

УДК 547.567 : 634.813.11

© 1992 г.

## ХИНОНМЕТИДЫ В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

*Шевченко С. М., Апушкинский А. Г.*

Систематизированы современные представления о стереоэлектронном строении хинонметидов, их реакционной способности и роли в качестве интермедиатов лигнификации и делигнификации древесины. Специальный раздел посвящен способам синтеза модельных хинонметидов лигнина.

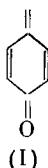
Библиография – 249 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	195
II. Способы получения . . . . .	195
III. Стереоэлектронное строение . . . . .	200
IV. Химические реакции . . . . .	207
V. Хинонметиды и строение лигнина . . . . .	222
VI. Хинонметиды как интермедиаты делигнификации древесины . . . . .	227

## I. ВВЕДЕНИЕ

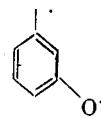
Модельные хинонметиды (ХМ) лигнина представляют ненасыщенные циклические сопряженные кетоны — производные алкилиденциклогексадиенонов; исходными для них являются ароматические соединения, моделирующие различные структурные звенья лигнина. Участие ХМ в ключевых реакциях лигнификации и делигнификации считается общепризнанным и отражено как в специальном обзоре [1], так и в известных монографиях [2–4]. Стабильные хинонметиды, не относящиеся к модельным соединениям лигнина, будут упоминаться лишь при необходимости сопоставлений, поскольку свойства этих соединений уже послужили предметом недавнего обзора [5]. Стремясь к логичному изложению материала, мы начнем со свойств простейших моделей и лишь потом перейдем непосредственно к химии лигнина. Сообразно с накопленными в литературе к настоящему времени данными наибольшее внимание будет уделено *n*-ХМ(І); менее устойчивые *o*-ХМ(ІІ) изучены гораздо хуже. Подобно соответствующим *m*-хинодиметанам [6] *m*-ХМ(ІІІ), по-видимому, могут быть только бирадикальными интермедиатами с ничтожным временем жизни. До сих пор их участие в каких-либо реакциях лигнина не обсуждалось.



(I)



(II)



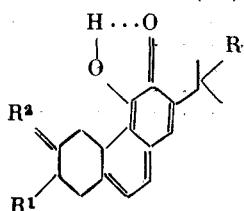
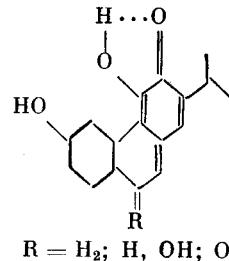
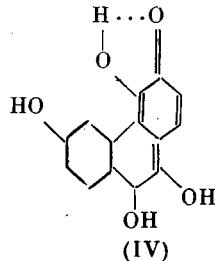
(III)

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

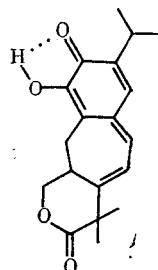
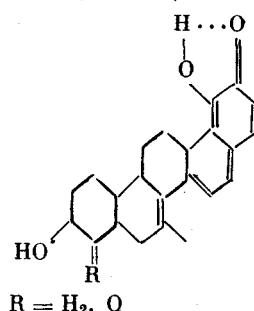
К настоящему времени разработаны надежные способы синтеза модельных ХМ лигнина — удобных объектов для изучения механизмов лигнификации и делигнификации и синтонов для модельных соединений лигнина.

Модельные *n*-хинонметиды лигнина в отличие от стабильных стерически затрудненных хинонметидов [5, 7, 8] ввиду их малой устойчивости не удается выделить в индивидуальном виде. Они могут быть охарактеризованы лишь в растворах. Пространственно-затрудненные и бензоанелированные ХМ, разумеется, не имеют непосредственного отношения к химии лигнина. Однако следует отметить, что 10-метиленантрон был выделен из щелоков антрахинонной (AX) варки древесины, а диантрон был обнаружен среди продуктов распада аддукта антранона с модельными ХМ лигнина [9].

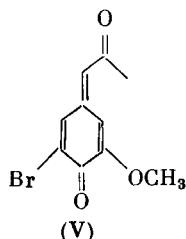
Представляется целесообразным привести примеры устойчивых ХМ, выделенных из растений [10–16]:



$R = H, OH; R^1 = H; R^2 = H_2$   
 $R = H, R^1 = OH; R^2 = O$

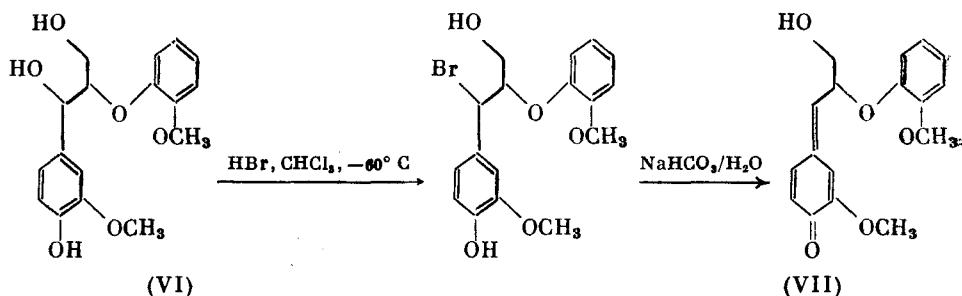


В этих соединениях система ХМ стабилизирована как за счет удлиненной цепи сопряжения, так и внутримолекулярной водородной связью. Обращает на себя внимание соединение (IV), для которого енольная форма (ХМ), по-видимому, выгоднее  $\alpha$ -кето-изомера. Редким примером выделенного в кристаллическом виде и близкого к модельным ХМ лигнина является соединение (V); синтез его, однако, плохо воспроизводим [17].

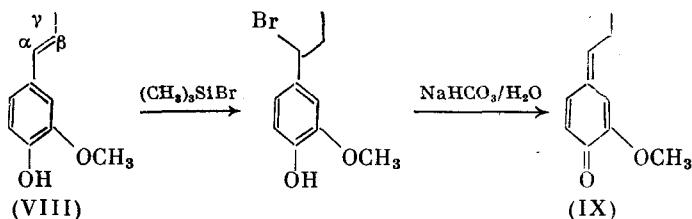


Выделим два момента. Во-первых, существует множество работ, в которых предполагается образование ХМ в ходе изучаемых процессов. Такие публикации следует отличать от немногочисленных исследований, авторы которых имели дело с ХМ непосредственно, причем структура последних была надежно доказана. Во-вторых, следует с осторожностью относиться к работам, в которых ХМ идентифицировались только на основании электронных спектров поглощения. Продукты деструкции этих соединений зачастую окрашены, что легко может ввести в заблуждение. Так, наш опыт позволяет утверждать, что авторы [18, 19] не могли получить все перечисленные ими соединения.

Имеется два удобных пути синтеза модельных ХМ лигнина: дегидрогалогенирование соответствующих *n*-гидроксибензилгалогенидов и окисление алкилфенолов. К успеху приводит, например, методика [20], согласно которой получены достаточно сложные ХМ с  $\beta$ -ароксидными заместителями [21].

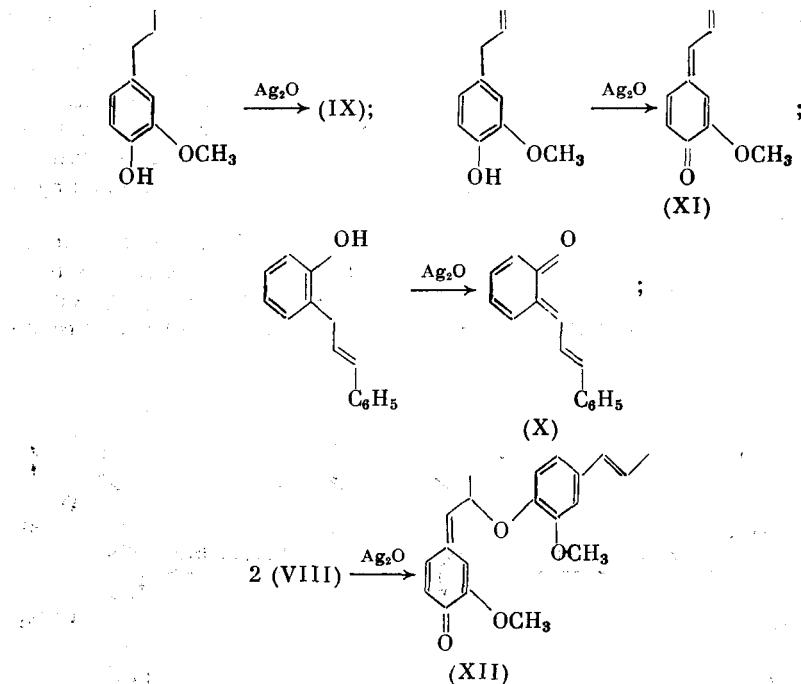


В последние годы этот способ потерял свое значение. Его недостатком является использование низких температур и такого реагента, как сухой бромистый водород, способный провоцировать побочные процессы. В известном смысле идеальным оказался способ получения ХМ с использованием триметилбромсилана (ТМБС) (синтез которого см. [22]) – «пробирочная реакция», идущая при комнатной температуре с полной конверсией исходного соединения, и, как правило, с незначительным образованием побочных продуктов [23]. В ходе ее образуется такой же промежуточный бромид, как и при использовании сухого HBr [248]. С использованием ТМБС можно получать ХМ не только из *n*-гидроксибензиловых спиртов, но и из  $\alpha$ -алкенилфенолов, например изоэвгенола (VIII) [147]:



Данным способом легко синтезировать ХМ гвяцильного и сирингильного рядов; из производных *n*-гидроксифенильного ряда пока удалось получить только ХМ с  $\beta$ -ароксидным заместителем [24, 25], по-видимому, оказывающим стабилизирующее воздействие по механизму «через пространство». Достоверных свидетельств получения ХМ без заместителей в  $\alpha$ -положении пока не имеется.

Другим распространенным способом синтеза ХМ является окисление алкил- и алкенилфенолов оксидом серебра [26–30]:



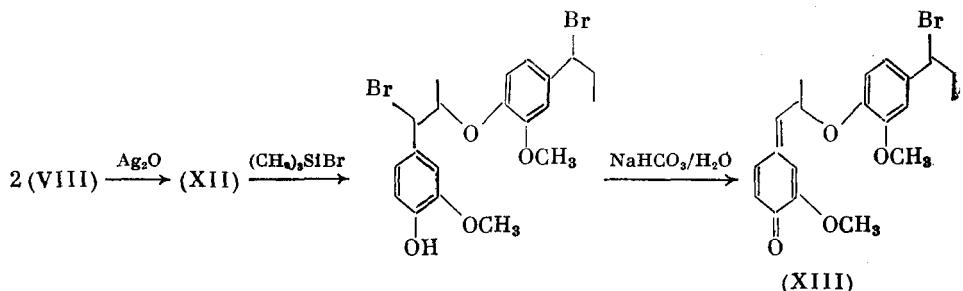
Предполагается, что механизм окислительного превращения фенолов в ХМ включает либо диспропорционирование соответствующих радикалов, либо образование промежуточного эфира хинола [31] (ХМ являются вероятными интермедиатами перегруппировок эфиров хинолов в бензиловые эфиры [32]).

Образование ХМ при окислении фенолов не является «общей» реакцией; результат процесса зависит от типа окислителя, субстрата и условий. Так, гомованилиновая кислота вопреки ожиданиям при окислении тетра-ацетатом свинца дает продукт совершенно иного типа [33]. В то же время, судя по составу вторичных продуктов, ХМ образуется при окислении гвайцилацетона 2,3-дихлоро-5,6-дицианобензохиноном [17]. Во многих случаях при окислении получается широкий спектр продуктов [34–36]. Отметим, что образование ХМ при окислении фенолов рассматривается как одна из стадий энзиматической деградации модельных соединений лигнина и, видимо, самого лигнина [37]. Из приведенных выше примеров видно, что в зависимости от субстрата превращения первоначально генерируемых феноксильных радикалов могут иметь разный характер: в одном случае – это дегидрогенизация одной молекулы, во втором – димеризация. Таким образом, данный метод открывает путь к ХМ разных типов.

Важной особенностью реакции димеризация феноксильных радикалов  $\alpha$ -алкенилфенолов является сохранение пространственной ориентации алкенильного заместителя в ароксидной группе образующегося ХМ  $\beta$ -арил-эфирного типа. Ранее этот вывод был сделан на основе анализа вторичных продуктов, образующихся в ходе процессов, имитирующих начальные стадии лигнификации [35]; недавно то же было установлено непосредственно для превращения (VIII) → (XII) [38]. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что за время жизни алкенилфеноксильные радикалы не претерпевают изменений конфигурации. Следовательно, пространственное строение боковых непредельных фрагментов лигнина должно соответ-

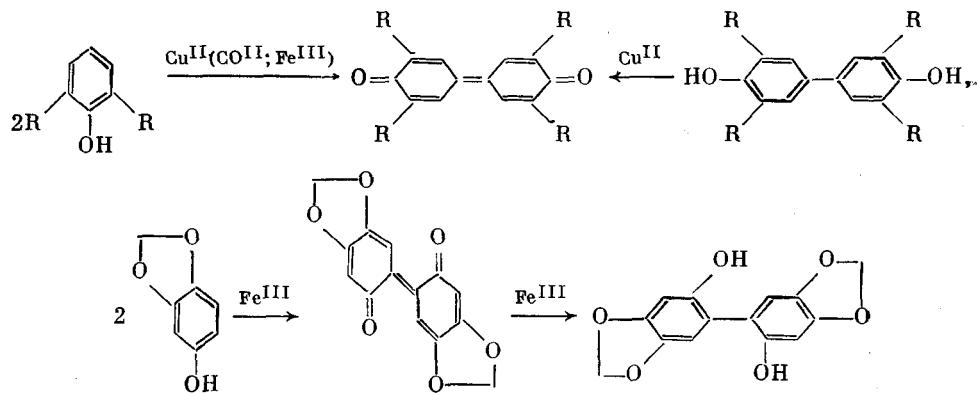
ствовать стереоизомерному составу мономерных алкенилфенолов. Этот вывод имеет определенное значение для понимания процесса лигнификации.

Сочетание обоих методов синтеза ХМ открывает путь к получению интересных ХМ типа (XIII), содержащих атом галогена в боковой цепи [38]:



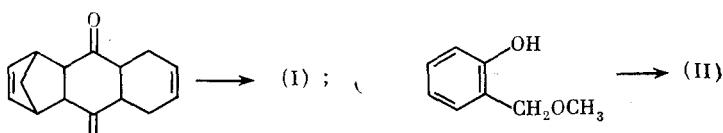
Здесь используется то обстоятельство, что ТМБС не оставляет незатронутыми кратные связи молекулы, находящиеся в сопряжении с ароматическим ядром. То же обстоятельство не позволяет использовать ТМБС для получения виниллогов ХМ из соединений типа кониферилового спирта ( обратим внимание на ошибочность работы [19], в которой утверждалось обратное).

Окислительная димеризация фенолов служит известным препаративным методом получения замещенных дифенохинонов — родственных ХМ соединений, отличающихся от последних большей устойчивостью [39—41]:



Следует обратить внимание на возможность образования подобных структур в лигнине, например из фрагментов диарильного типа [42].

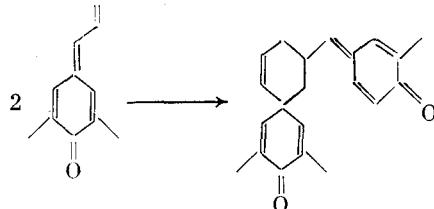
Методом флеш-термолиза удалось получить индивидуальные высокореакционноспособные ХМ — первые члены гомологических рядов: *n*-ХМ (I) [43] и *o*-ХМ (II) [44, 45]:



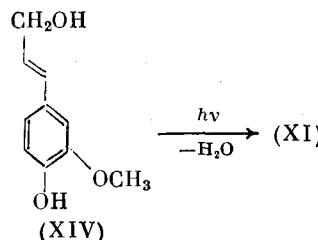
Соединения (I) и (II) сохранялись при низкой температуре в твердом состоянии без изменений, но претерпевали быстрые превращения при повышении температуры до комнатной или добавлении нуклеофилов. Как об-

щий препаративный метод, флеш-термолиз вряд ли может быть использован. Отметим, что методом фотоэлектронной спектроскопии было зафиксировано образование неустойчивого ХМ(II) в газовой фазе [46].

В ряду пространственно затрудненных ХМ известен способ получения стильтенхинонов димеризацией ХМ с последующим диспропорционированием [5]. В противоположность этому незатрудненные ХМ с  $\alpha$ -винильным заместителем способны к димеризации иного типа, дающей уже более сложный ХМ [47]:



Заслуживают упоминания работы [48, 49], в которых удалось зафиксировать образование виниловых ХМ (типа (XI)) как в аprotонных, так и в протонных растворителях (включая воду) при флеш-фотолизе соответствующих спиртов:



В гидроксилсодержащих средах полученные ХМ быстро вступают в реакции нуклеофильного присоединения. Присутствие ХМ в данном случае было зафиксировано лишь на основании электронных спектров, однако в совокупности результаты публикаций [48, 49] убедительны. Характерно, что таким способом можно получить лишь  $\alpha$ -винилзамещенные ХМ, реакционная способность которых понижена сравнительно с простейшими представителями ряда.

Удобные препаративные методы, описанные выше, приводят к получению типичных модельных ХМ лигнина в разбавленных растворах, однако при этом неизбежно присутствие примесей. Очистка целевого продукта возможна методом жидкостной хроматографии [28, 50]. До сих пор не сообщалось о выделении модельных ХМ лигнина в индивидуальном виде при нормальных условиях, хотя удается сконцентрировать раствор ХМ  $\beta$ -арильного типа без деградации целевого продукта [21, 50].

### III. СТЕРЕОЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

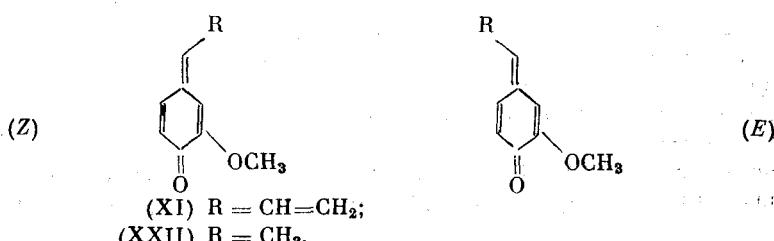
До настоящего времени не появилось никаких сведений о строении хинонметидных фрагментов лигнина-полимера, однако к некоторым существенным заключениям можно прийти, изучая низкомолекулярные объекты. Дающие детальные сведения о геометрии молекулы экспериментальные методы, такие, как рентгеноструктурный анализ, применялись к некоторым устойчивым ХМ в кристалле. К способам стабилизации хинонметидной системы относятся введение арильных заместителей в  $\alpha$ -положение ХМ (соединения (XV) [51] и (XVI) [52]) или трет-бутильных групп в ядро ( обратим внимание на устойчивость гальвиноксила (XVII) — свободного радикала, содержащего ХМ-фрагмент [53]), а также бензоаннелирование

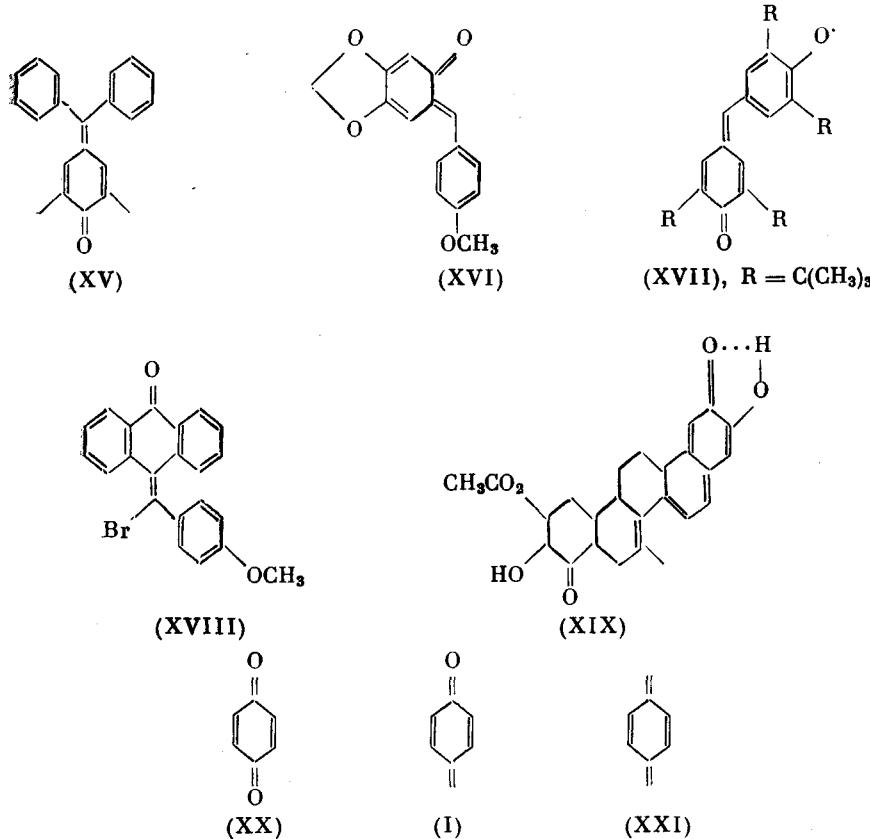
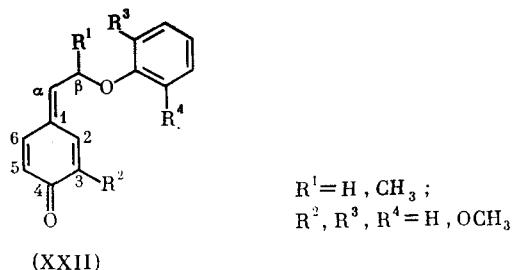
((XVIII) [54]). Отметим, что сами по себе ХМ не являются сколько-нибудь экзотическими соединениями. Достаточно упомянуть, что к этому классу принадлежат флуоресцеин, щелочные формы фталениновых красителей [55]. В то же время большинство таких систем не имеют отношения к древесине и ни в каком смысле не могут рассматриваться как модельные соединения лигнина. Исключение составляют ХМ с удлиненной цепью conjugации, выделяемые из растительного сырья (см. выше); для одного из подобных веществ (XIX) был выполнен рентгеноструктурный анализ [11].

Детальное знание геометрии остова простейших ХМ существенно для понимания физико-химических свойств этого класса соединений. Хинонметиды относятся к производным хинонов, по многим свойствам занимая промежуточное положение между бензохиноном (XX) и хинодиметаном (XXI). *n*-Соединения (I), (XX), (XXI) и т. п. принадлежат к группе симметрии  $D_{2h}$ , соответствующие *o*- и *m*-соединения — к группе  $C_{2v}$ . В соответствии с этим в работе [56] представлена классификация атомных орбиталей (АО), составляющих базис π-электронной системы. Существенно, что вследствие разной симметрии орбитали неподеленных пар атома кислорода не смешиваются с π-системой.

