строения карбонилсодержащих моделей.

В табл. 4 показаны модельные соединения, использованные авторами для оксимирования.

Анализируя результаты эксперимента, авторы пришли к следующим заключениям.

1. Соединения, содержащие карбонильную группу в β - и γ -положениях (модели 1—4), так же как и ароматические альдегиды (модели 5, 6), реагируют быстро, образуя оксим с количественным выходом.

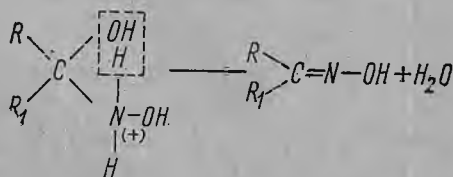
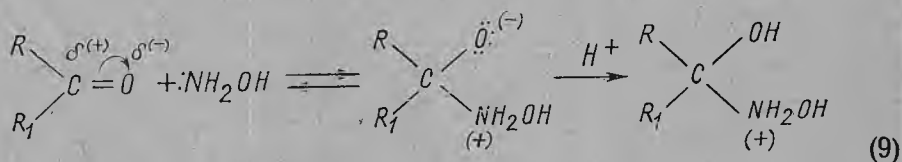
2. Соединения, содержащие карбонильную группу в α -положении (модели 7—15), реагируют медленно. У соединений, обладающих двумя карбонилами (модель 9), а β -карбонильная группа реагирует с большой скоростью, а α -карбонильная — настолько медленно, что ее оксимирование в условиях эксперимента не наблюдалось.

Эти выводы полностью согласуются с результатами восстановления аналогичных соединений боргидридом натрия.

Далее авторы обращают внимание на то, что присутствие в боковой цепи в β - и γ -положениях гидроксильной или ароксильной группы резко снижает скорость оксимирования (модели 11—15). Кроме того, они отмечают, что скорость реакции не зависит от того, алкилирован или нет фенольный гидроксил в пара-положении ароматического ядра (модели 1—2, 5—6, 12—13).

Эти выводы находятся в противоречии с нуклеофильным механизмом реакции оксимирования, противоречат наблюдениям самих же авторов и результатам боргидридного восстановления тех же самых моделей.

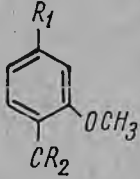
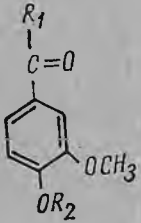
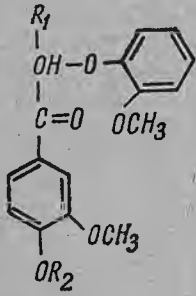
Действительно, если оксимирование описывается нуклеофильным механизмом, представленным на схеме,



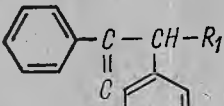

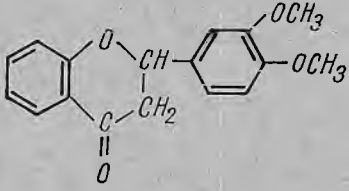
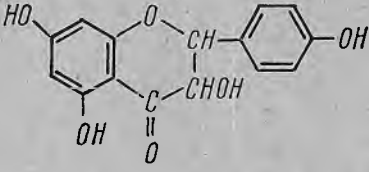
то, как следует из корреляционных уравнений Гаммета и Тафта, заместители, обладающие $+I$ - и $+C$ -эффектом, должны снижать скорость оксимирования, так как они нагнетают электроны к реакционному центру и снижают его электрофильность. Напротив, заместители, обладающие $-I$ - и $-C$ -эффектом, стягивая электроны на себя, должны ускорять скорость оксимирования. Эффект заместителя проявляется тем сильнее, чем больше абсолютное значение постоянных σ и σ^* . Эти по-

Таблица 4

Таблица соединений, использованных в качестве лигниновых моделей,
в реакции окисмирования