Важным источником структурной информации служат расчеты с оптимизацией геометрии. По-видимому, первая попытка такого рода была предпринята [57] с использованием метода MINDO/3 для расчета простейшей молекулы (I). В отличие от полуэмпирических методов квантовой химии расчеты *ab initio* и эмпирическим методом атом-атомных потенциалов (ААП) более достоверны в предсказании геометрии. И те, и другие были выполнены нами [58] для простейших моделей (XI) и (XXII), причем в отношении геометрии молекул наблюдается хорошее согласие между двумя методами. Ярко выраженное альтернирование связей не оставляет сомнений в хиноидном строении ХМ.

Чрезвычайно интересной особенностью несимметричных ХМ является преобладание *Z*-изомера в подавляющем большинстве реакционных смесей, получаемых при синтезе этих соединений. Обычно соотношение *Z* : *E* составляет 2 : 1 [24, 25, 59, 80] независимо от того, каков механизм синтеза: гетеролитическое расщепление бромидов или гомолитическое окисление фенолоспиртов. Расчет методов ААП, как известно, адекватно трактующим невалентные взаимодействия, не показывает преимущества *Z*- или *E*-изомера [58, 60, 61]. Таков же результат полуэмпирического расчета методом AM1. В то же время расчет *ab initio* в базисе 3-21G дает количественную оценку соотношения *Z* : *E*, полностью совпадающую с экспериментальной [58]. Отсюда можно сделать вывод, что стереоизомерия в ряду ХМ регулируется не пространственными, но электронными факторами пока невыясненной природы. В совокупности эти данные позволяют предполагать, что стереоизомерный состав ХМ обычно определяется термодинамикой, т. е. соответствующие синтетические реакции находятся под термодинамическим контролем. Исключение составляет тот случай, когда ХМ образуется путем рекомбинации ароксильных радикалов. Такие реакции приводят к равному количеству *Z*- и *E*-изомеров, причем выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре приводит к изменению соотношения в ожидаемом направлении [28, 38].





Детальный конформационный анализ модельных ХМ лигнина выполнен в работах [58, 60–63]. Методами ААП и АМІ была установлена предпочтительность плоского конформера молекулы (XI) при том, что заметным должно быть присутствие и второго конформера с вывернутой на  $\sim 60^\circ$  С из плоскости этенильной группой [58]. В то же время, как и следовало ожидать, для  $\alpha$ -фенильного заместителя может реализоваться лишь неплоская ориентация с таким же углом разворота [63]. Более интересны конформационные особенности  $\beta$ -арилэфирных ХМ (XXIII), в частности в связи с выяснением характера структурной реорганизации лигнина в ходе варочных процессов. Понятно, что химически обратимые превращения структурных звеньев (например, бензилспиртовых в хинонметидные и наоборот) способны необратимо менять пространственное строение полимера.

Расчет методом ААП [60–62] соединений (XXIII) позволил выделить набор возможных конформеров C1–C6 (рис. 1) и сделать вывод о вы-

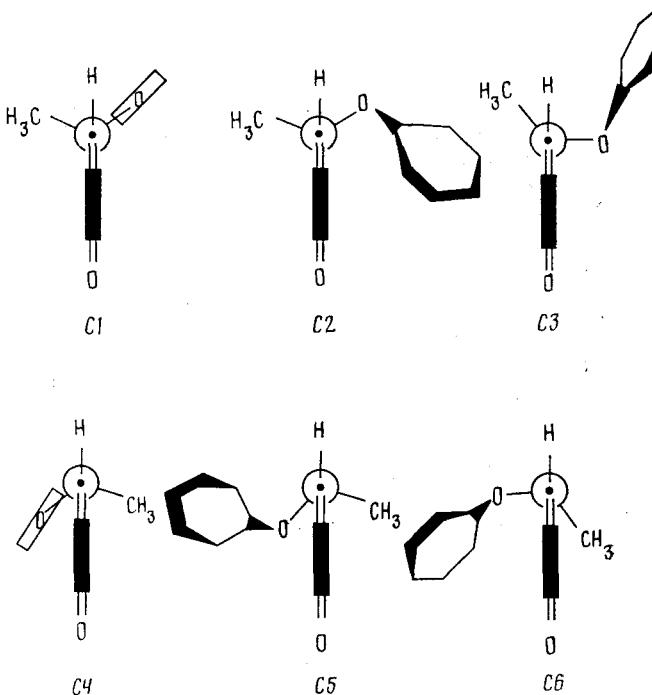
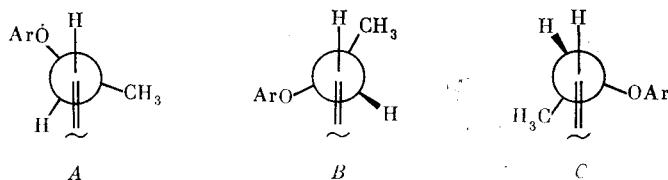


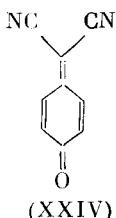
Рис. 1. Конформеры *n*-хинонметида (XXIII) ( $R^1=CH_3$ ); для прочих представителей ряда реализуются те же конформеры [62]

сокой конформационной лабильности соответствующих звеньев лигнина. Предпочтительность наиболее выгодных конформеров *C*2 и *C*5 усиливается при увеличении стерической перегруженности молекулы. К количественным оценкам относительных энергий конформеров, учитывая данные [64], следует подходить с осторожностью. Однако нет сомнения, что представления о конформационном составе  $\beta$ -арилэфирных ХМ, развитые ранее в работе [24], нуждаются в пересмотре. Предполагалось [24], что для ХМ (XXIII) ( $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=OCH_3$ ) возможны три устойчивые конформации: *A*, *B* и *C*, причем *C* явно невыгодна из-за стерической перегруженности:



Используя методику ЯМР с применением ядерного эффекта Оверхаузера, авторы [24] доказали сближенность протона  $H(2)$  *Z*-изомера с  $\beta$ -метильной группой ( $R^1$ ) и протоном  $H^B$ , что является однозначным доказательством существования в растворе конформера *A*. Между тем конформация *A* не может соответствовать минимуму потенциальной энергии, а те же результаты эксперимента имели бы место при существовании рассматриваемого ХМ в виде смеси конформеров *C*2 (или *C*1) и *C*5 (или *C*4) [62].

Электронное строение ХМ и его связь с реакционной способностью и хромофорными свойствами ХМ привлекают к себе внимание достаточно давно, началом тут послужили простейшие расчеты методом НМО [65, 66]. Расчеты в рамках лучших приближений — PPP [67], CNDO/S [8, 28, 68–72] позволили с высокой точностью воспроизвести электронные спектры поглощения моноядерных ХМ и оценить характер структурных влияний. Электронные спектры давно используются для анализа ХМ, и накоплены большие массивы данных (примеры специальных работ — [18, 67]). Однако в настоящее время они имеют значение преимущественно для контроля квантовохимических расчетов [8, 28] и в связи с проблемами фотохимии [73]. Большой интерес вызывают пока немногочисленные попытки экспериментальной оценки характеристик, связанных с реакционной способностью. Так, методом фотоэлектронной спектроскопии были определены первые потенциалы ионизации ХМ (II) и (XV), равные 8,80 [46] и 7,72 эВ [70] соответственно. Сродство к протону простейшего ХМ (I) было найдено методом ионного циклотрона резонанса, оно составляет 915 кДж/моль [57]. Сродство к электрону в 2,36 эВ определено для ХМ (XXIV) на основании не слишком надежных данных о положении полосы переноса заряда между ХМ и гексаметилбензолом [74]. Однако нам не удалось зафиксировать полосу переноса заряда для ХМ (XI) даже в смеси с донорами, дающими характерные полосы с бензохинопом [249]. Такое поведение согласуется и с данными квантовохимических расчетов [72, 75].

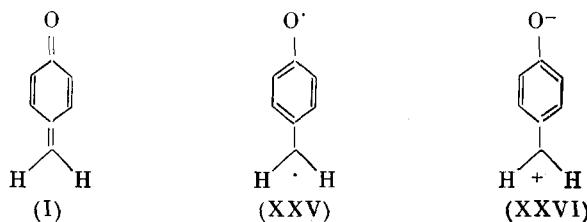


Простейшие расчеты методами НМО и PPP позволили установить важные особенности электронного строения ХМ [5, 66, 67, 76–79] и их протонированных форм [4]. К настоящему времени строение ХМ и связанные с ним вопросы реакционной способности проанализированы достаточно детально на основе значительного числа полуэмпирических (CNDO/2, CNDO/S и CNDO/S3, MNDO) [8, 28, 71–73, 75, 80–88] и неэмпирических [58] расчетов.

По данным расчетов методом CNDO/S3 [84], вычисленные энергии синглет-триплетного возбуждения слишком велики, чтобы рассматривать соответствующие структуры как бирадикалы (XXV) в основном состоянии. Только некоторые возбужденные состояния могут иметь бирадикальный характер. Для плоских ХМ энергии таких состояний недостижимы в условиях термических реакций. Реализации бирадикального состояния способствует «выворачивание» метиленовой группы из плоскости, однако само такое «выворачивание» требует больших энергий, а соответствующие конформации не отвечают минимумам поверхности потенциальной энергии основного состояния. Таким образом, бирадикальные формы ХМ (XXV), по нашему мнению, могут играть заметную роль только в фотохимических реакциях (ср. [73]). Отсутствие участия бирадикалов ХМ в термических реакциях подтверждается также высокой региоселективностью последних. Встречающиеся иногда упоминания о возможности существования ХМ в бирадикальной форме при нормальных условиях базируются на ошибочной интерпретации данных ЭПР в работах тех лет, когда этот метод только начал применяться в органической химии. На самом деле растворы чистых ХМ диамагнитны [28].

Что касается цвиттер-ионных структур (XXVI) [89], то анализ индексов связей и индексов атомной валентности позволяет сделать вывод о том, что подобные структуры (кстати, имеющие гораздо более высокую энергию по сравнению с хиноидными) не отвечают минимуму поверхности потенциальной энергии основного состояния [72, 75, 84]. Достаточно сказать, что при выравнивании длии связей в ядре (с соответствующим удлинением связей С—О и С—С<sup>α</sup>) не исчезает альтернирование связей и существенно не меняется заряд на атоме С<sup>α</sup>. Электронные [28, 71] и С<sup>13</sup> ЯМР-спектры [87, 90] находятся в согласии именно с хиноидными структурами.

Цвиттер-ионная структура (XXVI), как и бирадикальная (XXV), может появиться только в окрестности лежащей чрезвычайно высоко по энергии седловой точки поворота алкилиденовой группы. Поэтому в отличие от авторов [89] мы не связываем реакционную способность ХМ с возможностью их существования в цвиттер-ионной форме.



Еще в 1983 г. [72, 81] нами было показано, что вследствие обособленности уровня энергии наименшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) реакции ХМ с нуклеофилами обычно являются орбитально контролируемыми. Это ключевое для понимания реакционной способности ХМ положение, обоснованное ныне целым рядом эмпирических и неэмпирических расчетов [28, 58, 71, 75, 82–87], позволяет объяснить региоселективность многочисленных реакций нуклеофильного присоединения к ХМ, в том числе определяющих характер варочных процессов. Региоселективность орбитально контролируемых реакций определяется вкладами АО в граничную молекулярную орбиталь. Для всех к настоящему времени рассмотренных ХМ доминирующий вклад в НСМО вносит АО атома С<sup>α</sup>. Лишь в случае винилога — ХМ (XI) — появляется сопоставимый по вкладу АО в НСМО реакционный центр — атом С<sup>γ</sup> [28, 58]; экспериментальные кинетические данные находятся в полном соответствии с таким отнесением [27].

В настоящее время прояснены многие структурные влияния на энергию НСМО хинонметида [8, 28, 71, 72, 75, 81, 83], причем для ряда ХМ получены экспериментально электрохимические потенциалы восстановления, которые находятся в соответствии с данными расчетов [28, 71, 91]. Нуклеофильные реагенты в свою очередь можно классифицировать по степени сродства к ХМ в соответствии с энергиями высших занятых молекулярных орбиталей [81, 82, 89]. Подобные классификации позволяют достаточно надежно оценить хемиоселективность реакций нуклеофильного присоединения с участием ХМ. Следует подчеркнуть, что на реакционном центре  $C^{\alpha}$  имеется небольшой отрицательный заряд, поэтому поведение ХМ нельзя объяснить в рамках зарядового контроля (исключение, пожалуй, составляют лишь хиноидные таутомеры  $\alpha$ -карбонилсодержащих фенолов [83]).

К настоящему времени методами MNDO [87] и CNDO/S3 [71] выполнены расчеты достаточно сложных ХМ  $\beta$ -арилэфирного типа, причем в последнем случае определено влияние конформационной изомерии на электронное строение молекул  $Z$ - $(XXIII)$  ( $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=OCH_3$ ). Влия-

ние это достаточно слабое, как, впрочем, и сам эффект появления  $\beta$ -ароксидного заместителя (что дает уверенность в переносимости на лигнин выводов, полученных из расчета простейших моделей). Высокой конформационной чувствительностью отличается малоинтенсивная полоса перехода с внутримолекулярным переносом заряда; энергия такого перехода минимальна в конформерах  $C2$  и  $C5$ , в которых оба фрагмента сближены.

Сходную, но более сложную и, пожалуй, более существенную задачу представляет теоретическая оценка взаимодействия ХМ с фенолами в нейтральной и ионизированной формах. В принципе эта реакция является типичным примером донорно-акцепторного взаимодействия  $\pi$ -кислоты (ХМ) и  $\pi$ -основания (фенола), ведущего к образованию ковалентной химической связи. Понятно, что механизм ее представляет интерес, поскольку взаимодействия именно такого типа определяют характер многих процессов спшивки и деструкции лигнина (см. ниже). Существенно определить, протекает ли реакция как классическая гетеролитическая или возможен предреакционный перенос электрона. Дело в том, что способы влияния на ход гетеролитических и ион-радикальных реакций различны. Надежный ответ на этот вопрос возможен лишь по рассмотрению «макроконформаций» реагирующей системы с варьированием взаимной ориентации и расстояния между реагентами, поскольку электронные характеристики электрофила и нуклеофила меняются при их сближении.

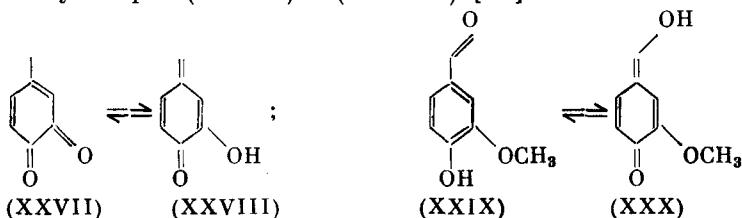
В работах [85, 86] показано, что энергия перехода с переносом заряда в системах ХМ – фенол и ХМ – фенолят-анион слишком велика для термического переноса электрона. Поэтому присоединение фенолов к ХМ вне зависимости от pH представляется классической полярной реакцией. Другое дело, что пространственное соседство донорных и акцепторных фрагментов в полимере делает его чувствительным к ультрафиолетовой радиации, способной переводить систему в химически активное возбужденное состояние с разделением заряда. В то же время в системе ХМ – дианион 9,10-антрагидрохинона ( $\text{AGX}^{2-}$ ) энергия переноса заряда низка, что указывает на высокую вероятность переноса электрона как первой стадии темновой химической реакции. Такое различие между обычными фенолами и АГХ позволяет объяснить существенную разницу во влиянии первых и последнего на процесс варки древесины [86]. Заметим, что главный эффект сближения реагентов – повышение уровня НСМО ХМ, и в целом расчет реагирующих систем подтверждает те выводы, которые были сделаны для изолированных молекул.

На малых расстояниях перенос электрона может быть лишь ион-радикальной стадией реакции присоединения (важно, что барьеры таких полярных реакций симбатны энергиям переноса заряда). В то же время можно себе представить и непосредственную деструкцию лигнина путем переноса электрона с  $\text{AGX}^{2-}$  или анион-радикала  $\text{AGX}^{\cdot-}$  на ХМ [92, 93]. В результате такого процесса из ХМ генерируется новая частица –  $n$ -гидроксибензильный анион-радикал, обладающий свойствами нуклеофила и основания и в случае стерически перегруженных ХМ быстро димеризующийся с образованием связи  $\text{C}^\alpha-\text{C}^{\alpha'}$  [5, 94]. Возможность димеризации объясняется тем, что отрицательный заряд в этой бензоидной по своему строению системе локализован на атоме кислорода, в то время как спиральная плотность сконцентрирована на атоме  $\text{C}^\alpha$ , несущем, как и в случае самого ХМ, ничтожный заряд [75]. Вопреки предположению [92], непосредственное двухэлектронное восстановление ХМ (или одноэлектронное восстановление анион-радикала) с образованием соответствующего дианиона практически исключено в силу неспособности последнего к самостоятельному существованию [75].

Экспериментально было показано, что электрохимическое восстановление модельных ХМ лигнина  $\beta$ -арилэфирного типа ведет к восстанови-

тельному расщеплению  $\beta$ -арилэфирной связи [95]. Анион-радикал, получаемый из такого ХМ, неустойчив, и основным каналом его деструкции является именно расщепление  $\beta$ -арилэфирной связи. В присутствии 9,10-антрахинона (AX) наблюдается явление электрокатализа, т. е. перенос электрона с  $\text{AGX}^-$  на ХМ [95]. Это явление характерно лишь для ХМ, анион-радикалы которых способны к быстрому распаду через расщепление  $\beta$ -арилэфирной связи: прочие модельные ХМ восстановливаются также необратимо, однако электрокатализ в присутствии AX места не имеет [91]. В работе [88] была предпринята попытка теоретически оценить энергетику переноса электрона на ХМ с обоих восстановленных форм  $\text{AX} - \text{AGX}^{2-}$  и  $\text{AGX}^-$ , оказалось, что для дианиона реакция должна быть сильно экзотермична, а для анион-радикала разница в энергиях исходных соединений и продуктов мала. Это, однако, не дало авторам возможности прийти к определенному выводу о преимуществе первого или второго процесса; заметим, что и сама попытка расчета энергетики реакций с участием ионов без учета сольватации некорректна.

В заключение упомянем, что в последние годы предметом теоретического рассмотрения послужила прототропная (фенолхиноидная) таутомерия ХМ. В связи с проблемой физиологической активности допамина был выполнен неэмпирический (STO-3G) расчет с полной оптимизацией геометрии таутомеров (XXVII) и (XXVIII) [96]:



Значительная разница в пользу *o*-хинона (XXVII) и больший дипольный момент последнего, обеспечивающий стабилизацию в растворителе, привели авторов к выводу, что доля ХМ (XXVIII) ничтожна. Так же обстоят дела и с таутомерией *n*-гидроксикарбонильных соединений, например, (XXIX)  $\rightleftharpoons$  (XXX): для типичных модельных соединений лигнина равновесие всегда сдвинуто в сторону фенола [83]. Тем не менее возможность таутомерии следует принимать во внимание при оценке реакционной способности модельных соединений лигнина в соответствии с принципом Кертина-Гамметта.

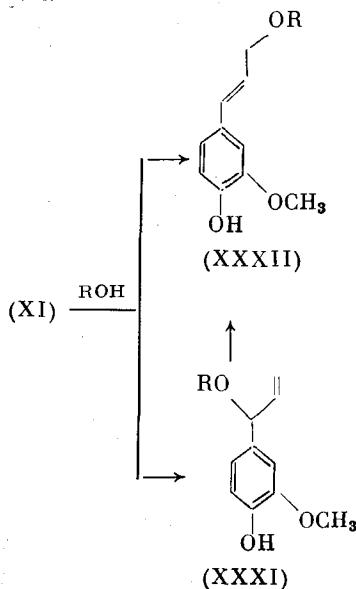
#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Безусловно, в химии древесины из реакций хинонметидов наибольшее значение имеет нуклеофильное присоединение, в котором эти соединения играют роль субстратов. Присоединение к ХМ воды, спиртов и фенолов представляет интерес в связи с анализом процесса лигнификации и соответственно первичной структуры лигнина. Другой (пока совершенно не разработанный) прикладной аспект этой реакции — химия органосольвентных варок древесины в спиртах и водно-спиртовых смесях.

Кинетика присоединения гидроксилсодержащих соединений к ХМ изучалась в работах [49, 97–101] с использованием достаточно широких наборов реагентов, однако весьма ограниченного числа ХМ. К интерпретации данных, выводам о механизме присоединения, сделанным в публикациях [49, 98, 99], следует подходить с осторожностью, так как в них не проводилась идентификация продуктов. В то же время количественные данные об устойчивости ХМ в разных средах (в частности, в зависимости от pH) представляют несомненный интерес. В водном растворе скорость

превращения ХМ (XI) растет как со снижением, так и с повышением pH, причем характер кинетических кривых согласуется с ожидаемой сменой механизма (первичный акт при низких pH — присоединение протона, при высоких — гидроксид-аниона; в нейтральной среде можно предполагать согласованную нуклеофильную и электрофильную атаку молекул воды) [49].

В сравнении с данными [49] кажется парадоксальным вывод о низкой реакционной способности ХМ по отношению к ионам SH<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup>, сделанный на основании того факта, что растворы ХМ в не смешивающихся с водой растворителях устойчивы в контакте с водными растворами NaOH и Na<sub>2</sub>S [102]. На самом деле интерпретация в [102] представляется ошибочной; дело, видимо, просто в гетерофазном характере рассматривавшихся систем.