Тип ароматического ядра	Модель	R ₁	R ₂
	1	$-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$-\text{H}$
	2	$-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$-\text{CH}_3$
	3	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{COCH}_3$
	4	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
	5	$-\text{H}$	$-\text{H}$
	6	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$
	7	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	8	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	9	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
	10	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	11	$-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	12	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$
	13	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	14	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
	15	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_3$

Продолжение таблицы 4

Тип ароматического ядра	Модель	R ₁	R ₂
	16	-H	
	17	-CH ₂ OH	
	18		
	19		

ложения полностью согласуются с тем, что альдегиды и β -кетоны реагируют с большей скоростью, чем α -кетоны. С другой стороны, у α -кетонов (модели 16 и 18), не содержащих гидроксильные группы в ароматическом ядре, скорость оксимирования идет с большой скоростью. Однако, как только в *o*- или *n*-положении к карбонилу в этих же моделях присоединяется фенольный гидроксил, скорость оксимирования резко падает (модель 19).

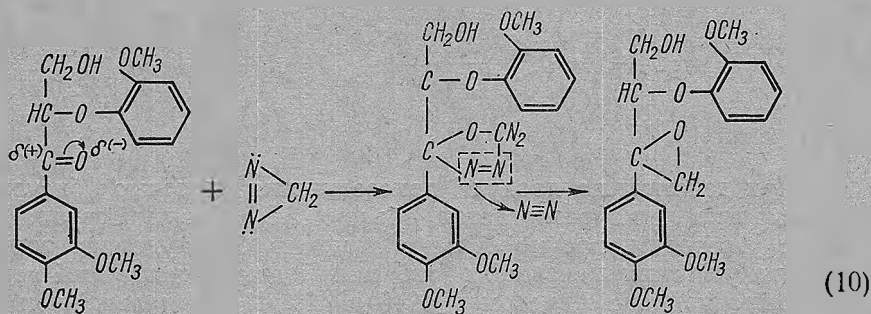
Таким образом, в работе Гирера и Содерберга одни факты находятся в полном соответствии с принципом линейности свободной энергии, другие с ним не согласуются. Это свидетельствует о том, что при постановке эксперимента условия реакции не во всех случаях были оптимальными для выявления тонких электронных взаимодействий в молекуле.

Вероятно, более подробное исследование реакции оксимирования лигниновых моделей позволит устранить отмеченные противоречия.

Реакция с диазометаном. Гирер и Валин [33] изучили еще одну реакцию нуклеофильного присоединения к карбонилсодержащим фрагментам лигнина—реакцию с диазометаном. Исследование этой реакции вызывалось следующим обстоятельством: реакция обычно используется для алкилирования фенольных гидроксильных лигнина, а между тем известно, что диазометан реагирует с α -, β -непредельными альдегидами, образуя производные пиразолона [34, 35]. Основываясь на данных Айстерта [36],

авторы пришли к заключению, что диазометан должен также реагировать с α - и β -карбонильными группами лигнина.

При действии диазометаном на модели IV, IX, X, XII, XIV, XV образовывались соединения, не содержащие карбонильную группу. Подробное химическое и физико-химическое исследование полученных веществ показало, что при взаимодействии с диазометаном α - и β -карбонильные группы образуют метиленоксидный цикл соответственно в α - и β -положении к ароматическому кольцу, и это превращение можно представить схемой (10).



Авторы отмечают, что β -карбонильные соединения реагируют легче, чем модели, содержащие карбонильную группу в α -положении. Последние совсем не взаимодействуют с диазометаном, если β - или γ -углеродный атом пропановой цепи не содержит гидроксильную или ароксильную группу, т. е. группу, обладающую $-I$ -эффектом. Это наблюдение служит дополнительным подтверждением обоснованности наших сомнений относительно влияния β - и γ -гидроксильной и ароксильной групп на скорость оксимирования аналогичных моделей (см. стр. 177).

При обработке диазометаном MWL или полученный препарат обладает сильно ослабленными карбонильными полосами в ИК-спектрах и содержит только $1/4$ карбонильных групп, определяемых гидроксиламиновым методом.

Присутствие в MWL эпоксидного кольца после обработки диазометаном было установлено цветной реакцией с иодистым натрием [37]. Лигнин, предварительно восстановленный боргидридом натрия, не давал этой реакции.