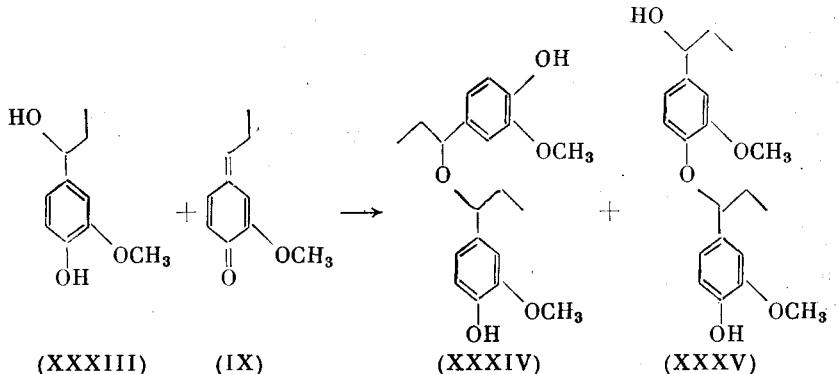


То, что механизм присоединения в нейтральной и щелочной средах разный, объясняет и характерное «противоречие» теории и эксперимента в трактовке структурных влияний на реакционную способность ХМ. Несложно понять, почему появление метоксильных групп в ядре снижает скорость присоединения [49]: дело в донорном эффекте заместителя. В то же время удлинение цепи сопряжения снижает уровень HСМО, что должно приводить к росту реакционной способности в реакциях одноэлектронного восстановления и орбитально контролируемого нуклеофильного присоединения [28]. С восстановлением все так и есть, о чем говорят электрохимические данные. Что же касается присоединения, то можно с уверенностью предполагать, что это так в условиях варки, когда в качестве активных агентов выступают ионы с высокой нуклеофильностью. В то же время в нейтральной среде скорость присоединения гидроксилсодержащих соединений резко снижается при переходе от ХМ к их винилогам [29, 100]. Отсюда следует, что в нейтральной среде механизм реакции включает в качестве первой стадии не атаку по атому C<sup>a</sup>, а protonирование карбонильной группы. В общем, можно заключить, что реакционная способность ХМ в нейтральной среде антибатна их устойчивости (повышение которой может быть достигнуто как введением донорных заместителей, так и удлинением цепи сопряжения).

Анализ порядков реакций ХМ с различными гидроксилсодержащими соединениями в нейтральной среде приводит к выводу, что реализуется

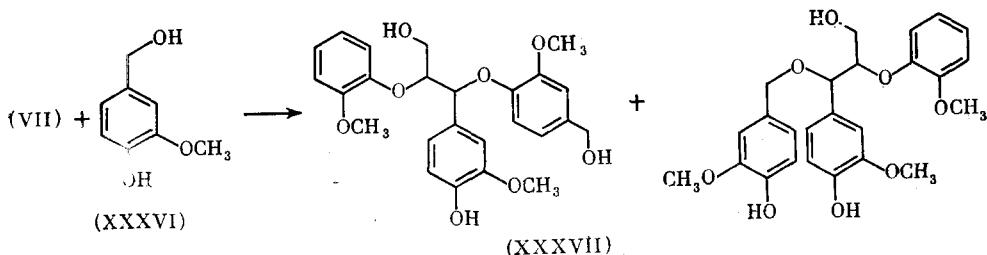
сложный, возможно, согласованный механизм присоединения [99], однако одних кинетических данных мало для сколько-нибудь надежного заключения. Согласно [99], кислоты присоединяются быстрее спиртов, причем лишь в первом случае прослеживается симбатность скорости реакции и  $pK_a$ . Во втором случае наблюдается отчетливая зависимость скорости присоединения от пространственных факторов (см. также [100]). Вода присоединяется к XM достаточно медленно; резкое ускорение процесса достигается добавлением кислотного катализатора [101]. Введение в реакцию винилогов XM типа (XI) обычно приводит к смеси продуктов 1,6- и 1,8-присоединения [27, 49, 97]. Кинетический контроль реакций присоединения как нейтральных гидроксиоединений, так и их ионизированных форм ( $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3^-$ ) приводит к предпочтительному образованию термодинамически менее стабильного продукта (XXXI); в кислой среде легко устанавливается равновесие, и доля продукта (XXXII) растет [27, 97]. Заметим, что восстановление под действием алюмогидрида лития, которое по механизму также является реакцией нуклеофильного присоединения, сходным образом дает смесь продуктов 1,6- и 1,8-гидрирования с преимуществом первого [29].

Важным фактором, определяющим результат конкурентного присоединения гидроксиоединений к XM, является устойчивость продукта. Например, в условиях лигнификации скорость гидролиза  $\alpha$ -ариловых эфиров может в 400 раз превышать скорость гидролиза  $\alpha$ -алкиловых [103]. Это служит дополнительным фактором (наряду с большей скоростью присоединения к XM спиртов по сравнению с фенолами), объясняющим, почему реакция модельного XM лигнина с ванилиновым [104] и дигидроконифериловым [103] спиртами дает диалкиловые, а не алкилариловые эфиры. Присоединение фенолов к XM в безводной среде позволяет получить  $\alpha$ -ариловые эфиры [100, 101, 105], однако в водном растворе, содержащем спирт и фенол, согласно [104], образуется исключительно продукт присоединения спирта. Отметим, впрочем, что главным фактором тут, безусловно, является кинетический: по нашим данным, скорость присоединения к XM спиртов много выше, чем фенолов [100]. Методом ПМР-спектроскопии нами установлено, что и в безводной среде гвайцилпропанол (XXXIII) присоединяется к соответствующему XM (IX) с преимущественным образованием продукта (XXXIV).

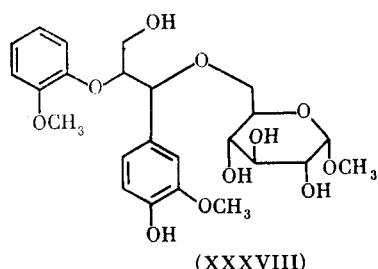


Альтернативный продукт (XXXV) образуется в незначительном количестве, соответствующем соотношению скоростей реакции с XM (IX) фенола и изопропанола. В совокупности эти данные говорят о том, что в нативном лигнине доля бензилэфирных связей типа  $\text{C}^{\alpha}-\text{O}-\text{C}^{\alpha}$  и  $\text{C}^{\alpha}-\text{O}-\text{C}^{\beta}$  должна быть гораздо больше доли *n*-гидроксибензил- $\alpha$ -арилэфирных фрагментов [1, 103].

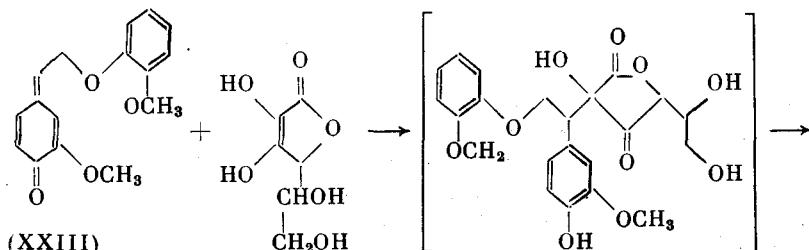
В то же время по данным работ [101] продуктом присоединения ванилинового спирта (XXXVI) к ХМ  $\beta$ -арилэфирного типа (VII) как в неводной, так и в нейтральной водно-органической среде является по преимуществу *эритро*-бензилариловый эфир (XXXVII). Данный вывод, впрочем, базируется на составе продуктов, выделенных из реакционной смеси методом колоночной хроматографии с довольно низким выходом.

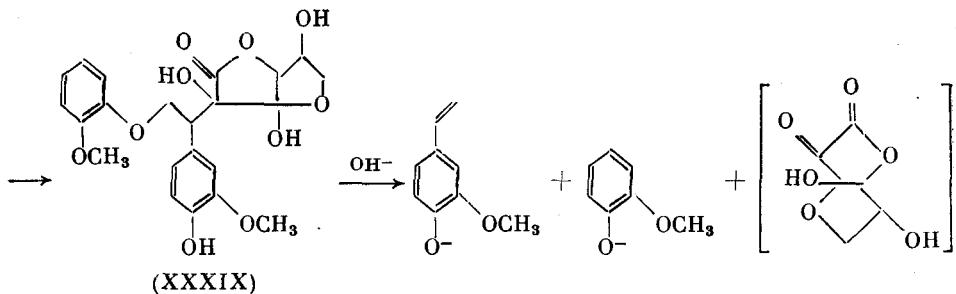


Присоединение сахаров и родственных соединений к ХМ изучалось в связи с проблемой образования лигноуглеводных связей. Было показано, что *D*-глюкоза, метил- $\alpha$ -*D*-глюкозид и *D*-глюкуроновая кислота реагируют с ХМ  $\beta$ -арилэфирного типа по атому С<sup>α</sup> с образованием соответственно простых и сложных эфиров, например (XXXVIII) [106–109]. Существенно, что нуклеофиль, конкурирующий с сахарами *in vivo* (вода) подавляет в заметной степени взаимодействие ХМ с глюкозой, но не с глюкуроновой кислотой.



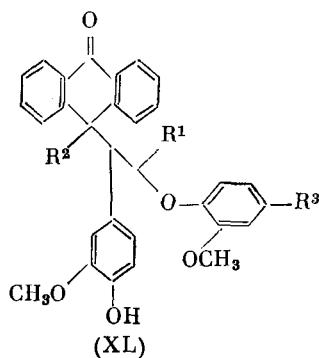
Еще один интересный аспект реакций такого типа связан с делигнификацией древесины. Оказалось, что восстановляющие сахара и их производные способны расщеплять  $\beta$ -арилэфирные связи в фенольных модельных соединениях лигнина в условиях щелочной варки [110–112]. Устойчивость метилированных моделей свидетельствует в пользу прохождения этой реакции через ХМ-интермедиат, а высокая активность аскорбиновой кислоты и в то же время неактивность невосстановляющих сахаров — в пользу участия ендиольной формы расщепляющего агента. Действительно, в нейтральных условиях реакцией ХМ (XXIII) с аскорбиновой кислотой был получен аддукт (XXXIX), который при нагревании в водной щелочи дал продукты расщепления  $\beta$ -арилэфира — гваякол и винилгваякол [110]:





Нетрудно заметить близкую аналогию между механизмом этой реакции и гетеролитическим механизмом действия АГХ [9]. Заслуживает внимания различие в строении аддуктов (XXXVIII) и (XXXIX): в первом случае образуется связь  $C^{\alpha}(XM)-O-C$ , во втором —  $C^{\alpha}(XM)-C$ . Спектры ЯМР, приведенные в публикациях [108] и [110], не вызывают сомнений в отнесении структур, однако нам представляется, что для интерпретации с единых позиций механизма взаимодействия XM с углеводами и родственными соединениями требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных. Во всяком случае сейчас можно предполагать, что наряду с простыми эфирными и сложноэфирными связями между компонентами лигноуглеводного комплекса (ЛУК) имеются и углерод-углеродные связи, легко гидролизуемые в щелочных растворах.

В последние годы исследования нуклеофильного присоединения к XM получили новый стимул в связи с изучением механизма антрахинонной варки древесины. В соответствии с этой задачей расширился круг нуклеофилов, что привело к новым принципиально важным результатам. В мягких условиях были получены аддукты (XL) АГХ и родственных соединений с модельными XM лигнина [9, 113–124] и самим лигнином (в условиях образования XM *in situ* [113, 125]).



$R^1 = H, CH_3, CH_2OH; R^2 = H, OH, CH_3 C_6H_5; R^3 = H, \text{лигнин}.$

Такие соединения ( $R^2=OH$ ) в водной щелочи легко претерпевают гетеролитическую фрагментацию по Гробу, результатом которой является расщепление  $\beta$ -арилэфирной связи и регенерация АХ [9]. Обращает на себя внимание высокая регио- и стереоселективность присоединения: в случае модельных соединений образуется единственный аддукт в виде *treo*-изомера ( $R^2=H, OH$ ) [114, 118], для лигнина образование *treo*-изомера предпочтительнее [113]. Стерически затрудненные производные антранона дают смесь *treo*- и *эрритро*-аддуктов (XL) ( $R^2=CH_3, C_6H_5$ ), причем в условиях кинетического контроля *treo*-изомер образуется предпочтительнее; увеличение времени реакции в водно-щелочном растворе ведет к росту доли *эрритро*-изомера, которая, однако, редко достигает половины [119,

[122]. Такое поведение свидетельствует об обратимости присоединения, легкости диссоциации аддуктов в водной щелочи. О том же говорят и данные [126, 127].

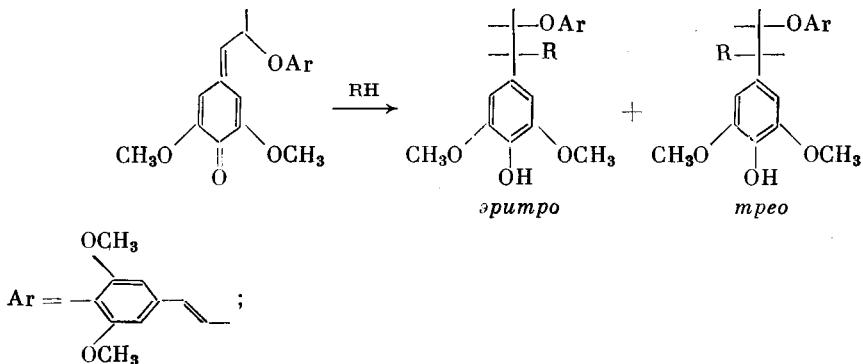
Как известно,  $\alpha$ -ариловые эфиры легко превращаются в ХМ в водной щелочи даже при комнатной температуре [128]. Поэтому введение дегидродизоэвгенола и родственных соединений в реакцию с анtronом и АГХ в этих условиях ведет к образованию соответствующих аддуктов, однако в данном случае с выраженным предпочтением *эритро*-изомера [115]. Заметим попутно, что в случае  $\beta$ -арильных моделей, содержащих гидроксиметильную группу, отщепление формальдегида идет столь быстро, что образование соответствующего продукта — стильбена — превалирует по сравнению с образованием аддукта [115].

Другие нуклеофилы, такие, как амины [23] и вода (в диоксане) [129], дают предпочтительно *treo*-аддукты. Подобная стереоселективность является свойством именно самих ХМ: в кислой среде, когда вероятно прохождение реакции через карбкатион, селективность резко падает [23, 114, 129]. Региоселективность присоединения к ХМ логично объясняется в рамках представлений об орбитальном контроле (см. выше), со стереоселективностью дело сложнее. В принципе в этом случае можно было бы исходить из современных представлений об экранировании реакционных центров [130] и конформационного состава ХМ, приписываемого им авторами [24]. Беда в том, что представления [24] (см. также [50]), скорее всего, ошибочны (см. выше). Поэтому стереохимия образования аддуктов еще ждет своего объяснения. Показано, что реакция *эритро*-фенолоспиртов с ТМБС [23] дает исключительно *treo*-бромид, превращающийся в смесь *эритро*-*treo*=1:1 за 0,5 ч [102]. На этом основании автором [102] было высказано предположение о том, что в данном случае имеет место  $S_N2$ -замещение. Гораздо вероятнее, что реакция идет через карбкатион [248]. Известна родственная реакция ацетилгалогенидов с *n*-гидроксибензиловыми спиртами, в мягких условиях дающая *n*-ацетокси- $\alpha$ -галогениды с количественным выходом [131]. Заметим, что последние представляют собой удобные синтоны для генерации ХМ *in situ* в щелочной среде [123, 124, 132].

Общих правил, позволяющих предсказывать стереохимию продукта присоединения к ХМ, не существует. Между тем вопрос этот важен хотя бы в силу своей связи со стереоизомерным составом цепей лигнина, поскольку процесс лигнификации идет с участием интермедиатов — ХМ. В связи с этим существенно, что, согласно [21, 129], присоединение воды к ХМ (VII) дает соотношение *treo*:*эритро*=7:3 в диоксане и 1:1 при катализе HCl. В то же время карбоновые кислоты в реакциях с ХМ дают предпочтительно *эритро*-диастереомеры [21, 26, 129]. Кинетические данные [99] позволяют в последнем случае предполагать тримолекулярную реакцию и связать аномальную стереоселективность со специфическим образованием межмолекулярных водородных связей в предреакционном комплексе [23, 133]; впрочем, подобные объяснения не подкреплялись серьезными доказательствами. Участие водородных связей в переходном состоянии обсуждалось и при попытке объяснить предпочтительное образование *treo*-изомера при реакции ХМ с водой [21].

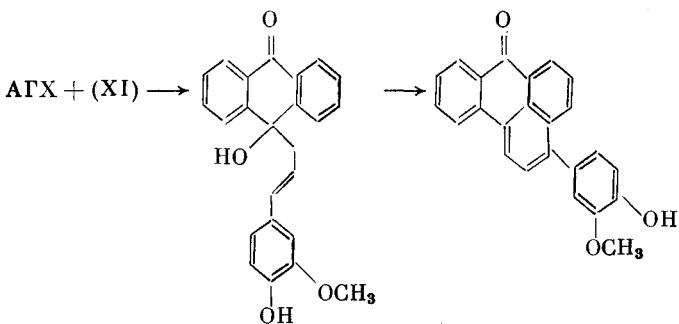
Обратим внимание на то, что выводы о незначительном преимуществе одного из стереоизомеров зачастую делаются путем сравнения их конечных выходов (см. например, [26]). Разумеется, такие результаты недостоверны: правильный путь заключается в анализе спектральных данных реакционных смесей. В связи с этим неясно, действительно ли при присоединении воды в присутствии HCl к  $\beta$ -арилэфирному ХМ в случае сиригинильных производных образуется чуть больше *эритро*-изомера, в то время как для гваяцильных ХМ соотношения изомеров равное [26]. Вы-

вод же о предпочтительности эритро-продукта присоединения целого ряда нуклеофилов в условиях кислого и основного катализа [26] представляется достоверным, так как преимущество выражено достаточно ярко:



Возможно, разнобой данных о стереоизомерном составе продуктов нуклеофильного присоединения к XM в некоторых случаях связан с тем, реализуется ли в ходе реакции термодинамический или кинетический контроль (это зависит от реагентов и в большей степени от условий).

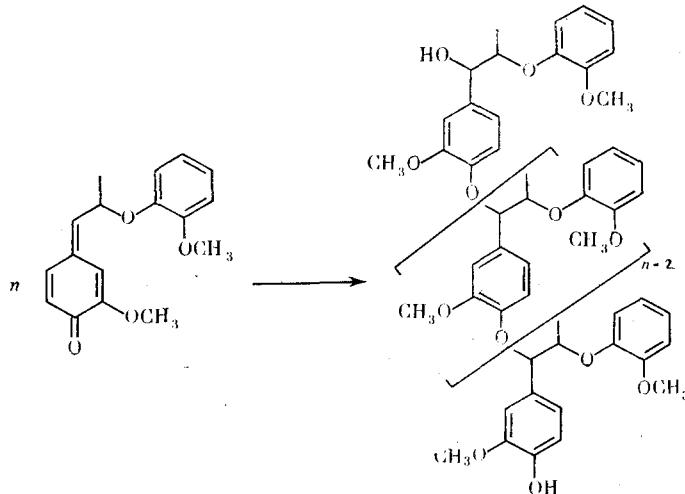
Присоединение антрана и антрагидрохинона к винилогам XM происходит с образованием связи  $\text{C}(10)-\text{C}'(\text{XM})$  [116, 125]; в условиях варки подобные продукты необратимо превращаются в конденсированные системы [9]:



Отметим еще, что при реакции AGX с XM может образоваться и небольшое количество продукта гидроксиалкилирования в  $\beta$ -положение ароматического ядра; такие вещества находили и в щелоках антрахинонной варки [9, 123].

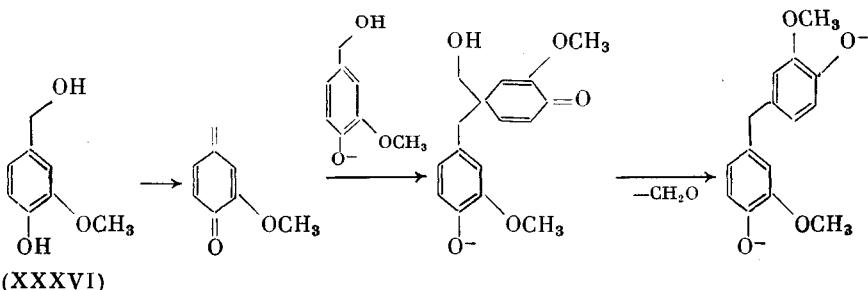
На примере присоединения первичных аминов недавно было показано, что реакционная способность *E*- и *Z*-XM различна: для *Z*-изомера присоединение идет в 1,4 раза быстрее [59]. Это наблюдение проливает новый свет на смысл исследований стереохимии XM, о которых рассказывалось выше.

Хорошо известно, что удобным способом моделирования лигнина как полимера является использование дегидрополимера, в процессе образования которого, видимо, играют роль XM-интермедиаты (см. ниже). Иной тип модельного регулярного полимера удается получить непосредственно из XM путем полимеризации, инициируемой основанием или электрохимически [50, 102]:



По своему механизму такая полимеризация также представляет собой нуклеофильное присоединение. В присутствии катионов щелочных металлов реакция присоединения контролируется кинетически, и образуется преимущественно *трео*-изомер; в присутствии объемистых тетраалкиламмониевых катионов реализуется термодинамический контроль, и наблюдается преимущество более устойчивого *эритро*-продукта (возможное объяснение такой разницы дает различие в хелатировании катионов) [50]. Полимер, по всей видимости, иного строения образуется при окислении гвяцилацетона из соответствующего ХМ [17].

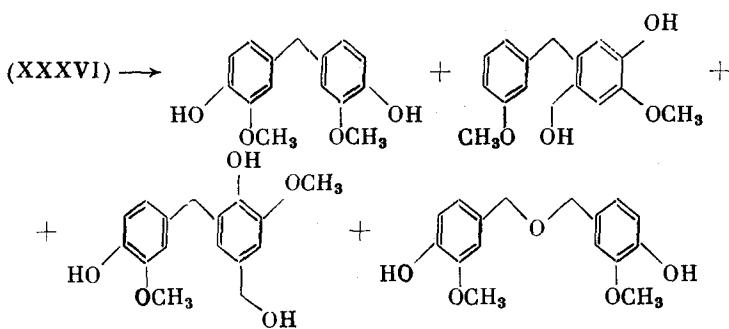
Как известно, в условиях щелочной варки *n*-гидроксибензиловые спирты, способные к образованию ХМ, легко самоконденсируются с образованием олигомерных продуктов [104, 126, 134]. Этот процесс, имитирующий один из возможных путей спивки лигнина, по-видимому, также протекает как нуклеофильное присоединение к ХМ *in situ*, например:



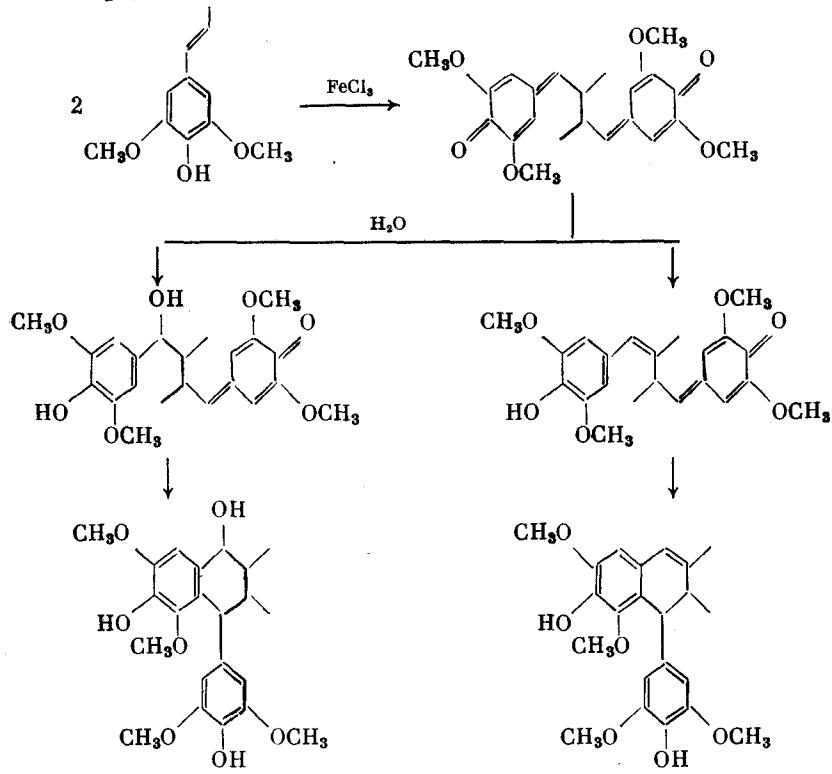
Аналогичные реакции можно наблюдать и при генерации ХМ иным способом, например из сульфонов [135].

В присутствии АГХ эта реакция подавляется [136], причем наблюдается образование производных дифенила — возможно, продуктов димеризации «голова к голове» анион-радикалов, образующихся из ХМ [126].

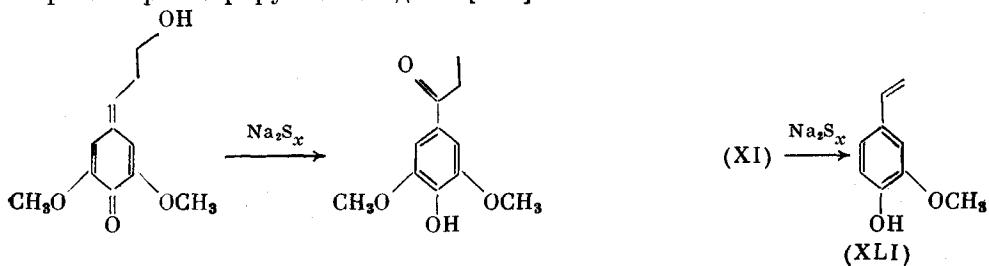
Обратим внимание на то, что процессы, сходные со щелочной олигомеризацией, происходят и в нейтральной водной или водно-спиртовой среде [104], а также в твердой фазе на силикагеле [137] (имитация гетерогенной среды в растениях), являясь поэтому одним из возможных направлений лигнификации:



Интересный пример внутримолекулярной спивки приведен в работе [34] (механизм реакции надежно не доказан, но высказанные предположения представляются обоснованными):

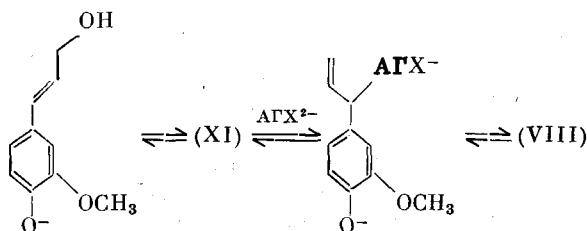


В зависимости от нуклеофила присоединение может быть первой стадией более сложного процесса. В то время как сульфид натрия в реакции с ХМ дает соответствующий тиол, реакция ХМ с полисульфидом натрия в водном растворе даже при комнатной температуре дает продукты окисления; присоединение в последнем случае является лишь первой нерегистрируемой стадией [138]:

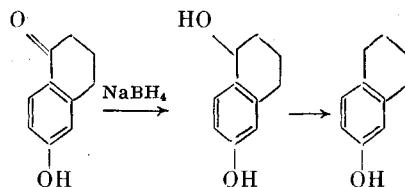


Аналогично реагирует с ХМ диметилсульфоксид [132].

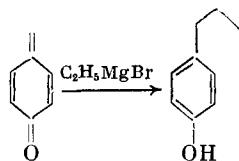
Неоднократно обсуждались и реакции восстановления ХМ. Исходя из динамики накопления кониферилового спирта (XIV) и изоэвгенола (VIII) при антрахинонной варке, было высказано предположение, что соединение (VIII) получается в ходе варки именно из (XIV) путем прямого восстановления соответствующего ХМ [139]:



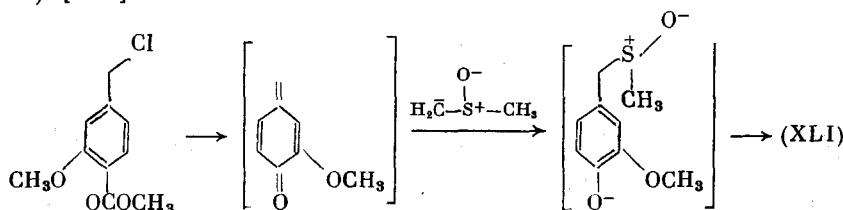
В принципе с этой гипотезой согласуется факт увеличения при добавлении АГХ доли изоэвгенола в числе продуктов превращения кониферилового спирта в водной щелочи [140, 141]. Однако взаимодействие ванилинового спирта (XXXVI) и апоциномола (XLII) с АГХ при нагревании в водной щелочи приводит не к восстановлению соответствующего ХМ [142], а к образованию, как показано на первом примере, продуктов присоединения [136]. По-видимому, все же реакции гидридного переноса не характерны для АГХ. Такие реагенты, как алюмогидрид лития и боргидрид натрия, могут, разумеется, непосредственно восстанавливать ХМ [26, 27, 29]. В этом, по-видимому, заключается механизм известной реакции гидроксифенилалкилкетонов с боргидридом натрия [142, 143].



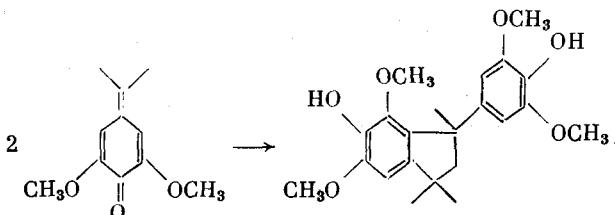
Использование в качестве нуклеофилов металлоорганических соединений позволяет через ХМ получать алкилфенолы с удлиненной цепью [43]:



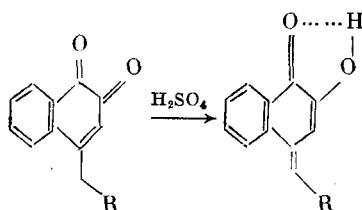
Удлинения цепи можно добиться и нуклеофильным присоединением к ХМ димисил-аниона (генерируемого из диметилсульфоксида и гидрида натрия) [132]:



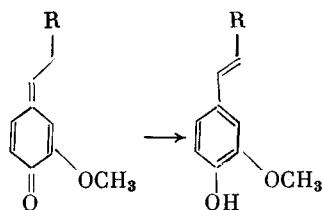
Отметим, что сложность работы с такими малоустойчивыми соединениями, как ХМ, иногда заставляет сомневаться в надежности результатов. Это относится ко многим сообщениям о получении продуктов димеризации ХМ «голова к голове», например [144]. Механизм реакций димеризации ХМ, подобных приведенному ниже превращению под действием ацетата триэтиламмония, зачастую неясен и вряд ли представляет собой непосредственное сочетание двух молекул ХМ [145]:



Таутомерные превращения представляют собой особый тип реакций ХМ. Выше мы упоминали о том, что фенол-хиноидная таутомерия обычно проявляется лишь в случае стерически перегруженных соединений; для типичных модельных соединений лигнина ароматизация служит движущей силой перегруппировки, и обычно ХМ необратимо превращаются в родственные фенолы, а не наоборот. Исключение составляют конденсированные системы. Так, 4-бензил- и 4-аллилнафтохионы-1,2 под действием катализатора превращаются в ХМ [146]:



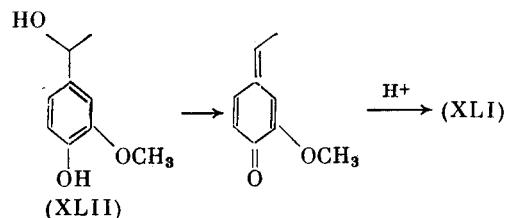
Характерной перегруппировкой ХМ является их необратимое стереоселективное превращение в *E*- $\alpha$ -алкенилфенолы, например [100, 147]:



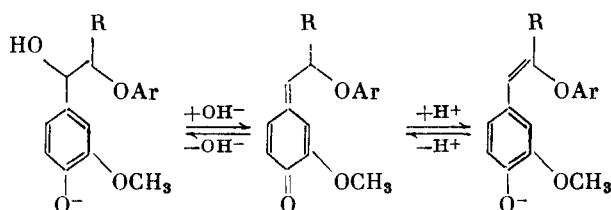
$R = H, CH_3, C_6H_5, CH_2Br.$

Ранее эту реакцию наблюдали лишь в условиях кислотно-основного катализа (при нейтральном pH предполагалось участие воды) [145, 148, 149]. Так, если первичные и вторичные амины, подобно аммиаку, легко присоединяются к ХМ, то воздействие третичных аминов приводит именно к изомеризации [148]. Оказалось, впрочем, что эта изомеризация протекает и в нейтральном растворителе со скоростью, сопоставимой со скоростями присоединения спиртов и фенолов (в эквимолярных количествах) [100, 147]. Интересно отметить, что превраще-

ние в алкенилфенолы является, по существу, единственным каналом деструкции простейших модельных ХМ лигнина в отсутствие других реагентов [147]. Такая реакция дает способ синтеза стереоизомерно чистых алкенилфенолов, которые в свою очередь могут быть количественно переведены в исходные ХМ (см. выше). Изомеризация ХМ может происходить и в условиях варки. Именно этим путем, согласно кинетическим данным, *n*-гидроксибензиловые спирты с  $\beta$ -арилэфирными заместителями превращаются в эфиры енолов [150, 151]. Примером простейшего модельного эксперимента служит нагревание эквимолярной смеси апоцинопола (XLII) с антрагидрохинон-моносульфонатом в водном 1 M NaOH ( $137^{\circ}\text{C}$ , 1 ч) [142]. В качестве продукта выделен неожидаемый этилгваяякол (продукт восстановления ХМ), а винилгваяякол (XLI) (продукт изомеризации ХМ).



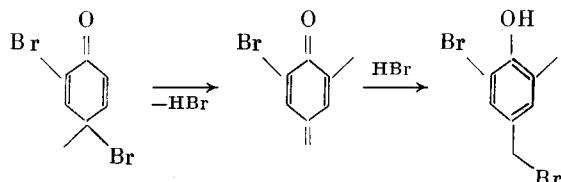
Авторы [142, 152] предполагают существование в условиях варки равновесия:



В пользу этого говорит сходство продуктов расщепления при антрахинонной варке фенолоспиртов и соответствующих эфиров енолов, а также *E, Z*-изомеризация последних в тех же условиях.

Интересно отметить, что проходящее через ХМ-интермедиат превращение ряда модельных соединений лигнина в изоэвгенол (VIII) осуществляется с образованием именно *E*-изомера [138]; к таким превращениям относится и расщепление  $\beta$ -арилэфирной связи с участием АГХ [122] или анtronона [120]. Факторы, определяющие стереохимию продукта, вопреки мнению автора [122], не имеют отношения к стереохимии промежуточного аддукта.

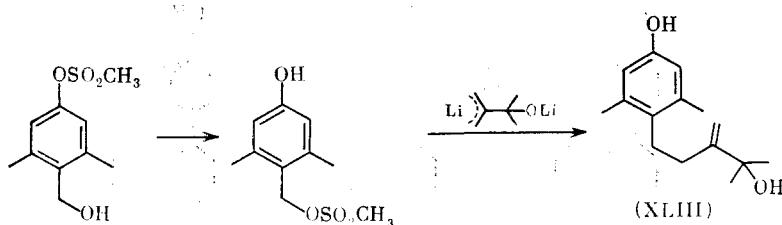
Хинонметиды способны выступать в качестве интермедиатов изомеризации, но уже совсем другого рода [153] (ср. с [32]):



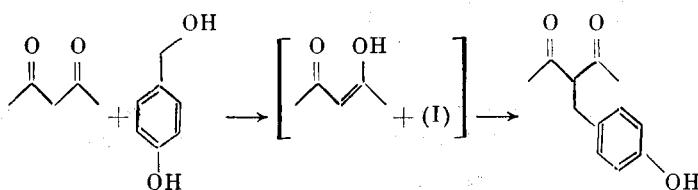
В последние годы в органической химии повысился интерес к ХМ как перспективным синтонам [5, 26, 27, 132, 154–158]. Хотелось бы привлечь внимание к работам, выполняемым вне связи с химией древесины; использование их результатов способно открыть новые пути направленной трансформации лигнина.

Высокое сродство ХМ к электрону обуславливает возможность их сополимеризации с электронодонорными мономерами. Так, 1,6-присоединение стирола к  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дицианохинонметиду легко происходит с образованием линейного регулярного сополимера [74]. Характерные реакции присоединения обеспечивают возможность использования ХМ в синтезе лигнанов и неолигнанов [26, 27, 159–161] и многочисленных соединений с *n*-гидроксибензильными группировками. Удобнее всего использовать ХМ *in situ*, в этом случае в реакцию вводят непосредственно *n*-гидроксибензильовые спирты или, что гораздо удобнее, производные последних, способные легко давать ХМ в условиях реакции. В качестве таких производных могут выступать сложные эфиры [27, 162], галогениды [23, 123, 126, 132, 163], мезилаты [154], бензолсульфонаты [164], аминофенолы [163, 165] и т. д. [52, 166].

В качестве экзотического примера приведем следующую реакцию, ведущую к синтезу природного соединения растительного происхождения (XLIII) [154]:

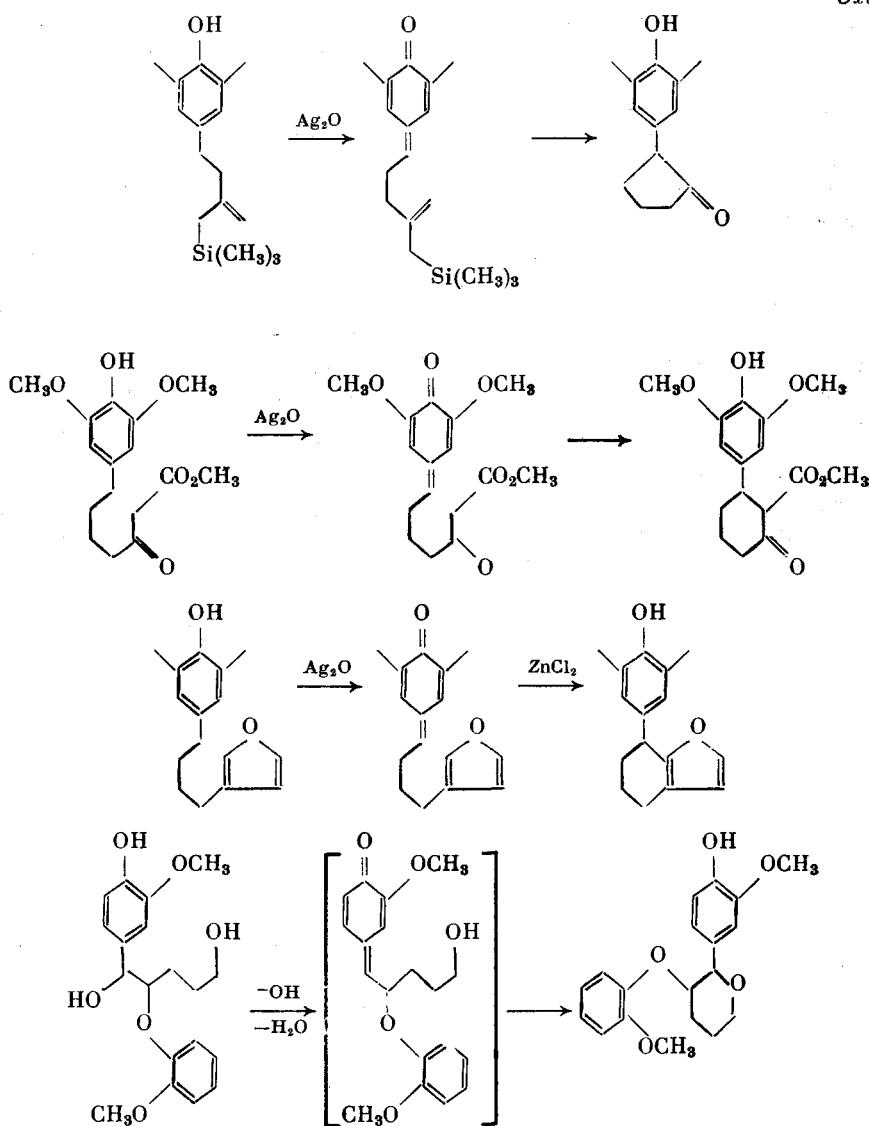


Возможность образования ХМ как промежуточного соединения была использована и при разработке метода снятия защиты в ряду бензиловых эфиров [131]. *n*-Гидроксибензилирование легко енолизуемых дикетонов-1, 3 идет при нагревании в воде (характерно, что бензиловый спирт, не способный к переходу в ХМ, не вступает в эту реакцию) [155]:

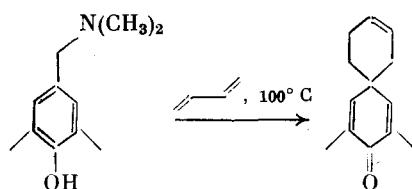


В случае виниловых ХМ подобные же реакции с ацетилацетоном и нитроэтаном дают смеси региоизомеров [27]. Известная реакция внутримолекулярного присоединения по атому С<sup>2</sup>, приводящая к различным карбоциклам и гетероциклам [111, 167, 168] (примеры даны на схеме 1).

Хинонметиды могут вступать и в реакции циклоприсоединения как диенофилы и диены. Следует обратить внимание на то, что реакция Дильса-Альдера дает возможность использовать специфические ловушки для ХМ и открывает перспективы получения необычных производ-

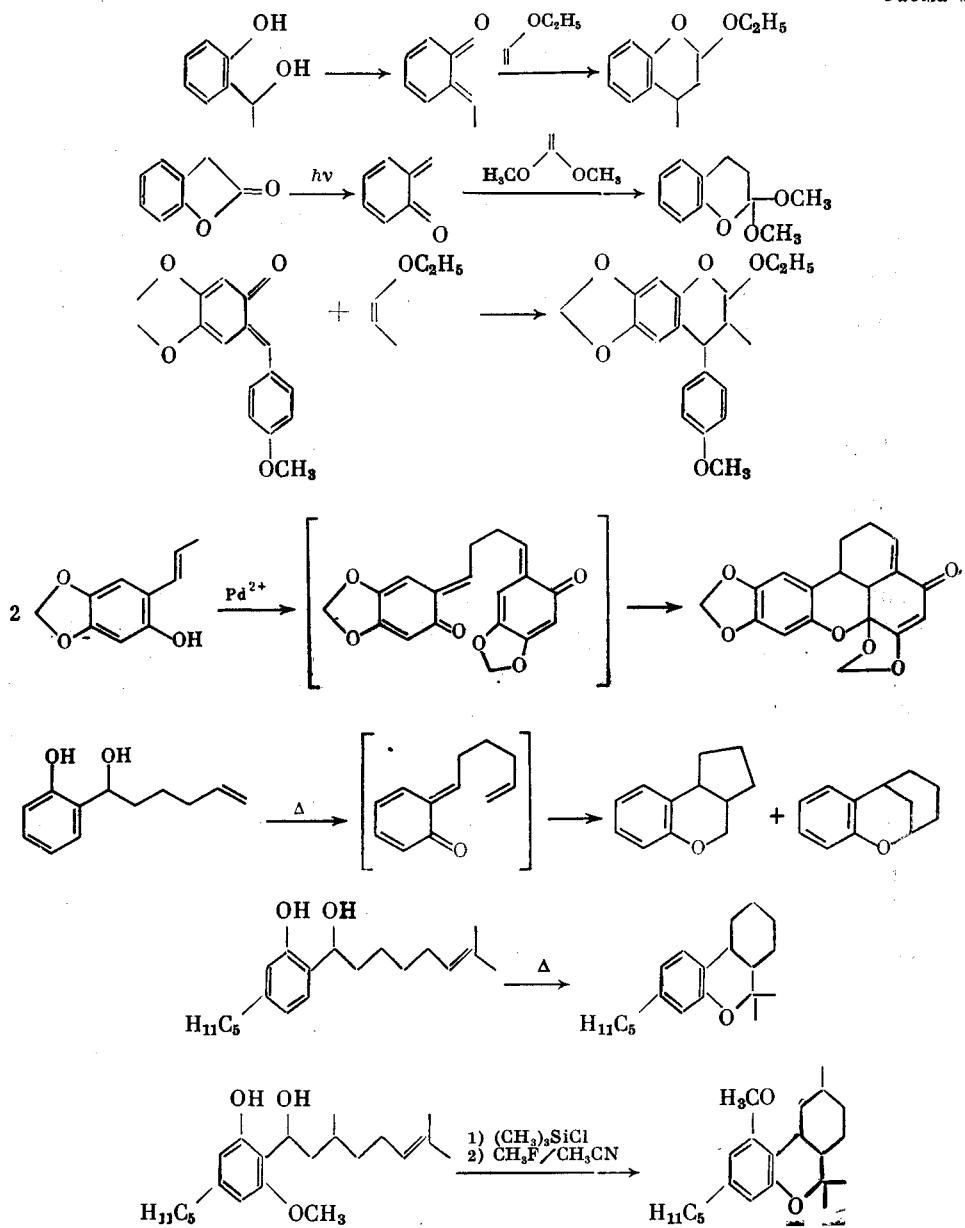


ных лигнина. Примером использования бутадиена в качестве ловушки образующегося *in situ* *n*-ХМ может служить следующая реакция [165]:

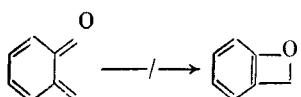


Присоединение идет по экзоциклической двойной связи ХМ в соответствии с представлениями об орбитальном контроле реакции. Примеры реакций с участием *o*-ХМ, также по преимуществу *in situ* [30, 52, 166, 169–175], даны на схеме 2.