Наконец, было установлено, что с диазометаном реагирует примерно 85% карбонильных групп.

Рассмотренная выше реакция исключительно интересна, так как свидетельствует об участии карбонильных групп лигнина в самых различных по характеру нуклеофильных реакциях.

Реакция сульфитирования. Как отмечалось в начале этого сообщения, еще Класон предположил, что карбонильные группы играют важную роль в сульфитном варочном процессе.

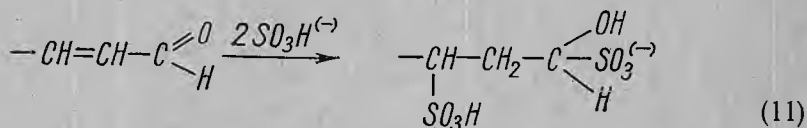
Однако успешное экспериментальное подтверждение гипотезы Голломберга об участии бензиловых спиртовых групп в реакции сульфитирования на длительный период времени заслонило немногочисленные экспериментальные факты, подтверждающие предположение Класона, и до настоящего времени при рассмотрении сульфитной делигнификации древесины роль карбонильных групп игнорируют.

Между тем многое говорит о том, что роль карбонильных групп при сульфитировании не может не учитываться.

Известно, что восстановление лигнина боргидридом натрия при последующем его сульфитировании вызывает торможение процесса [38].

Аналогичный эффект наблюдался Браунсом [39] при метилировании лигнина диазометаном. Это явление не находило объяснения до последних экспериментов Гирера и Валина, показавших, что диазометан реагирует не только с фенольными гидроксильными, но и с карбонильными группами (см. стр. 177).

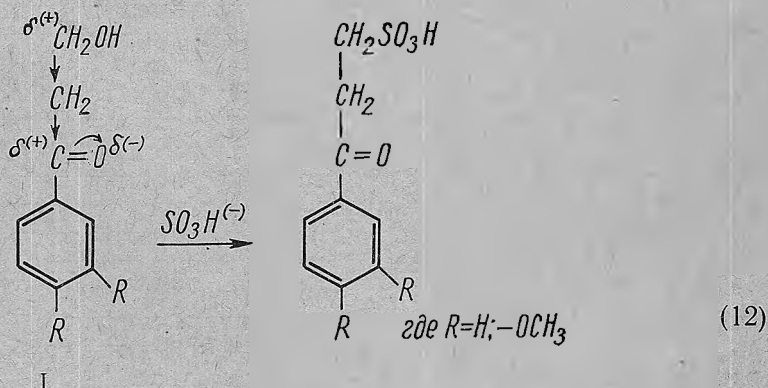
Согласно Класону, при сульфитировании происходит присоединение бисульфит иона к кониферилловым альдегидным группам по схеме:



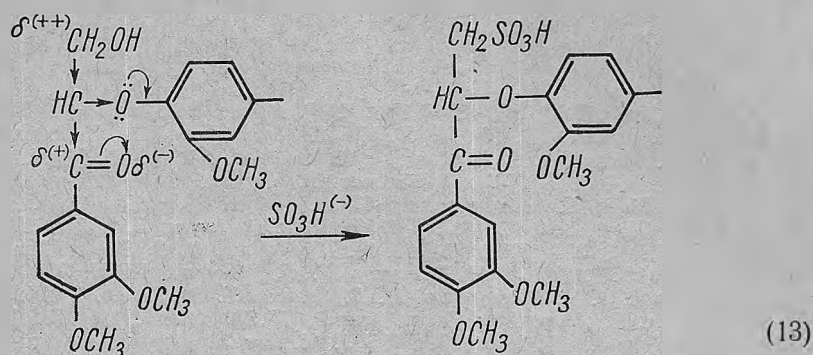
При действии на продукт присоединения щелочью бисульфитная группировка легко разлагается, образуя SO_2 , а сульфогруппа, связанная с углеродом, прочно связана и может быть удалена только при жестких условиях щелочной обработки. Подтверждение этой точки зрения было найдено Адлером в 1948 г. [40, 41]. В дальнейшем неоднократно многие авторы также указывали на участие карбонильных групп в реакции сульфитирования [38, 42—44]. Участие α - и β -карбонильных групп в разнообразных нуклеофильных реакциях, описанных выше, говорит о том, что и с сульфитным варочным раствором карбонильные группы должны реагировать так же, хотя скорость взаимодействия их будет различна: β -карбонилы должны быть чрезвычайно активны, α -карбонильные группы будут реагировать очень медленно.