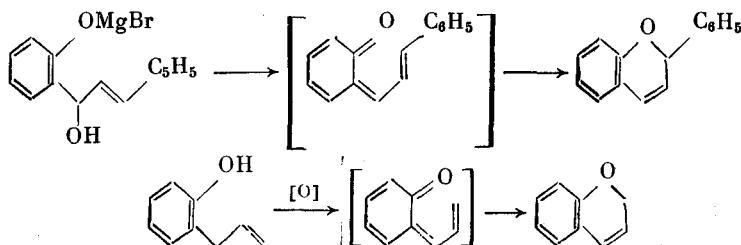
Схема 2



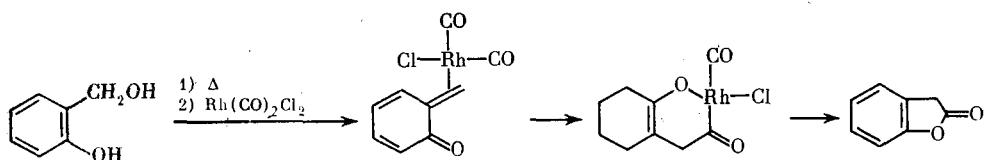
Последние примеры относятся к внутримолекулярному циклоприсоединению. Отметим, что непосредственная циклизация с образованием оксетанов не характерна для *o*-ХМ в отличие, например от *o*-хинодиметанов [56]:



В то же время известны примеры образования шестичленного цикла [30, 176]:



Для простейшего *o*-ХМ отмечалась и реакция межмолекулярного циклоприсоединения, приводящая к тримерам [44, 45, 173, 175, 177]. Интересный пример реакции ХМ, проходящей через металлоорганический комплекс, который не выделялся, приведен в работе [178].



Свойства *o*-ХМ как диенов таковы, что предпочтительной является реакция [4+2]-циклоприсоединения с диенофилами, имеющими повышенную электронную плотность на кратной связи, такими, как ацетали кетенов и виниловые эфиры; реакции с алkenами, имеющими слабые донорные или тем более акцепторные заместители, идут не так легко [172].

#### V. ХИНОНМЕТИДЫ И СТРОЕНИЕ ЛИГНИНА

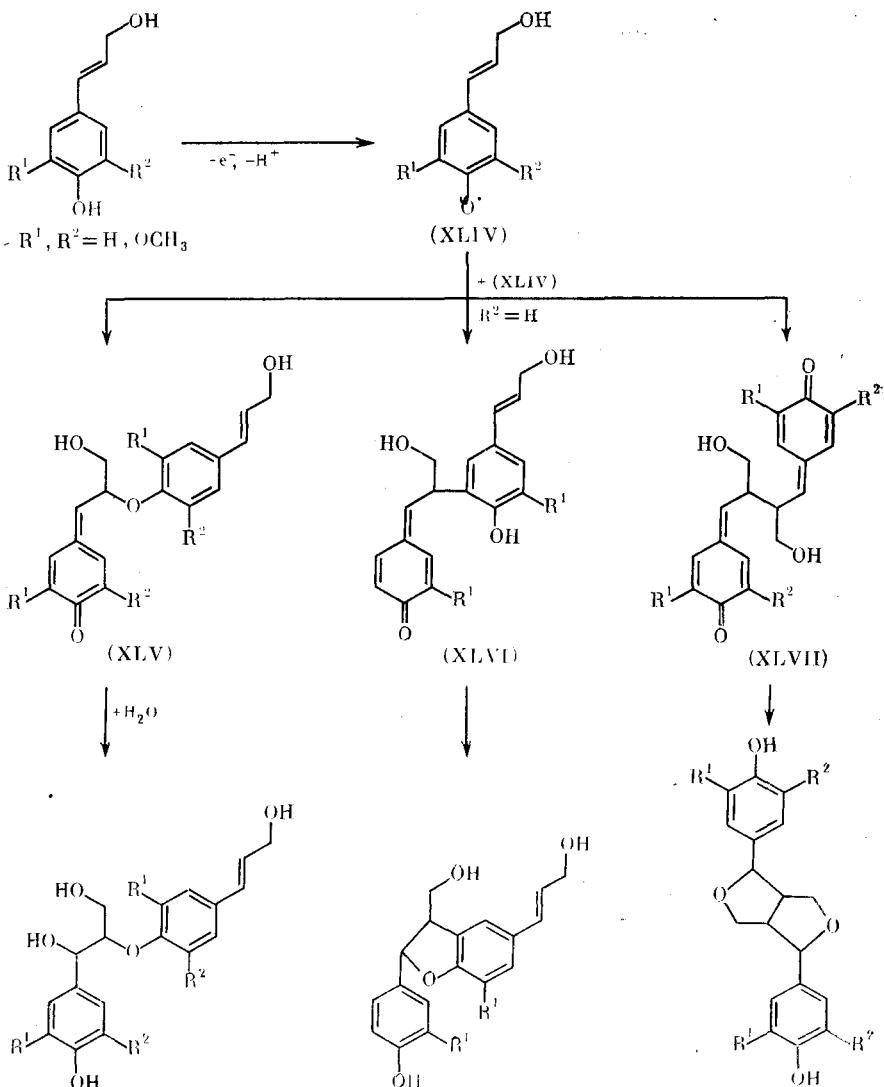
Традиционно биосинтез лигнина представляется как процесс дегидрогенизационной полимеризации, в ходе которой образуются ХМ, играющие роль интермедиатов. Эти взгляды сложились в результате значительного числа ранних работ и нашли отражение в известных монографиях [2, 3, 179]. В 1950–60-е годы иногда сообщалось о том, что непосредственно зафиксировано образование ХМ в процессах, моделирующих лигнификацию [1]; эти заявления сегодня выглядят сомнительными. Представления об участии хинонметидных интермедиатов в процессе лигнификации базируются главным образом на анализе олигомерных продуктов модельных опытов по окислительной полимеризации соединений, рассматриваемых в качестве предшественников лигнина.

Согласно Фрейденбергу [179], формирование лигнина происходит через стадию дегидрогенизации низкомолекулярных предшественников с образованием соответствующих радикалов, сдавивание которых и представляет собой первую стадию полимеризации. Закономерности рекомбинации ароксидных радикалов хорошо известны; этот процесс ведет к образованию хинонметидных димеров, структура которых определяется селективностью димеризации. В качестве основных предшественников лигнина рассматриваются *n*-гидроксифенилаллиловые спирты. Это хорошо согласуется не только с известными сведениями о строении нативного лигнина, но и с новейшими данными о потенциалах ионизации возможных предшественников [180]: действительно, при окислении в нейтральной и слабокислой средах наиболее высокой реакционной способностью должны обладать именно фенолы с  $\alpha$ -ненасыщенной боковой цепью; предпочтительность эта выражена весьма отчетливо. Региоселективность димеризации соответствует известному распре-

делению спиновой плотности в радикалах (XLIV) [181, 182], что проявляется в образовании димеров (VIII) и (XLV)–(XLVII) (в виде рацемических смесей) [34, 183]. Предостережем впрочем, от попыток прямо связать спиновую плотность с долей определенных структур в полимере, последняя в значительной мере определяется стерическими факторами и относительной устойчивостью продуктов [181].

Хинонметиды (XLV)–(XLVII) превращаются в фенольные дилигнолы в результате реакции нуклеофильного присоединения (реакция с водой дает  $\beta$ -арилэфирные структуры; внутримолекулярная реакция ведет к циклическим системам). На схеме 3 [1, 184, 185] даны примеры возможных процессов.

Схема 3



Дальнейший рост макромолекулы связан с окислением дилигнолов до соответствующих радикалов и реакциями последних между собой и с другими радикалами. При этом также могут образовываться хинонме-

тиды [183]. Согласно [184], макромолекула образуется из дилигнолов через следующие стадии (перечислены только стадии с участием ХМ):

- дегидрогенизация олиголигнолов, которые реагируют затем друг с другом и с монолигнолами, давая биарильные соединения, диариловые эфиры и ХМ;

- присоединение фенолов к ХМ, в котором олигомерные лигнолы участвуют без потери атома водорода;

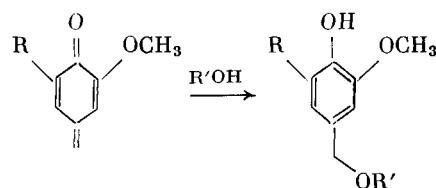
- присоединение к ХМ углеводов, в результате чего образуются лигноуглеводные связи;

- полимеризация ХМ, приводящая к линейным бензилариловым эфирам.

Как известно, существуют две взаимодополняющие модели лигнификации — объемная (bulk) и линейная (end-wise); истинный процесс может иметь лишь смешанный характер [184].

Подчеркнем, что существующие представления о лигнификации следует рассматривать лишь как гипотезу, однако гипотезу достаточно логичную и хорошо работающую. В ее рамках роль ХМ как интермедиатов необычайно велика. Так, около 70% межзвенных связей в хвойном лигнине образуется в результате  $\beta$ -сочетания [185], а всякая радикальная реакция с участием  $\beta$ -положения дает промежуточный ХМ, затем превращающийся в более стабильную систему. Из характеристических реакций ХМ наиболее (если не единственно) важной для лигнификации реакцией является нуклеофильное присоединение по атому С<sup>α</sup> [1]. В растительных тканях одновременно присутствует множество соединений, способных выступать в качестве нуклеофилов (вода, углеводы, уроновые кислоты, спиртовые и фенольные группировки формирующегося лигнина). Нуклеофильное присоединение обеспечивает образование типичных структур лигнина: *n*-гидроксибензиловых спиртов, простых и сложных эфиров. Поэтому исследования кинетики и механизма названной реакции имеют первостепенное значение для понимания структуры древесины: то, какой нуклеофил преимущественно присоединяется к ХМ, определяет частоту различных типов бензильных структур в конечном полимере.

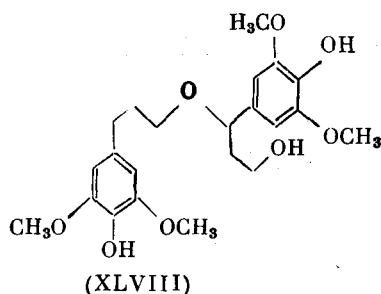
Ситуация с относительной нуклеофильностью компонентов раствора в древесной клетке достаточно сложна. Мы уже упоминали о смешанном порядке реакции присоединения, указывающем на ее сложный механизм. Известная зависимость скорости реакции от  $pK_a$  гидроксиприсоединения [179], казалось бы, указывает на то, что присоединение кислот должно идти легче и, следовательно, надо ожидать большего содержания сложноэфирных связей в лигноуглеводном комплексе сравнительно с простыми эфирными [2]. В то же время отмечалось [186], что без катализатора кумаровая и феруловая кислоты достаточно медленно реагируют с ХМ (в присутствии гидроксида тетрабутиламмония мгновенно происходит количественное образование сложных эфиров). Опыты по конкурентному присоединению таких нуклеофилов, как этанол, вода и уксусная кислота [98], показали, что реакция модельного ХМ с их изоэквимолярной смесью дает преимущественно бензилэтиловый эфир:



$R = C(CH_3)_3$ ,  $R' = H, C_2H_5, CH_3CO$ .

Когда pH выше (4–6), возрастает концентрация более нуклеофильного иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , и основным продуктом становится бензилацетат, хотя и бензилэтиловый эфир образуется в значительных количествах. В щелочной среде присутствие сильных нуклеофилов  $\text{HO}^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  снова ведет к низкому выходу сложного эфира. Можно сделать вывод, что в нейтральной или слабокислой среде, характерной для растительных тканей, легче всего образуются лигноуглеводные связи типа сложноэфирных, хотя рядом с ними должна присутствовать и значительная доля простых эфирных связей. Существенно, что вода в силу своей меньшей нуклеофильности не мешает формированию лигноуглеводного комплекса. Однако избыток воды при дефиците других нуклеофилов приводит к тому, что основным каналом превращения первичных XM является образование линейных цепей с  $\alpha$ -спиртовыми группировками; отметим, что подобные же структуры возникают и при проходящем легко гидролизе бензилэфирных связей [179].

Нуклеофильное присоединение к XM фрагментов лигнина с участием спиртовых, фенольных и карбоксильных групп последнего следует рассматривать как один из важных путей формирования лигнина [1, 101, 183]. К сожалению, нестойкость образующихся связей типа  $\text{C}^{\alpha}-\text{O}-\text{C}'$  и  $\text{C}^{\alpha}-\text{O}-\text{C}(4)$  серьезно затрудняет процесс доказательства их присутствия в нативном полимере; ранние работы, посвященные образованию таких связей, требуют дополнительной проверки. Однако выделение димера (XLVIII) из продуктов гидрогенолиза лигнина [1] выглядит тому убедительным свидетельством; присутствие подобных связей согласуется и с известными результатами компьютерной имитации биосинтеза лигнина [187].

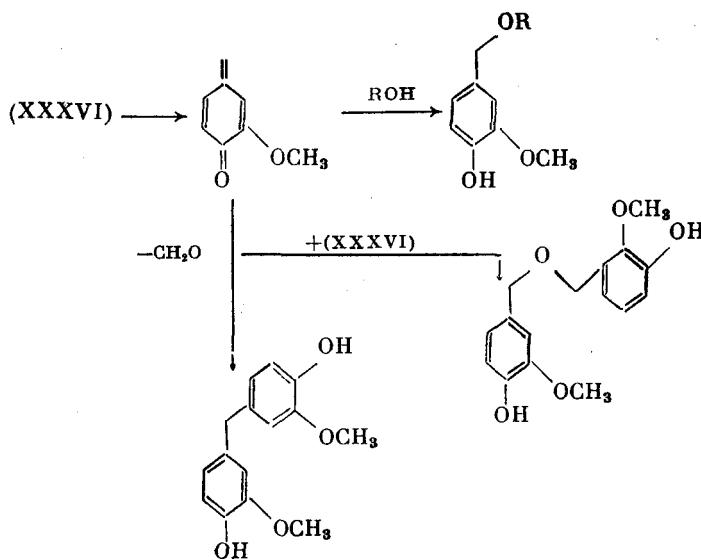


Модельные XM присоединяют глюкуроновую кислоту [107] и глюкузу [107, 183] (см. выше). Эта реакция идет и в присутствии воды. Подобные процессы можно рассматривать как имитацию формирования лигноуглеводного комплекса. Однако учитывая конкуренцию воды и других нуклеофилов, для образования заметного количества лигноуглеводных связей таким путем требуется достаточно высокая концентрация углеводов вблизи XM в момент их образования, либо фиксация образующейся хинонметидной структуры вблизи углеводов клеточной стенки. Последнее достаточно вероятно, так как считают, что дегидрогенизационная полимеризация монолигнолов происходит во внешней клеточной мемbrane в окрестности углеводов клеточной стенки, содержащей к тому же относительно небольшое количество свободной воды [183].

Ранее было распространено мнение, что реакции XM в ходе лигнификации необратимы и, следовательно, структура нативного лигнина прямо определяется характером превращений первичного XM [2, 179, 185]. Отсюда возникает, например, недоумение при сопоставлении частоты лигноуглеводных связей и количества углеводных фрагментов, способных всту-

пать в реакции с ХМ. Позже выяснилось, что не только в жестких условиях варки, но и прямо в растительных тканях возможно образование «вторичных» ХМ [188, 189]. Если это так, процессы автодеструкции и вторичного структурообразования способны привести с течением времени к значительным изменениям в частоте, с которой встречаются межзвенные связи определенных типов (мы имеем в виду как способы соединения субъединиц лигнина, так и лигноуглеводные связи).

В пользу такой возможности говорят убедительные эксперименты на модельных соединениях. Так, в нейтральной и слабокислой водных средах ванилиновый спирт (XXXVI) образует простые  $\alpha$ -эфиры с алифатическими спиртами и глюкозой (время полупревращения для 10%-ного этанола составляет 2,7 года) [188]. Участие в этом процессе ХМ подтверждается хотя бы тем, что вератровый спирт этерифицируется в тех же условиях гораздо медленнее. Самоконденсация ванилинового спирта может служить простейшей моделью вторичной спивки лигнина. В условиях лигнификации этот процесс также имеет место [1], причем образуется исключительно дibenзиловый, а не бензилариловый эфир. Дальнейшая самоконденсация лигнина с течением времени с образованием диарилметановых структур также возможна.



Модельные исследования наряду с анализом состава выделенных лигнинов и дегидрополимеров позволяют предполагать важную роль ХМ как на начальной стадии лигнификации, так и в ходе процессов старения древесины [1]. На ранних стадиях конкуренция нуклеофила за «первичный» ХМ определяет соотношение структурных единиц со свободным и этерифицированным  $\alpha$ -гидроксилом. Предполагается, что «первичный» лигнин из-за присутствия большого количества воды при лигнификации имеет много бензилспиртовых группировок и напоминает дегидрополимеры Фрейденбергера [1]. Со временем происходит реэтерификация и образование стабильных *n*-гидроксибензилэфирных структур (лигноуглеводных связей и связи  $C^{\alpha}-O-C'$ ). Такое развитие процесса лигнификации согласуется с моделью [187], предложенной в результате компьютерной имитации с использованием данных по составу выделенных лигнинов.

Интересным и малопоясненным пока вопросом является связь окраски лигнинов с наличием в них хинонметидных структур. Практическая важность данного вопроса очевидна, поскольку правильный ответ на него способен привести к оригинальным путям борьбы с пожелтением целлюлозы.

Считается, что наряду с хиноидными структурами к числу хромофорных систем остаточного лигнина принадлежат стильбенхиноны, сопряженные бис-*n*-хинонметиды и оксиарилзамещенные ХМ [190–192]. Следует подчеркнуть, что это лишь предположения, основанные на результатах модельных опытов, а не на анализе самих лигнинов после химической переработки древесины (отнесение структур в последнем случае неоднозначно). В работах [193–195] на основании спектральных характеристик продуктов предполагалось образование устойчивых ХМ-структур при самоконденсации и последующем окислении на воздухе ряда модельных соединений лигнина. Даже эти данные, полученные на простых моделях, не представляются нам достоверными. В то же время присутствие подобных систем как в целлюлозной массе, так и в отработанных щелоках достаточно вероятно. Сопряженные и экранированные ХМ устойчивы и обычны ярко окрашены — как за счет сопряжения, так и вследствие возможности внутримолекулярного переноса заряда в подобных системах [63, 68, 196]. Последний эффект должен особенно ярко проявляться в присутствии щелочи, когда донорные фенольные группировки ионизированы.

## VI. ХИНОНМЕТИДЫ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

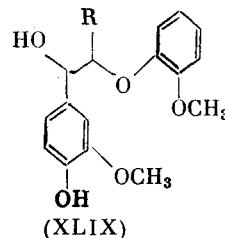
Хотя пока и не удалось зафиксировать присутствие хинонметидных структур в условиях варки древесины, однако само по себе это не дает оснований скептически относиться к предлагаемым механизмам варочных реакций с участием ХМ. В принципе такова ситуация с большинством интермедиатов: если они действительно отличаются высокой реакционной способностью, то стационарная концентрация их мала; изучение интермедиатов всегда требует специальных методов, условий, отличных от имеющих место при проведении интересующих нас реакций.

Любопытно, что ХМ создают идентичные проблемы в химии древесины и биоорганической химии. Так, давно высказываются гипотезы, что ряд биологических процессов проходит с участием этих интермедиатов, причем речь идет о соединениях, очень близких модельных ХМ лигнина [17, 197–204]. Высказывалось предположение, что образование ХМ может объяснять реакционную способность ряда флавоноидов [205].

Выводы о прохождении ряда ключевых реакций варки через ХМ базируются на многочисленных экспериментах, поставленных на модельных соединениях. Еще в начале 60-х гг. результаты кинетических исследований по гидросульфидированию и гидросульфитированию ванилинового спирта (XXXVI) позволили предположить, что эти процессы проходят через ХМ-интермедиат, образование которого является лимитирующей стадией; дополнительное подтверждение этому давал факт сильного замедления реакции в щелочной и нейтральной средах при алкилировании фенольного гидроксила [206, 207]. Было установлено также, что образование ХМ определяет скорость деградации бензилэфирных связей [208] (блокирование фенольного гидроксила стабилизирует такие, в частности лигноуглеводные, связи [106]).

Впоследствии эти взгляды получили подтверждение в кинетических опытах на более сложных моделях [111, 209–212], и в настоящее время считается установленным, например, что стадией, определяющей скорость щелочной деструкции  $\beta$ -арилэфиров (XLIX), является образование ХМ. Аналогично обстоят дела и с соответствующими сирингильными аналогами.

ми с той разницей, что присутствие двух электронодонорных метоксильных групп (кстати, стабилизирующих ХМ) способствует более быстрому элиминированию  $\alpha$ -гидроксигруппы [212].

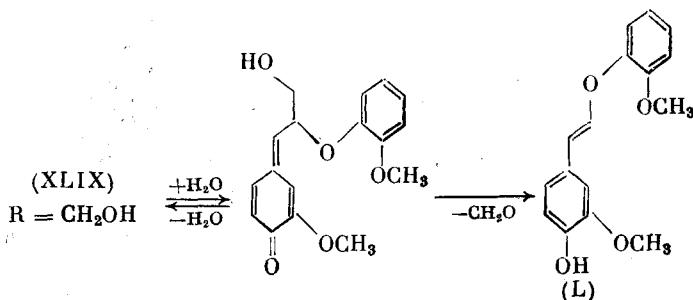


$R = H, CH_3, CH_2OH.$

В опытах на модельных соединениях было показано, что переход начального *n*-гидроксибензилового спирта в ХМ служит лимитирующей стадией как в случае расщепления  $\beta$ -арилэфиров в условиях сульфатной варки, так и в случае процессов конденсации [210, 213]. Именно поэтому данная реакция имеет первый порядок по исходному спирту, и скорость ее не зависит от концентрации ионов  $OH^-$  и  $SH^-$  (при  $pH \geq 12$ , когда фенольные группы полностью ионизированы, и при концентрации  $SH^-$ , достаточной для перехвата всех хинонметидных интермедиатов). Эти данные принадлежат к числу экспериментальных доказательств хинонметидного механизма расщепления  $\beta$ -арилэфирных связей. Дополнительным подтверждением этого механизма служит факт гораздо более медленного расщепления  $\beta$ -арилэфиров, не содержащих свободного фенольного гидроксила [214—216]. Однако механизм деструкции в случае моделей, содержащих два сиригильных ядра, еще не до конца ясен и, по-видимому, более сложен, чем в случае гваяцил-гваяцильных и сиригил-гваяцильных моделей; достаточно сказать, что переход от  $\beta$ -гваякоксидного к  $\beta$ -сирингоксидному заместителю ускоряет расщепление [212] (ср. [209]).

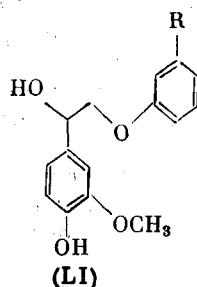
Важнейший эксперимент, доказывающий образование ХМ в ходе варки, был выполнен Микше с соавт. [20, 213]. Он выдерживал стереоизомерно чистую модель (XLIX) ( $R=CH_3$ ) в 0,1 М водном  $NaOH$  при 100—120° С в течение нескольких часов. При этом значительная часть исходного соединения возвращалась из реакции, не изменяя свою химическую структуру, но в виде смеси *treo*- и *эритро*-стереоизомеров в соотношении 1 : 1. Только обратимое образование плоского интермедиата способно привести к такому результату. Учитывая, что реакция идет в щелочи и поэтому образование карбкатиона исключено, можно считать, что в названных условиях *n*-гидроксибензиловые спирты со значительной скоростью образуют ХМ, а последние в свою очередь присоединяют анион  $OH^-$  с образованием исходного соединения; таким образом, в растворе существует стационарная концентрация ХМ [128].