Кроме того, необходимо отметить, что роль карбонильных групп в реакциях карбонилсодержащих структурных единиц этим не исчерпывается. Будучи акцептором электронов они активируют нуклеофильные реакции двух других атомов пропановой цепи.

В группировке кониферилового альдегида это влияние карбонила проявляется в нуклеофильном присоединении сульфогрупп к α -углеродному атому (схема 11), в других случаях α -карбонильная группа облегчает нуклеофильное замещение у γ -углерода. В частности Кратцль с сотрудниками [46, 47] обнаружил, что когда β -гидроксипропиофенон и β -гидроксипропиовератрон обрабатывались кислым сульфитным варочным раствором, они превращались в соответствующие сульфокислоты:



Аналогичную реакцию наблюдали Адлер, Линдгрэн и Саеден [47]:



II

Направление электронных смещений, облегчающих замещение γ -углеродного атома, на схемах (12) и (13) показано стрелками.

Очевидно, что накопление в пропановой цепи группировок, обладающих *I*-эффектом, создает на γ -углеродном атоме достаточно большой положительный заряд, и он становится предпочтительным центром нуклеофильной атаки.

Вероятно, роль карбонильных групп в реакциях сульфитирования лигнина этим не исчерпывается, однако более подробные сведения об их реакциях в литературе отсутствуют.

Реакция фенолирования. При фенолировании лигнина принято считать, что взаимодействие с фенолом происходит по бензильному спиртовому гидроксилу [48—50]. В то же время оказывается, что и здесь нельзя игнорировать участие карбонильных групп.

Так, например, Золднерс [51] при исследовании инфракрасных спектров феноллигнина обнаружил, что они не содержат характерные полосы карбонильных групп боковой цепи, а Мартон [52] установил, что модели лигнина, содержащие карбонил в β -положении к ароматическому ядру, легко реагируют с хлоркрезолом. Кроме того, им найдено, что с хлоркрезолом конденсировались и кетоны I и II (см. стр. 167).

Другие реакции карбонилсодержащих структурных единиц с фенолами, по-видимому, в литературе не описаны.

Выводы

В настоящем обзоре мы стремились оценить реакционную способность карбонилсодержащих структурных единиц лигнина. Несмотря на относительно небольшое количество экспериментальных данных, сведения, имеющиеся в нашем распоряжении, позволяют утверждать, что в нуклеофильных реакциях карбонилсодержащие фрагменты и их карбонильные группы играют важную роль.

Факты говорят, что карбонильные группы независимо от положения относительно ароматического ядра все реагируют с нуклеофилом, хотя и с различной скоростью.

Кроме того, они, обладая мощным $-I$ - и $-C$ -эффектом, оказывают энергичное воздействие как на другие группировки боковой цепи, так и на ароматическое ядро фенилпропановых структурных единиц.

Наконец, важно отметить, что при нуклеофильных реакциях вследствие параллельно текущих деструктивных превращений содержание

карбонильных групп непрерывно изменяется, а вместе с тем изменяется и реакционная способность лигнина.