Эти данные в принципе подтверждены и в работе [102], в которой исследовано поведение более представительной модели (XLIX) ( $R=CH_2OH$ ) и установлен 79%-ный возврат исходного соединения в виде смеси *эритро* : *treo*=3 : 1 из чистого *эритро*-изомера. Оказалось, что в сходных условиях (125° С; 1,5 ч) как при наличии чистого  $NaOH$ , так и в присутствии  $Na_2S$  исходное вещество возвращается на 50—60%, изомеризовавшись на 5—10%; в качестве продукта реакции при этом в значительном количестве (15—30%) образуется виниловый эфир (L). Отсюда выводится следующий порядок реакционной способности:  $(HO \rightarrow HS^-) \approx$  ретроальдольная конденсация (т. е. отщепление формальдегида) [102].



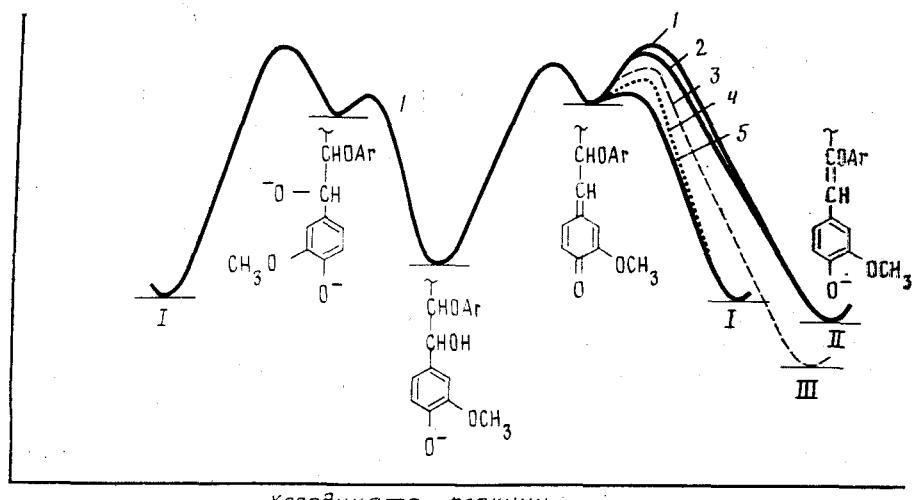
По нашему мнению, результаты этого эксперимента (если он будет подтвержден) свидетельствуют об ином, а именно о том, что в условиях щелочной варки превращение  $\beta$ -арилэфирных структур рассмотренного типа в винилэфирные является основным каналом реакции. Однако от оценок реакционной способности, относящихся в принципе к кинетике химических реакций, в данном случае следует воздержаться: весьма вероятно, что ход процесса контролируется термодинамически. Поразительна низкая степень изомеризации, приведенная в работе [102]: она может быть либо результатом практически полной конверсии образовавшегося ХМ в виниловый эфир, либо доказательством низкой степени превращения исходного  $\beta$ -арилэфира в ХМ. В совокупности эти результаты противоречат современным представлениям и явно требуют дополнительной проверки.

Если сама гипотеза прохождения варочных реакций *n*-гидроксибензилспиртовых группировок через ХМ в настоящее время относится к общепризнанным, позволяет объяснить всю совокупность экспериментальных данных и практически не подвергается критике, то ответ на вопрос о лимитирующей стадии расщепления  $\beta$ -арилэфирных структур далеко не однозначен. При исследовании расщепления модели (LI) в условиях щелочной варки была получена четкая зависимость скорости процесса от заместителя R [217]. Это возможно лишь в том случае, когда медленной стадией общего механизма служит непосредственно распад  $\beta$ -арилэфирной связи. В то же время для образования виниловых эфиров из подобных моделей лимитирующей стадией является именно образование ХМ [217].



По-видимому, быстрые и медленные стадии могут меняться в зависимости от моделей и типов варок. Так, в условиях сульфатной и антрахинонной варок древесины влияние заместителя R уже не чувствуется, в то время как наблюдается отчетливая зависимость скорости расщепления от заместителя в фенольном ядре — предшественнике ХМ [218]. Тут уже медленной стадией явно оказывается образование ХМ; причина смены лимитирующей стадии ясна из рис. 2.

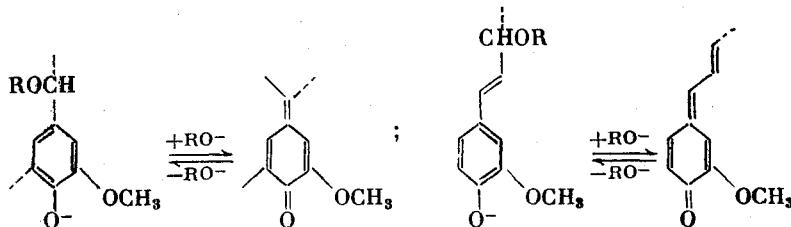
Существен и другой вопрос: сколько имеется в нативном лигнине структур — предшественников ХМ, достаточно ли их для того, чтобы ХМ играли приписываемую им значительную роль? Большая часть фенольных гидроксильов в структурах арилглицерин- $\beta$ -арилэфирного типа этифицирована [138, 185]. Доля *n*-гидроксибензилспиртовых групп в



Координата реакции

Рис. 2. Предполагаемая энергетическая диаграмма реакции концевых фенольных единиц лигнина [218]; I – фрагменты (разрыв  $\beta$ -эфирной связи), II – виниловые эфиры, III – продукты конденсации; 1 –  $\text{OH}^-$ , 2 – концевая группа  $\text{CH}_2\text{OH}$ , отщепление  $\text{CH}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{ArO}^-$ , 4 –  $\text{SH}^-$ , 5 –  $\text{AGX}^{2-}$

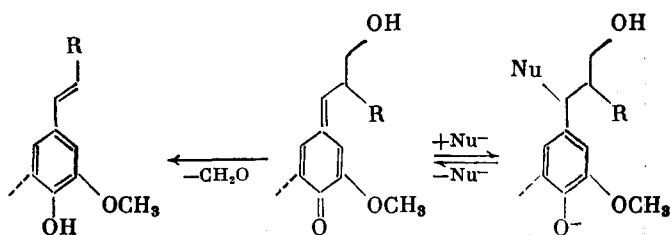
лигнине молотой древесины ели оценивается в 0,06 на одну метоксильную группу ([3, с. 167], см. также [219]), определить тут надежность данных затруднительно. Заметим, однако, что предшественниками ХМ могут быть и легко переходящие в ХМ  $n$ -гидроксибензиловые эфиры [138, 150], а для деструкции полимера, облегчающей его перевод в раствор, может быть достаточно разрыва лишь небольшого числа слабых звеньев. Кроме того, доля структур – предшественников ХМ растет в ходе варки по мере расщепления  $\alpha$ - и  $\beta$ -арилэфирных связей и высвобождения тем самым фенольных гидроксилов. Новые фенольные единицы в свою очередь способны расщепляться по хинониметидному механизму, и такое отщепление звеньев может идти до того момента, пока не встретится субъединица иного типа (лигнинный пилинг [216]). Гирер [220] отмечает, что делигнификация в ходе традиционных варок древесины происходит исключительно за счет нуклеофильных реакций, в то время как при отбелке целлюлозной массы первоначально протекают электрофильные реакции, за которыми уже могут следовать нуклеофильные процессы. Действующим агентом при варках являются различные нуклеофилы ( $\text{SO}_2$ , ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AGX}^{2-}$  и  $\text{AGX}^-$ ). По сегодняшним представлениям, эти агенты не деструктируют лигнин путем реакций непосредственного замещения, а на первой стадии реагируют с электрофильными субстратами, к числу которых принадлежат и ХМ. Последние, как известно, образуются путем отщепления  $\alpha$ - или, в случае сопряженных систем,  $\gamma$ -заместителя. Этот процесс может идти при любых значениях pH. Такое превращение при высоких значениях pH иллюстрирует следующая схема:



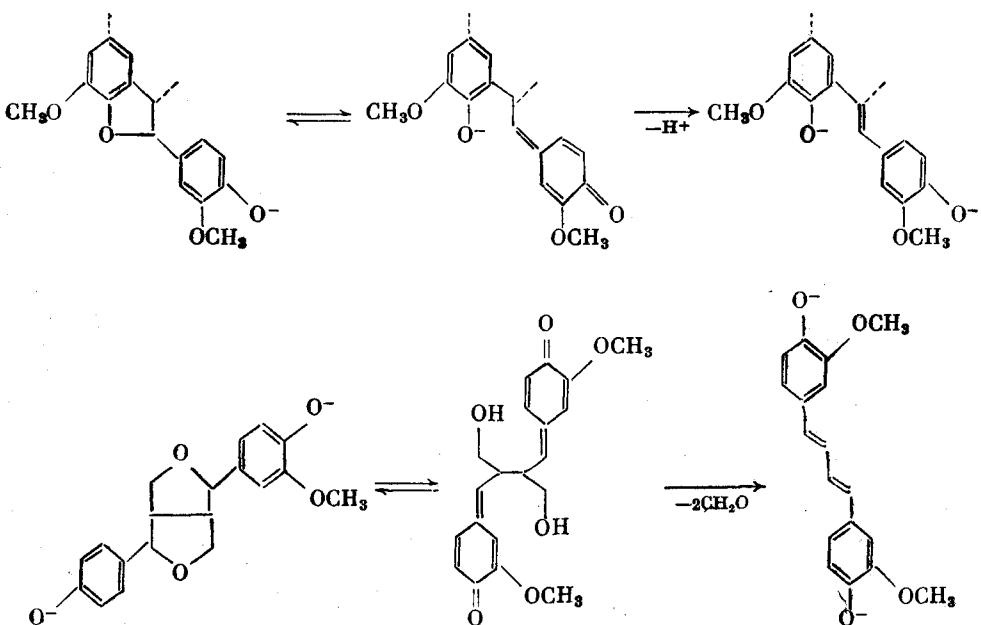
$\text{R} = \text{H, Alk, Ar.}$   
230

В известном обзоре [220] сходные схемы относятся и к превращениям лигнина в кислых средах; это ошибка, так как в последнем случае следует говорить об образовании соответствующих  $\alpha$ -карбкатионов.

При наличии в растворе нескольких нуклеофилов они конкурируют между собой, атакуя субстрат, и характер превращения лигнина в различных типах варок в значительной степени определяется соотношением нуклеофильностей компонентов щелока, их концентрациями, а также свойствами соответствующих  $\alpha$ -заместителей как уходящих групп (напомним, что образование ХМ обратимо). Другая конкурентная реакция, приводящая к ароматизации, — это отщепление формальдегида с образованием более стабильных стирильных структур [111, 141, 221, 222].



Образование стильтеновых и диарилбутадиеновых структур происходит из кумарановых и пинорезинольных фрагментов лигнина:

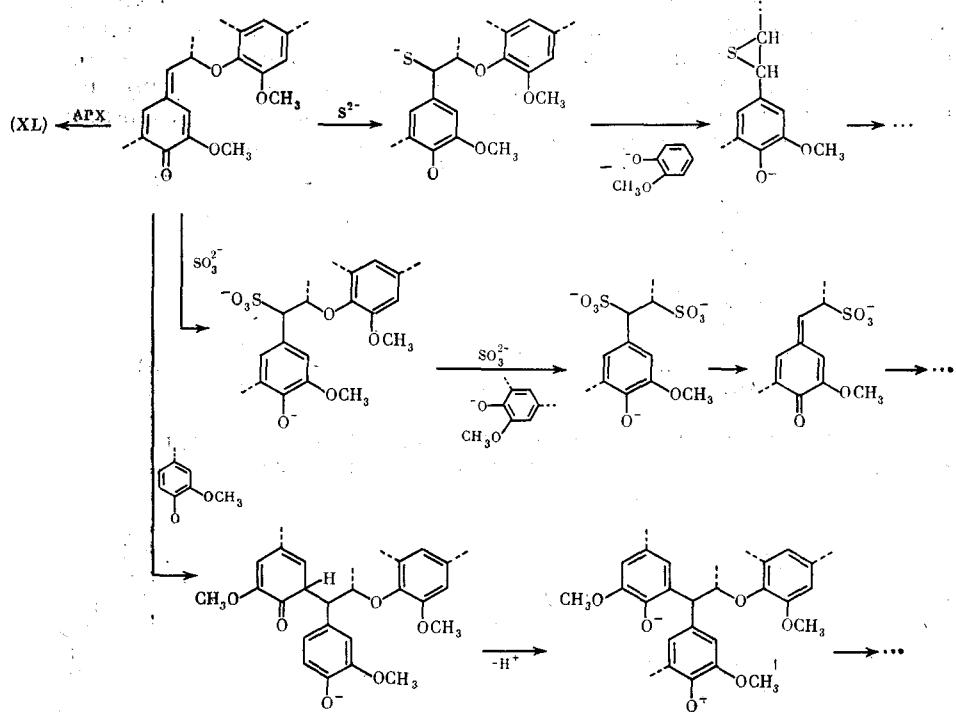


Судя по тому, что подобные процессы тормозятся при блокировании фенольного гидроксила, можно сделать вывод, что образование ХМ-интермедиата необходимо для превращения данного типа [223, 224]; вероятно, оно и является лимитирующей стадией образования виниловых эфиров [111].

По существующим представлениям, варочные реагенты — сильные нуклеофилы — эффективно перехватывают ХМ с образованием продуктов присоединения, быстро и необратимо распадающихся с разрывом  $\beta$ -арилэфирных связей. Такое расщепление, по существу, представляет собой редокс-процесс. В общих чертах механизм гетеролитического присоединения —

расщепления совпадает в случае сульфатной [140, 216, 225], сульфитной [226–228] и антрахинонной [9, 229] варок, равно как и варки в присутствии низкомолекулярных фенолов [230, 231] (схема 4).

Схема 4.



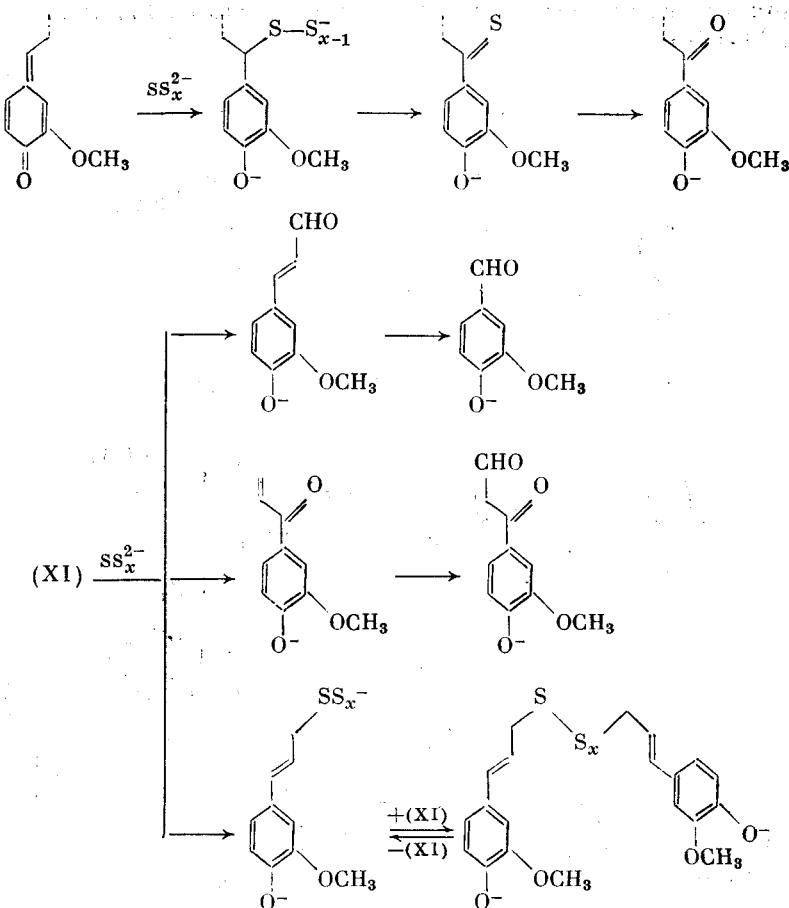
Заметим, что сходные продукты присоединения к  $\alpha$ -ХМ в условиях варки образуются и из  $\alpha$ -оксибензилспиртовых структур [232]. Расщепление  $\beta$ -арилэфиров путем внутримолекулярной атаки ионизированного  $\alpha$ -заместителя в принципе возможно как в случае  $\alpha$ -спиртов, так и в случае  $\alpha$ -тиолов. Однако значения  $pK_a$ , при которых происходит ионизация бензиловых спиртов, много выше, чем для тиолов, поэтому, по-видимому, и фрагментация фенолоспиртовых единиц эффективнее при сульфатной, нежели при натронной варке [121].

Параллельно идут и более сложные процессы. Так, образование ряда продуктов из модельных соединений лигнина в условиях сульфатной варки объяснялось представленными на схеме 5 механизмами, по-видимому, реализующимися в ходе превращений самой древесины [138, 141].

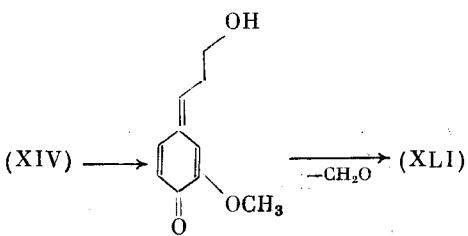
Последние реакции представляют собой полисульфидное окисление, причем в случае ХМ (XI) начальной стадией является 1,6- или 1,8-присоединение. Понятно, что при полисульфидной варке их роль должна возрастать.

В отсутствие сильных нуклеофилов (натронная варка) доминирует отщепление концевых гидроксиметильных групп с переходом нативных  $\beta$ -арилэфирных структур в более устойчивые к щелочи  $\beta$ -ароксистирильные структуры [216]. Эта реакция, разумеется, не относится к числу фрагментационных, напротив, продуцирует формальдегид, который в принципе способен спиивать фенолы. Отщепление формальдегида от различных фрагментов лигнина, вообще говоря, представляет собой достаточно легко реализующийся процесс, причем именно образование ХМ как ин-

Схема 5



термедиатов его облегчает. Так, для простой модели — кониферилового спирта (XIV) — предполагается следующий механизм [141, 233]:

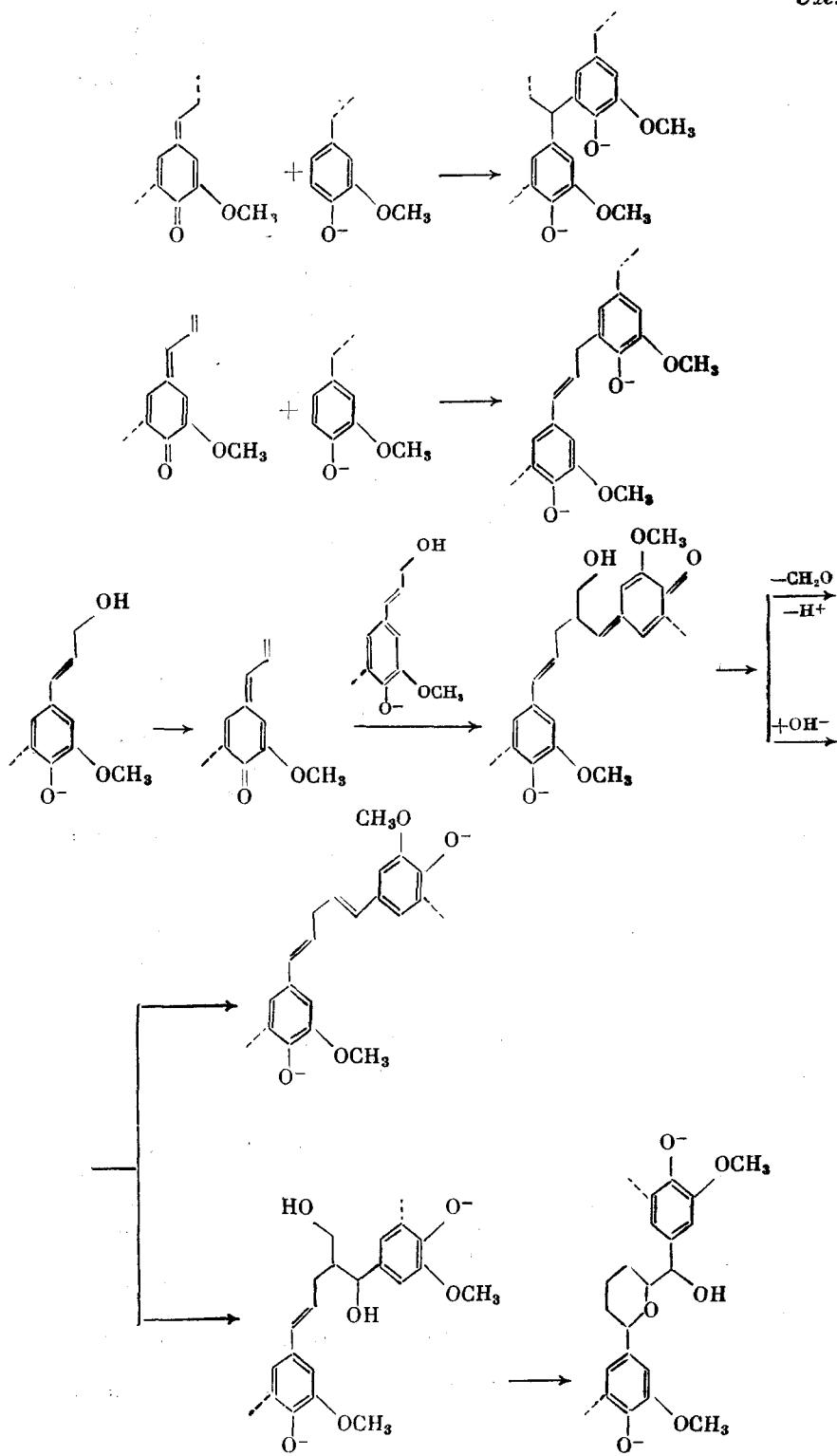


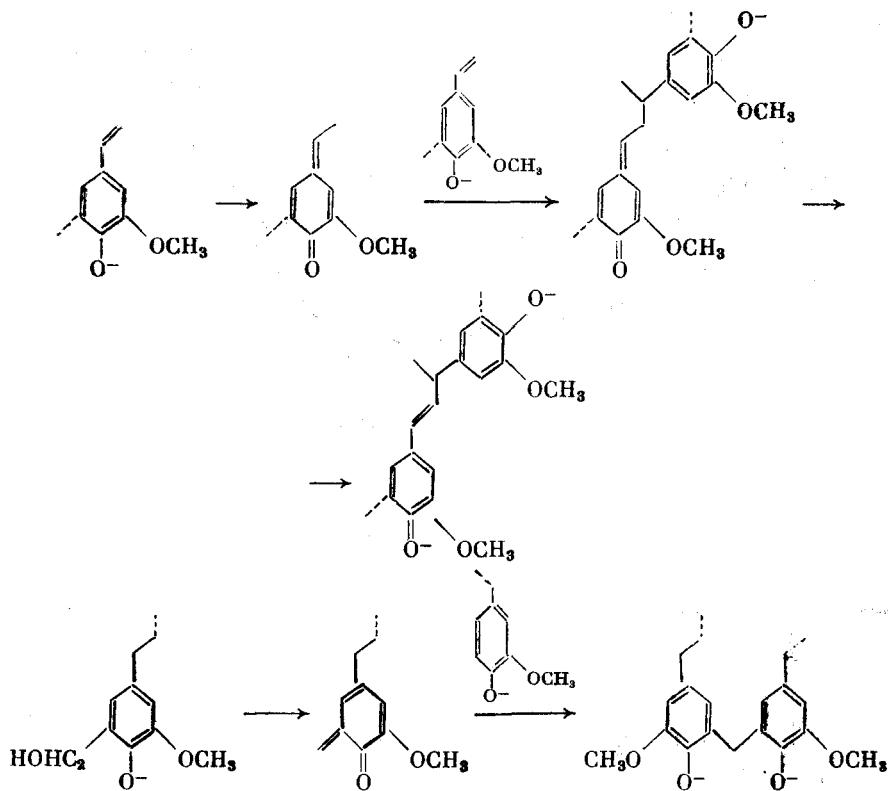
Относительное значение различных путей реароматизации ХМ определяется основностью и нуклеофильностью реагентов. Конкурентные эксперименты позволили установить следующий ряд скоростей обсуждаемых реакций: образование ХМ < отщепление  $\text{CH}_2\text{O}$  < присоединение к ХМ карбанионов < присоединение к ХМ  $\text{SH}^-$  [210].