Литература

- [1] P. Klason. Ber., 55, 448 (1922). [2] P. Klason. Ber., 56, 300 (1923). [3] E. Heglund, Cellulosechemie, 6, 29 (1925). [4] K. Freudenberg, E. Plakerhorn. Ber., 75, 857 (1942). [5] J. Merewether. Australian J. Set. Res., A1, 241 (1948). [6] W. Lyners, C. Schenker. Tappi, 40, 791 (1957). [7] A. Björkman, B. Persson. Svensk Papperstidn., 60, 158 (1957). [8] I. Gierer, S. Söderberg. Acta Chem. Scand., 13, 127 (1959). [9] E. Adler, I. Marton. Acta Chem. Scand., 13, 75 (1959). [10] I. Marton, E. Adler, K. Persson. Acta Chem. Scand., 15, 384 (1961). [11] Н. И. Шорыгина, В. В. Елкин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 7, 127 (1965). [12] В. М. Резников, Г. Д. Понуров. ЖПХ, 36, 1068 (1963). [13] В. М. Резников, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько, Т. В. Сухая. ЖПХ, 40, 1397 (1967). [14] I. Marton, E. Adler. Acta Chem. Scand., 15, 370 (1961). [15] E. Adler, I. Marton. Acta Chem. Scand., 15, 357 (1961). [16] J. M. Harkin. Lignin Structure and Reaction, Washington, 65 (1966). [17] K. Freudenberg. Lignin Structure and Reaction, Washington, 1 (1966). [18] K. Freudenberg. Science, 142, 595 (1965). [19] A. Gramer, M. Hunter, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., 61, 509, 561 (1939). [20] E. Adler, J. Papper, E. Eriksoo. Ind. Eng. Chem., 49, 1391 (1957). [21] E. Adler, K. Lundquist, G. Miksche. Lignin Structure and Reactions, Wasington, 22 (1966). [22] Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы, М.—Л. 1962, 469. [23] I. Gardner. Can. J. Chem., 32, 532 (1954). [24] I. Gardner. Can. J. Chem., 40, 1672 (1962). [25] I. Gardner, Mc. H. Lean. Can. J. Chem., 43, 2421 (1965). [26] K. Lundquist, Hedlund. Acta Chem. Scand., 21, 1750 (1967). [27] М. В. Волкештейн. Строение и физические свойства молекул. М.—Л. 1955, 524. [28] Справочник химика. Т. 3. М.—Л. 1964, 987. [29] Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1966, 82. [30] О. А. Реутов. Теоретические основы органической химии. М. 1964, 320. [31] H. Brown, J. Okamoto. J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958). [32] Справочник химика. Т. 3. М.—Л., 1964, 954. [33] J. Gierer, N. Wallin. Acta Chem. Scand., 20, 2059 (1966). [34] K. Kratzl, E. Wittman. Monats., 85, 7 (1954). [35] E. Adler, K. Björquist, S. Häggroth. Acta Chem. Scand., 2, 93 (1948). [36] B. Eistert. Neuere Methoden der Präparatich Organischen Chemie. Verlag Chemie. Berlin, 1944, 354. [37] J. Buchanan, J. Schwarz. J. Chem. Soc., 4770 (1962). [38] J. Gierer, S. Söderberg. Acta Chem. Scand., 16, 629 (1962). [39] F. Brauns, D. Brown. Ind. End. Chem., 30, 770 (1930). [40] E. Adler, K. Björquist, S. Häggroth. Acta Chem. Scand., 2, 839 (1948). [41] E. Adler, S. Häggroth. Acta Chem. Scand., 3, 86 (1949). [42] F. Brauns. Papper Trade J., 111, 37 (1940). [43] A. Björkman, B. Persson. Svensk Papperstidn., 60, 285 (1957). [44] Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, 632. [45] K. Kratzl, H. Däubner. Ber., 77, 519 (1944). [46] K. Kratzl, Däubner, U. Stegens. Monatsch., 77, 146 (1947). [47] E. Adler, B. Lindgren, U. Saedén. Svensk Papperstidn., 55, 245 (1952). [48] K. Kratzl, J. Launer, P. Craus. Halzforschung, 18, 1—2, 47 (1964). [49] М. И. Чудаков. А. В. Милованов. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 4, 17 (1966). [50] В. М. Резников, Л. Г. Матусевич. Общая и прикладная химия, 1, 219 (1969). [51] Ю. А. Золднерс. Автореф. дисс. Рига, 1968. [52] J. Marton. Papperi ja Puh, 43, 11, 665 (1961).