В том случае, когда структура лигнинного фрагмента не обеспечивает канала деструкции цепи, присоединение низкомолекулярного нуклеофила все же помогает процессу делигнификации, задерживая (хотя и не блокируя полностью) конденсацию лигнина и предотвращая образование стабильных стирольных структур [216, 234]. Один из важных путей такой

конденсации представляет собой присоединение к ХМ фенольных фрагментов лигнина, легко идущее в щелочной среде [104, 138, 141, 216, 220, 232, 233, 235, 236] (схема 6).

Схема 6



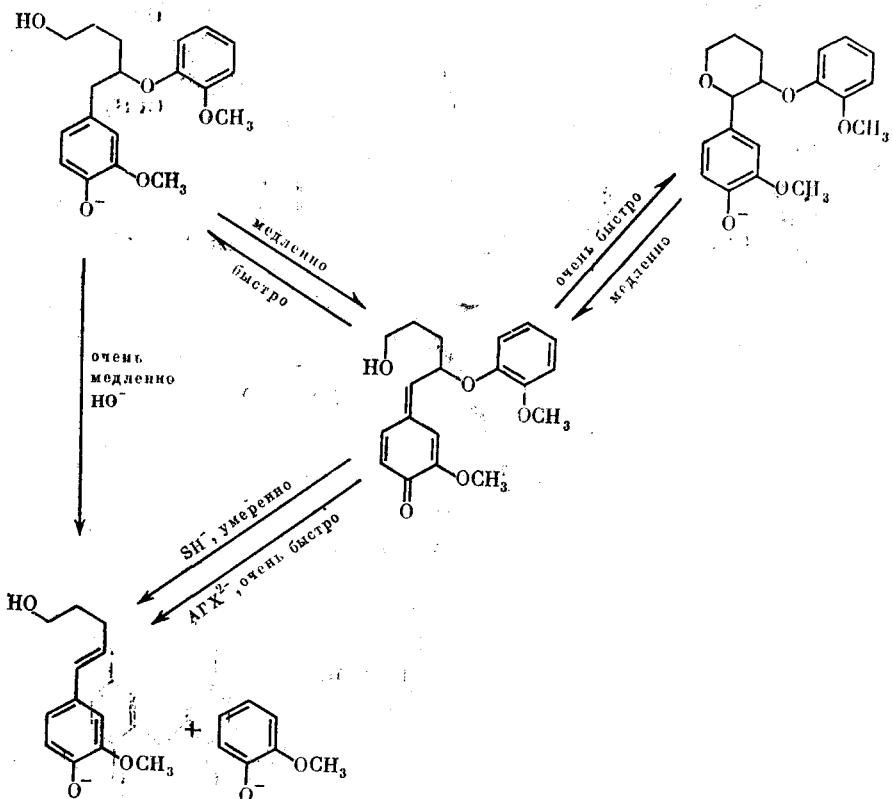


Любопытный пример модельной системы конкурентных варочных реакций дан в работе [111] (см. схему на следующей странице).

В представленном случае нуклеофильное присоединение варочных агентов конкурирует с внутримолекулярным присоединением, и эффективность подавления последнего введения АГХ демонстрирует уникальные свойства этого нуклеофилла. Известны и выразительные примеры подавления самоконденсации *n*-гидроксибензиловых спиртов и диоксан-лигнина под действием как этого реагента, так и других сильных нуклеофиллов и восстановителей [126, 135, 237]. Отметим, что в числе продуктов самоконденсации модельных спиртов в присутствии АГХ были обнаружены соответствующие дифенилы [126]. В принципе эти соединения могут быть продуктами димеризации анион-радикалов — продуктов переноса электрона на ХМ [238], однако однозначное заключение об их происхождении пока невозможно. Учитывая изложенные выше теоретические выкладки, предположение [238, 239] о возможности переноса электрона на ХМ с арилат-анионов или углеводов в условиях варки выглядит неубедительно.

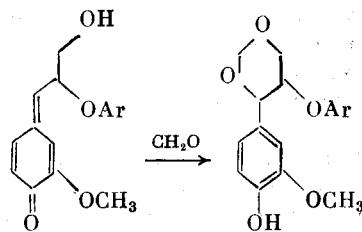
Интересно отметить, что нагревание *n*-гидроксибензиловых спиртов в водно-спиртовых смесях наряду с продуктами их самоконденсации дает продукты этерификации, вероятнее всего, образующиеся через ХМ [104, 188]. Представляется, что такие процессы могут иметь место в ходе органосольвентных варок.

Очевидно, что влияние фенолов на процесс варки должно зависеть от их молекулярной массы: взаимодействие ХМ лигнина с низкомолекулярными фенолами ведет к спивке, сопровождающейся разрывом цепи (суммарный эффект позитивный), в то время как присоединение высокомолекулярных фрагментов лигнина препятствует процессу делигнификации. Исключение составляют низкомолекулярные фенолы, например конифе-

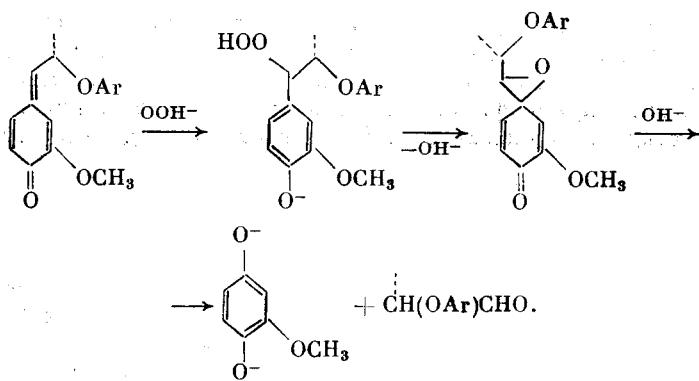


риловый спирт (XIV), которые сами по себе могут превращаться в ХМ, конденсирующиеся с лигнином в условиях варки. Присутствие в варочном щелоке сильных нуклеофилов (например,  $\text{SH}^-$  и  $\text{AGX}^{2-}$ ), как уже упоминалось, затрудняет процессы конденсации различного типа [136, 237, 240]. Подчеркнем, что конечный результат «борьбы за ХМ» зависит не только от нуклеофильности реагентов, но и от скоростей последующих不可逆ных превращений — расщепления или конденсации.

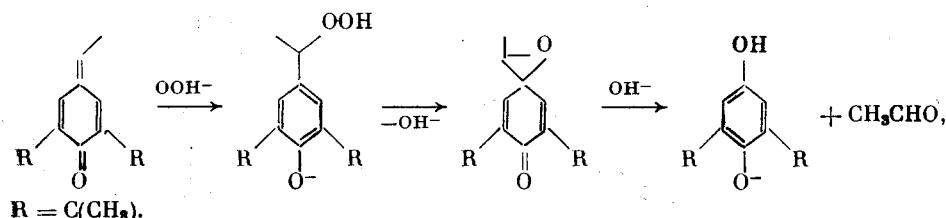
В качестве интересного примера конденсации с участием ХМ и низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина отметим также такое превращение [241]:



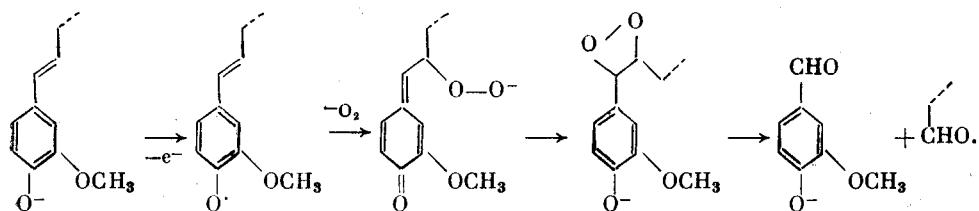
Своеобразные реакции с участием ХМ могут происходить при окислительной дэлигнификации, в качестве активных агентов которой выступают как электрофилы (например,  $\text{O}_2$ ), так и нуклеофилы (например,  $\text{OOH}^-$ ). Присоединение пероксид-иона способно привести к разрыву цепи лигнина [233, 241].



В модельном опыте наблюдались следующие превращения [241, 242]:



К разрыву связи  $C^{\alpha}-C^{\beta}$  приводит окисление сопряженных фенолов, причем важной стадией процесса является внутримолекулярное нуклеофильное присоединение к ХМ [233, 241–243]:



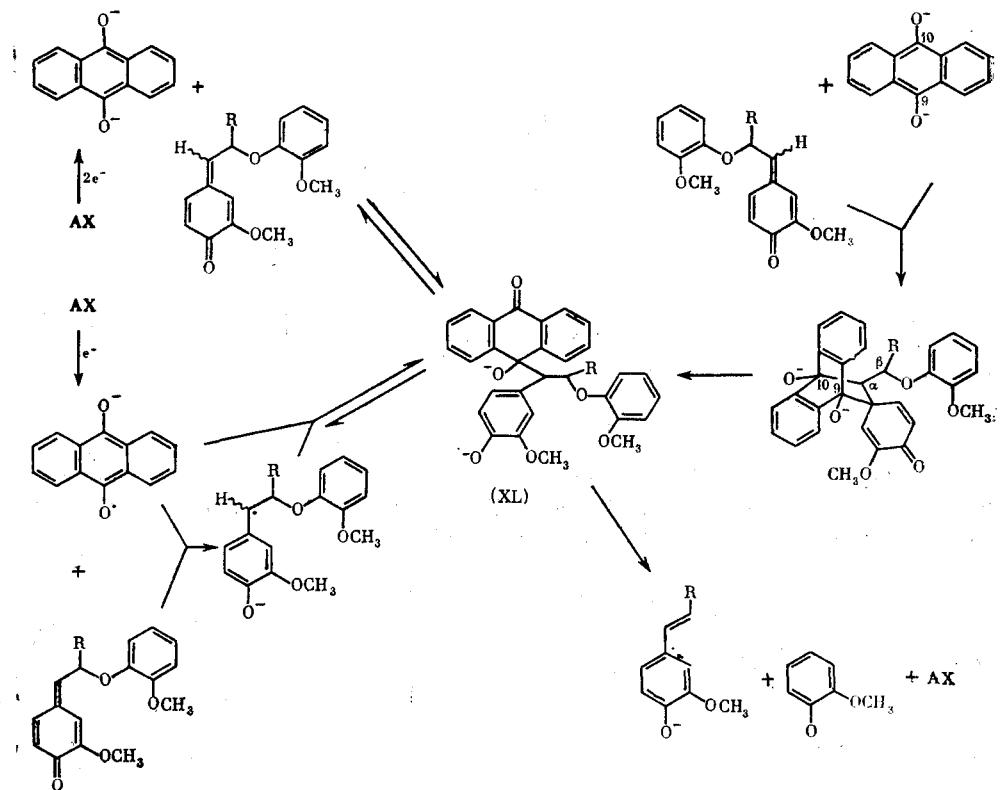
Мы уже отмечали, что существует близкое сходство механизмов варок с участием сильных нуклеофилов (именно конкуренцией родственных реагентов объясняется тот факт, что добавка АХ оказывает больший эффект на натронную, чем на сульфатную, варку древесины [9]). Поэтому особый интерес представляют результаты исследований АХ варки, выполненных в последние годы. Наряду с обнаружением особенностей процесса с участием именно АХ, они позволили по-новому посмотреть на свойства лигнина и его реакционную способность в различных технологических процессах [9].

Выше мы подробно обсуждали различные аспекты реакций модельных ХМ лигнина с производными антрацена, такими, как АГХ и анtron. «Классический» механизм расщепления фенольных  $\beta$ -арилэфирных субъединиц лигнина в ходе варки состоит в образовании аддукта (XL), затем претерпевающего фрагментацию по Гробу. Такие представления базируются на факте выделения аддукта в мягких условиях; аддукт распадается по предложенной схеме при нагревании в водной щелочи. Однако это еще не исключает возможности иных путей реакции.

Анtranол и АГХ могут рассматриваться как эффективные ловушки ХМ. Причины их высокого сродства к ХМ и связанная с этим их свойством способность к расщеплению  $\beta$ -арилэфирных связей лигнина могут быть

интерпретированы в рамках различных теорий. Вполне логично взаимодействие названных реагентов с ХМ объясняется в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований [9, 89]: при таком подходе анионы выступают в качестве нуклеофилов, атакующих электрофильный субстрат, а ключевой стадией процесса служит образование аддукта типа (XL) (схема 7).

Схема 7



Высказывалось предположение [142], что окислительно-восстановительное взаимодействие АГХ с ХМ может происходить через образование  $\pi$ -комплекса с переносом заряда и система АХ – АГХ<sup>2+</sup> как бы «ползает» по поверхности гелеобразных полимеров лигнина и гемицеллюлоз, подавая или отбирая электроны. Диммелом и соавт. [92, 93, 95, 111, 238, 239, 244] была предложена правдоподобная теория одноэлектронного переноса, в рамках которой ключевой стадией, обеспечивающей расщепление, представляется переноса электрона на ХМ.

Наконец, недавно Ральфом [102] (со ссылкой на частное сообщение Саклинга) была высказана гипотеза о том, что первичной стадией реакции восстановленной формы катализатора с ХМ лигнина может служить реакция Дильтса-Альдера. Последнее предположение наименее обосновано. Существенно, однако, что все три механизма могут включать образование «ключевого» аддукта (XL), правда, различными путями, поэтому пока неясно, вправе ли мы рассматривать все названные пути как альтернативные. В то же время имеет смысл сформулировать основной вопрос, ответ на который позволил бы понять, есть ли смысл рассматривать механизм с переносом электрона как альтернативу «классическим» механизмам. Он относится именно к свойствам ХМ и звучит так: что происхо-

дит в условиях варки быстрее – распад соответствующего анион-радикала или сочетание последнего с АГХ. Только в первом случае может существенно проявляться специфика одноэлектронных реакций (хотя, как мы уже упоминали, и во втором случае доказательство одноэлектронной стадии могло бы оказаться на подборе способов интенсификации катализического процесса).

Авторы [95] обращали внимание на то, что в электрохимических экспериментах наблюдается восстановительное расщепление  $\beta$ -арилэфирных ХМ при участии восстановленных форм АХ, но без образования аддукта. Однако неясно, насколько вероятно вообще образование аддукта в условиях проведенного в работе [95] электрохимического эксперимента. Кроме того, вследствие зависимости соотношения скоростей образования аддукта и электронного переноса от температуры и растворителя неочевидна правомерность экстраполяции результатов [95] на варку. Заметим, что эксперимент не дает ответа и на вопрос: дианион  $\text{AGX}^{2-}$  или анион-радикал  $\text{AGX}^{\cdot-}$  более вероятен в качестве донора электрона? Быстрое диспропорционирование  $\text{AGX}^{\cdot-}$  обычно приводит к параллельному образованию  $\text{AGX}^{2-}$ , и авторы [95], во всяком случае в препаративных опытах, имели дело со смесью восстановленных форм АХ (ср. [127]).

По нашему мнению, механизм катализа с переносом электрона вполне вероятен, однако надежно доказать его очень трудно, и пока таких доказательств нет. Это – достаточно распространенная ситуация; процессы с переносом электрона не составляют некое экзотическое исключение, но отнесение каких-то реакций к данному классу делается на основе совокупности косвенных доказательств и часто бывает спорно. По-видимому в данном случае следовало бы использовать фотостимуляцию, однако до сих пор таких экспериментов не проводилось. В пользу гипотезы говорит факт катализической активности объемистых металлоорганических комплексов [245].

Не следует представлять себе дело так, будто возможность реализации механизма с переносом электрона обязательно означает, что восстановленная форма катализатора способна с легкостью «бомбардировать» лигнин электронами с большого расстояния. Как известно, внешнесферный перенос электрона представляет собой наименее благоприятный путь реакции между двумя соединениями: два реагента должны реагировать без каких бы то ни было выгод, которые дает электронное взаимодействие между ними. Полярные и внутрисферные процессы в большинстве случаев более предпочтительны по энергии [246]. Обнаруженное в работе [95] явление автокатализа нимало не противоречит этому: оно всего-навсего означает, что перенос электрона на ХМ в растворе происходит легче, чем с поверхности электрода. Отсюда не следует, что для прохождения процесса не требуется сближения реагентов. Разумеется, туннелирование на большие расстояния возможно [247], однако по уже названным причинам вероятность его должна быть намного ниже вероятности более сложных механизмов, включающих, например, образование предреакционных комплексов с переносом заряда. Подобные механизмы с химическими стадиями характерны для реакций с переносом электрона [246].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Leary G. // Wood Sci. and Technol. 1980. V. 14. N 1. P. 21.
2. Лигнины/Под ред. К. В. Сарканена, К. К. Людвига. М.: Лесная пром-сть, 1975.
3. Грушников С. П., Елкин В. В. // Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973.
4. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. // Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976.
5. Володькин А. А., Ершов В. В. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 595.
6. Goodman J. L., Berson J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 6. P. 1867.

7. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. // Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
8. Семенов С. Г., Шевченко С. М. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 2. С. 368.
9. Шевченко С. М., Дейнеко И. П. // Химия древесины. 1983. № 6. С. 3.
10. Gonzalez A. G., Aguilar Z. E., Luis J. G. et al. // Phytochemistry. 1988. V. 27. N 6. P. 1777.
11. Gonzales A. G., Fraga B. M., Gonzales C. M. et al. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 84. N 29. P. 3033.
12. Sankaram A. V. B., Murthi Martanda M., Bhaskaraiah K. et al. // Ibid. 1988. V. 29. N 2. P. 245.
13. Fernando H. C., Gunatilaka A. A. L., Kumar V. et al. // Ibid. 1988. V. 29. N 3. P. 387.
14. Simoes F., Michavila A., Rodriguez B. et al. // Phytochemistry. 1986. V. 25. N 3. P. 755.
15. Karanatsios D., Scarpa J. S., Eugster C. H. // Helv. Chim. Acta. 1966. B. 49. N 3. S. 1154.
16. Sankaran A. V., Bhaskaraiah K., Marthandamurthy M. et al. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. N 7. P. 867.
17. Buchan G. M., Turner A. B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. N 5. P. 1326.
18. Pospišek J., Pišová M., Souček M. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1975. V. 40. N 1. P. 142.
19. Adler W., Stenemur B. // Chem. Ber. 1956. B. 89. N 2. S. 291.
20. Jöhnsson B., Miksche G. E. // Acta Chem. Scand. 1972. B. 26. N 1. S. 289.
21. Nakatsubo F., Sato K., Higuchi T. // Mokuzai Gakkaishi. 1976. V. 22. N 1. P. 29.
22. Андронов К. А. // Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
23. Ralph J., Young R. A. // J. Wood. Chem. and Technol. 1983. V. 3. N 2. P. 161.
24. Ralph J., Adams B. R. // Ibid. 1983. V. 3. N 2. P. 183.
25. Шевченко С. М., Апушкинский А. Г., Гиндин В. А., Зарубин М. Я. // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. № 5. С. 1069.
26. Zanarotti A. // J. Chem. Res. (S). 1983. P. 306; J. Chem. Res. (M). 1983. P. 2625.
27. Zanarotti A. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. N 7. P. 941.
28. Шевченко С. М., Семенов С. Г., Евстигнеев Э. И. и др. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. В. 9. С. 1894.
29. Dyall L. K., Winstein S. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 7. P. 2106.
30. Jurd L. // Tetrahedron. 1973. V. 33. N 2. P. 163.
31. Parnell R. D., Russell K. E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. N 2. P. 161.
32. Brunow G., Sumelius S. // Acta Chem. Scand. 1975. V. 29B. N 4. P. 499.
33. Hunter N. R., Plourde G. // Synth. Commun. 1986. V. 16. N 10. P. 1233.
34. Wallis A. F. A. // Austral. J. Chem. 1973. V. 26. N 3. P. 585.
35. Sarkanen K. V., Wallis A. F. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. N 18. P. 1869.
36. Sarkanen K. V., Wallis A. F. A. // Ibid. 1973. N 18. P. 1878.
37. Caldwell E. S., Steelink C. // Biochem. and Biophys. Acta. 1969. V. 184. N 2. P. 420.
38. Шевченко С. М., Апушкинский А. Г., Гиндин В. А., Зарубин М. Я. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 112.
39. Tsuruya S., Kishikawa Y., Tanaka R., Kuse T. // J. Catal. 1977. V. 49. N 3. P. 254.
40. Hewgill F. R. // Tetrahedron. 1978. V. 34. N 10. P. 1595.
41. McKillop A., Ray S. J. // Synthesis. 1977. N 12. P. 847.
42. Connors W. J., Ayers J. S., Sarkanen K. V., Gratzl J. S. // TAPPI J. 1972. V. 26. N 1. P. 289.
43. Lasne M. S., Ripoll J. L., Denis J. M. // Tetrahedron. 1981. V. 37. N 3. P. 503.
44. Gardner P. D., Sarratisadeh H., Brandon R. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. N 20. P. 5515.
45. McIntosh B. L., Chapman O. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. N 14. P. 771.
46. Eck V., Schweig A., Vermeer H. // Tetrahedron Lett. 1978. N 27. P. 2433.
47. Hemmingson J. A. // Ibid. 1977. N 34. P. 2967.
48. Leary G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. N 5. P. 640.
49. Hemmingson J. A., Leary G. // Ibid. 1975. N 7. P. 1584.
50. Chum H. L., Johnson D. K., Palasz P. D. et al. // Macromolecules. 1987. V. 20. N 11. P. 2698.
51. Lewis T. L., Paul I. C., Curtin D. Y. // Acta Crystallogr. 1980. V. 36B. N 1. P. 70.
52. Arduini A., Pochini A., Ungaro R., Dimiano P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. N 8. P. 1391.
53. Williams D. E. // Molecular Phys. 1969. V. 16. N 2. P. 145.
54. Kaftory M., Apeloig Y., Rappoport Z. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. N 1. P. 29.

55. Степанов Б. И. // Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
56. Skancke A., Skancke P. N. // Chemistry of quinonoid compounds. V. 2/Ed. S. Patai, Z. Rapaport N. Y. etc.: Wiley, 1988.
57. Dits H., Nibbering N. M. M., Verhoeven J. W. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. N 1. P. 95.
58. Koenisch H., Jakobsons J., Shevchenko S. M. // J. Molecular Struct. (Theochem.). 1990. V. 238. P. 231.
59. Ede R. M., Ralph J., Main L. // Proc. IV Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. Paris, 1987. V. 2. P. 171.
60. Шевченко С. М., Якобсонс Ю. К., Гиндин В. А. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1987. С. 24.
61. Shevchenko S. M., Jakobsons J. // Izv. Rad IV Jugoslov. Simpoz. Org. Hemiji. Beograd, 1987. S. 82.
62. Якобсонс Ю. К., Шевченко С. М. // Изв. АН Латвии. Сер. хим. 1990. № 2. С. 186.
63. Шевченко С. М., Зарубин М. Я. // Журн. структ. химии. 1986. Т. 27. № 5. С. 25.
64. Raas N., Shevchenko S. M. // J. Molecular Struct. (Theochem.). 1988. V. 164. N 3-4. P. 407.
65. Coppinger G. M., Bauer R. H. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. N 12. P. 2846.
66. Wagner H.-U., Gompper R. // The Chemistry of Quinonoid Compounds/Ed. S. Patai. L., 1974. V. 2. P. 1145.
67. Musil L., Pišová M., Pospišek J., Souček M. // Coll. Czechosl. Chem. Communns. 1976. V. 41. N 8. P. 2238.
68. Remko M., Polčín J. // Z. Phys. Chem. 1978. V. 258. N 2. P. 249.
69. Remko M., Polčín J. // Monatsh. Chem. 1977. B. 108. N 6. S. 1313.
70. Musil L., Koutecký B., Velek J. et al. // Coll. Czechosl. Chem. Communns. 1983. V. 48. N 10. P. 2825.
71. Шевченко С. М., Семенов С. Г., Апушкинский А. Г. и др. // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. В. 9. С. 1839.
72. Семенов С. Г., Шевченко С. М. // Журн. структ. химии. 1983. Т. 24. № 5. С. 25.
73. Бурлаков В. М., Чупка Э. И., Максимова Л. Е. и др. // Химия природ. соединений. 1988. № 6. С. 858.
74. Iwatsuki S., Itoh T., Ishiguro K. // Macromolecules. 1987. V. 20. N 5. P. 939.
75. Семенов С. Г., Шевченко С. М. // Химия древесины. 1986. № 3. С. 61.
76. Савов К. А., Кирюшина М. Ф., Зарубин М. Я., Джерихов В. В. // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. № 6. Л., 1980. С. 60.
77. Савов К. А., Кирюшина М. Ф., Зарубин М. Я. // Химия древесины. 1984. № 2. С. 19.
78. Pišová M., Musil L.; Koutecký B. et al. // Coll. Czechosl. Chem. Communns. 1976. V. 41. N 10. P. 2919.
79. Musil L., Koutecký B., Pišová M., Souček M. // Ibid. 1981. V. 46. N 5. P. 1148.
80. Takahashi K., Namekata N., Takase K. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. N 45. P. 5515.
81. Семенов С. Г., Шевченко С. М. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. В. 5. С. 1084.
82. Шевченко С. М., Семенов С. Г., Дейнеко И. П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 63.
83. Семенов С. Г., Шевченко С. М. // Там же. 1987. № 1. С. 86.
84. Semenov S. G., Shevchenko S. M. // Croatica Chem. Acta. 1987. V. 60. N 4. P. 605.
85. Semenov S. G., Shevchenko S. M. // Ibid. 1988. V. 61. N 1. P. 113.
86. Semenov S. G., Sigolaev Yu. F., Shevchenko S. M. // Ibid. 1988. V. 61. N 1. P. 73.
87. Elder T. J., McKee M. L., Worley S. D. // Holzforschung. 1988. V. 42. N 4. P. 233.
88. Elder T. J., Gardner D. J., McKee M. L., Worley S. D. // J. Wood Chem. Technol. 1989. V. 9. N 3. P. 277.
89. Zarubin M. Ya., Kiryushina M. F. // IV Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. Paris, 1987. V. 1. P. 407.
90. Ralph J., Ede R. M. // Holzforschung. 1988. V. 42. N 5. P. 337.
91. Евстигнеев Э. И., Шевченко С. М. // Химия древесины. 1990. № 5. С. 102.
92. Dimmel D. R., Shepard D. // Canad. Wood Chem. Sympos. Niagara Falls, 1982. P. 1.
93. Dimmel D. R. // J. Wood Chem. and Technol. 1985. V. 5. N 1. P. 1.
94. Goulart M. O. F., Utley H. P. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. N 11. P. 2520.
95. Dimmel D. R., Perry L. F., Palasz P. D., Chum H. L. // J. Wood Chem. and Technol. 1985. V. 5. N 1. P. 15.
96. Hofmann H.-J., Cimiraglia R., Tomasi L. // Pharmazie. 1986. V. 41. N 7. P. 518.
97. Hemmingson J. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1976. N 5. P. 616.
98. Leary G., Thomas W. // Tetrahedron Lett. 1975. N 42. P. 3631.
99. Leary G., Miller I. J., Thomas W., Woolhouse A. D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. N 13. P. 1737.
100. Апушкинский А. Г., Шевченко С. М., Зарубин М. Я., Гиндин В. А. // Химия и технология волокнистых полуфабрикатов различного назначения: Межвуз. сб. тр. 1990. С. 38.

101. Brunow G., Sipilä J., Mäkelä T. // Holzforschung. 1989. V. 43. N 1. P. 55; *Sipilä J.* // Ann. Acad. Sci. Fennica. Ser. A II. Chemica. 1990. V. 226. P. 1.
102. Ralph J. // 1989 Intern Sympos. on Wood and Pulping Chem. Raleigh (NC, USA), 1989. V. 1. P. 61.
103. Leary G. J., Sawtell D. A. // Holzforschung. 1984. V. 38. N 1. P. 53.
104. Hemmingson J. A., Leary G. // Austral. J. Chem. 1980. V. 33. N 4. P. 917.
105. Nimz H., Ludemann H. D. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. N 9. S. 2577.
106. Taneda H., Hosoya S., Nakano J., Chang H.-M. // ISF-85. Proc. Intern. Sympos. on Fiber Sci. and Technol. Barking, 1986. P. 320.
107. Tanaka K., Nakatsubo F., Higuchi T. // Mokuzai Gakkaishi. 1976. V. 22. N 10. P. 589.
108. Tanaka K., Nakatsubo F., Higuchi T. // Ibid. 1979. V. 25. N 10. P. 653.
109. Chara S., Hosoya S., Nakano J. // Ibid. 1980. V. 26. N 6. P. 408.
110. Fullerton T. J., Wilkins A. L. // J. Wood Chem. and Technol. 1985. V. 5. N 2. P. 189.
111. Dimmel D. R., Schuller L. F. // Ibid. 1987. V. 7. N 1. P. 97.
112. Janson J., Fullerton T. J. // Holzforschung. 1987. V. 41. N 6. P. 359.
113. Ralph J., Landucci L. L. // J. Wood Chem. and Technol. 1986. V. 6. N 1. P. 73.
114. Ralph J., Landucci L. L. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. N 22. P. 3884.
115. Ralph J., Ede R. M., Robinson N. P., Main L. // J. Wood Chem. and Technol. 1987. V. 7. N 2. P. 133.
116. Landucci L. L., Ralph J. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. N 18. P. 3486.
117. Landucci L. L. // TAPPI J. 1980. V. 63. N 7. P. 95.
118. Ralph J., Landucci L. L. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. N 3. P. 372.
119. Poppius K. // Acta Chem. Scand. 1985. V. 39B. N 10. P. 861.
120. Poppius K. // Ibid. 1984. V. 38B. N 7. P. 611.
121. Gierer J., Lindeberg O., Noren I. // Canad. Wood Chem. Sympos. Niagara Falls, 1982. P. 23.
122. Poppius K. Enhanced  $\beta$ -Aryl Ether Cleavage in Lignin Model Compounds Caused by Reduced Species of Anthraquinone Under Alkaline Pulping Conditions: Ph. D. Thesis. Helsinki, 1985.
123. Dimmel D. R., Shepard D. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. N 1. P. 22.
124. Шевченко С. М., Гиндин В. А., Рыболова М. Р. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 10. С. 2231.
125. Landucci L. L. // J. Wood Chem. and Technol. 1981. V. 1. N 1. P. 61.
126. Dimmel D. R., Shepard D. // Ibid. 1981. V. 1. N 2. P. 147.
127. Shevchenko S. M., Zubarev V. E., Rudenko A. P. // Croatica Chem. Acta. 1988. V. 61. N 4. P. 763.
128. Miksche G. E. // Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. Tokyo, 1980. P. 103.
129. Nakatsubo F. // Wood Research. 1981. N 67. P. 59.
130. Шевченко С. М., Кузнецов М. А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 4. С. 688.
131. Taylor L. D., Grasshof J. M., Pluhar M. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 6. P. 1197.
132. Dimmel D. R., Shepard D., Perry L. F. et al. // J. Wood Chem. and Technol. 1985. V. 5. N 2. P. 229.
133. Ralph J., Landucci L. L., Young R. A. // Canad. Wood Chem. Sympos. Niagara Falls, 1982. P. 153.
134. Yoon B.-H., Okada M., Yasuda S., Terashima N. // Mokuzai Gakkaishi. 1979. V. 25. N 4. P. 302.
135. Pavličková L., Koutecký B., Ubík K., Souček M. // Coll. Czechosl. Chem. Communs. 1976. V. 41. N 1. P. 299.
136. Шевченко С. М., Дейнеко И. П., Гиндин В. А., Зарубин М. Я. // Химия древесины. 1984. № 1. С. 66.
137. Girard Ph., Yianni P., Desvergne J.-P. et al. // J. Chem. Res. (S). 1985. N 11. P. 358.
138. Brunow G., Miksche G. E. // J. Appl. Polymer. Sci. Appl. Polymer Sympos. 1976. N 28. P. 1155.
139. Seyler D. K. Delignification Mechanisms in Alkaline Anthraquinone Pulping: Ph. D. Thesis. Raleigh (NC, USA), 1985.
140. Mortimer R. D. // J. Wood Chem. and Technol. 1982. V. 2. N 4. P. 383.
141. Lindeberg O. // Chem. Commununs. Univ. Stockholm. 1979. N 6. P. 1.
142. Hawes D. H. A Mechanistic Interpretation of the Effects of Anthraquinone on Lignin Model Compounds: Ph. D. Thesis. Raleigh (NC, USA), 1985.
143. Физер Л., Физер М. // Пеагенты органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 3. С. 86.
144. Leray G., Thomas W. // Austral. J. Chem. 1977. V. 30. N 10. P. 2323.
145. Pišová M., Pospišek J., Souček M. // Coll. Czechosl. Chem. Communs. 1975. V. 40. N 7. P. 1768.
146. Takiwa A., Hidetoshi I., Osamu S., Kazuhiro M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. N 9. P. 1627.
147. Шевченко С. М., Апушкинский А. Г., Гиндин В. А., Зарубин М. Я. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 111.

148. Pospíšek J., Pišová M., Souček M., Exner O. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1975. V. 40. N 7. P. 2093.  
 149. Velek J., Koutek B., Souček M. // Ibid. 1979. V. 44. N 1. P. 110.  
 150. Miksche G. E. // Lignin Reactions in Alkaline Pulping Process. Lund (Sweden), 1974.  
 151. Schroeter M. C. Hydrolysis of Models Featuring  $\beta$ -Ether Structures of Lignin in Alkali and Sodium Anthraquinone Monosulphonate: Ph. D. Thesis. Raleigh (NC, USA), 1980.  
 152. Hise R. G. Delignification Mechanisms in Kraft-AQ and Soda-AQ Pulping: the Role of Oxidative Hydrolytic Processes in the Cleavage of C-C-bonds: Ph. D. Thesis. Raleigh (NC, USA), 1984.  
 153. Visens J. // Tetrahedron. 1987. V. 43. N 7. P. 1361.  
 154. Marx J. N., Bih Q.-R. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. N 3. P. 336.  
 155. Poss A. J., Belter R. K. // Ibid. 1988. V. 53. N 4. P. 891.  
 156. Poss A. J., Belter R. K. // Tetrahedron. Lett. 1987. V. 28. N 23. P. 2555.  
 157. Thompson D. C., Cha Y. N., Trush M. A. // J. Biol. Chem. 1989. V. 264. N 7. P. 3957.  
 158. Wakselman M. // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. N 7. P. 439.  
 159. Ward R. S. // Chem. Soc. Rev. 1982. V. 11. N 2. P. 75.  
 160. Chapman O. L., Engel M. R., Springer J. P., Clardy J. C. // Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. N 24. P. 6696.  
 161. Schizuri J. // Yuki Gosei Kagaku Kyukaishi. 1984. V. 42. N 10. P. 889.  
 162. Loubinoux B., Maizimbaiana J., Gerardin P. // Tetrahedron. Lett. 1989. V. 30. N 15. P. 1939.  
 163. Decodts G., Wakselman M., Vilkas M. // Tetrahedron. 1970. V. 36. N 13. P. 3313.  
 164. Koutek B., Pavličkova L., Souček M. // Synth. Commun. 1976. V. 6. N 4. P. 305.  
 165. Roper J. M., Everly C. R. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. N 11. P. 2639.  
 166. Inoue T., Inoue S., Sato K. // Chem. Lett. 1989. N 4. P. 653.  
 167. Angle S. R., Turnbull K. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. N 3. P. 1136.  
 168. Angle S. R., Louine M. S., Mattson H. L., Yang W. // Tetrahedron. Lett. 1989. V. 30. N 10. P. 1193.  
 169. Arduini A., Bosi A., Pochini A., Ungaro R. // Tetrahedron. 1985. V. 41. N 15. P. 3095.  
 170. Chauncey M. A., Grunden M. F., Rutherford M. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 8. P. 527.  
 171. Talley J. J. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. N 10. P. 1695.  
 172. Hug R., Hansen H. J., Schmid H. // Helv. Chim. Acta. 1972. B. 55. N 5. S. 1675.  
 173. Mao Y. L., Boeckelheide V. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1980. V. 77. N 1. P. 1732.  
 174. Marino J. P., Das S. L. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. N 19. P. 3671.  
 175. Bolon D. A. // Ibid. 1970. V. 35. N 11. P. 3666.  
 176. Casnati G., Pochini A., Terenghi M. G., Ungaro R. // Ibid. 1983. V. 48. N 21. P. 3783.  
 177. Cavitt S. B., Sarrafzadeh R., Gardner P. D. // Ibid. 1962. V. 27. N 4. P. 1211.  
 178. Heldweg R. F., Hogeween H. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N 19. P. 6040.  
 179. Freudenberg K., Neish A. C. // Constitution and Biosynthesis of Lignin. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1968.  
 180. Shevchenko S. M., Zarubin M. Ya., Kovač B. et al. // TAPPI J. 1989. V. 72. N 5. P. 228.  
 181. Elder T. J., Worley S. D. // Wood Sci. and Technol. 1984. V. 18. N 4. P. 307.  
 182. Martensson O., Karlsson G. // Arkiv Kemi. 1968. V. 31. N 2. P. 5.  
 183. Higuchi T. // Wood Research. 1980. N 66. P. 1.  
 184. Forss K., Fremer K.-E. // J. Appl. Polymer. Sci. Appl. Polymer Sympos. 1983. N 37. P. 531.  
 185. Adler E. // Wood Sci. and Technol. 1977. V. 11. N 3. P. 169.  
 186. Scalbet A., Monties B., Rolando C., Siera-Escudero A. // Holzforschung. 1986. V. 40. N 3. P. 191.  
 187. Glasser W. G., Glasser H. R. // Paperi ja Puu. 1981. V. 63. N 2. P. 71; 77; 82.  
 188. Hemmingson J. A. // Austral. J. Chem. 1979. V. 32. N 1. P. 225.  
 189. Hemmingson J. A., Leary G. J., Miller I. J. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. N 3. P. 92.  
 190. Simionescu C. I., Rozmarin G., Popa V. I. // Holzforschung und Holzverwertung. 1987. V. 39. N 5. P. 112.  
 191. Чудаков М. И. // Химия древесины. 1978. № 2. С. 3.  
 192. Yasuda S. // Kagaku to Seibutsu (Chem. and Biol.). 1980. V. 18. N 1. P. 30.  
 193. Yasuda S., Fujii K., Yoon B.-H., Terashima N. / Mokuzai Gakkaishi. 1979. V. 25. N 6. P. 431.  
 194. Yasuda S., Yoon B.-H., Terashima N. // Ibid. 1979. V. 25. N 12. P. 771.  
 195. Yasuda S., Yoon B.-H., Terashima N. // Ibid. 1980. V. 26. N 6. P. 421.  
 196. Шевченко С. М., Семенов С. Г. // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 2. С. 40.  
 197. Hofmann H.-J., Cimiraglia R., Bonaccorsi R. et al. // Eur. J. Med. Chem. 1989. V. 41. N 7.  
 198. Larsen A. A. // Nature. 1969. V. 224. N 5214. P. 25.

199. Sugumaran M. // Biorg. Chem. 1987. V. 15. N 2. P. 194.  
 200. Sugumaran M. // Sympos. Molec. Cell. Biol., New Ser. (Molec. Entomol). 1987. V. 49. P. 357.  
 201. Sugumaran M. // Archives Insect Biochem. and Physiol. 1988. V. 9. N 2. P. 73.  
 202. Sugumaran M., Saul S. J., Semenski V. // Ibid. 1988. V. 9. N 4. P. 269.  
 203. Ramakrishnan K., Fisher J. // J. Med. Chem. 1986. V. 29. N 7. P. 1215.  
 204. Takahashi O. // Biochem. Pharmacol. 1988. V. 37. N 14. P. 2857.  
 205. Attwood M. R., Brown B. R., Lissetter S. G. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. N 3. P. 177.  
 206. Ivnas L., Lindberg B. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. N 5. P. 1081.  
 207. Hästbacka K. // Soc. Sci. Fennica. Communns. Phys.-Math. 1963. V. 26. N 4. P. 1.  
 208. Larsson S., Lindberg B. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. N 7. P. 1757.  
 209. Miksche G. E. // Ibid. 1973. B. 27. N 4. S. 1355.  
 210. Gierer J., Ljunggren S. // Svensk Papperstidn. 1979. V. 82. N 17. P. 503.  
 211. Obst J. R. // Holzforschung. 1983. V. 37. N 1. P. 23.  
 212. Kondo R., Tsutsumi Y., Imamura H. // Ibid. 1987. V. 41. N 2. P. 83.  
 213. Miksche G. E. // Acta Chem. Scand. 1972. B. 26. N 10. S. 4137.  
 214. Miksche G. E. // Ibid. 1972. B. 26. N 8. S. 3275.  
 215. Gierer J., Ljunggren S. // Svensk Papperstidn. 1979. V. 82. N 3. P. 71.  
 216. Gierer J. // Wood Sci. and Technol. 1980. V. 14. N 4. P. 241.  
 217. Dimmel D. R., Schuller L. F. // J. Wood Chem. and Technol. 1986. V. 6. N 4. P. 535.  
 218. Dimmel D. R., Schuller L. F. // Ibid. 1986. V. 6. N 4. P. 565.  
 219. Veeramani H., Wani G. A. // Chem. Ind. Development. 1977. V. 11. N 12. P. 13.  
 220. Gierer J. // Holzforschung. 1982. V. 36. N 1. P. 43.  
 221. Miksche G. E. // Acta Chem. Scand. 1972. B. 26. N 8. S. 3269.  
 222. Gierer J., Lenic J., Noren I., Szabo-Lin I. // Ibid. 1974. V. 28B. N 7. P. 717.  
 223. Gierer J., Noren I. // Ibid. 1962. B. 16. N 7. S. 1713.  
 224. Lundquist K., Hedlund K. // Ibid. 1967. V. 21. N 7. P. 1750.  
 225. Brunow G., Miksche G. E. // Ibid. 1972. V. 26. N 3. P. 1123.  
 226. Gellerstedt G., Gierer J. // Ibid. 1972. V. 26. N 2. P. 701.  
 227. Gellerstedt G., Gierer J. // Ibid. 1975. V. 29B. N 5. P. 561.  
 228. Gellerstedt G., Gierer J. // Ibid. 1977. V. 31B. N 8. P. 729.  
 229. Mortimer R. D. // J. Wood Sci. and Technol. 1985. V. 5. N 3. P. 347.  
 230. Gierer J., Petterson I. // Canad. J. Chem. 1977. V. 55. N 4. P. 593.  
 231. Gierer J., Lindberg O. // Acta Chem. Scand. 1979. V. 33B. N 8. P. 580.  
 232. Fullerton T. J. // J. Wood Chem. and Technol. 1987. V. 7. N 4. P. 441.  
 233. Imsgard F. Autoxidation in Alkaline Media of Phenolic Compounds Related to Lignin: Ph. D. Thesis. Stockholm, 1976.  
 234. Gierer J., Lindberg O. // Acta Chem. Scand. 1978. V. 32B. N 8. P. 577.  
 235. Gierer J., Imsgard F., Petterson I. // J. Appl. Polymer Sci.: Appl. Polymer Sympos. 1976. N 28. P. 1195.  
 236. Aminoff H., Brunow G., Falck K., Miksche G. E. // Acta. Chem. Scand. 1974. V. 28B. N 3. P. 373.  
 237. Dimmel D. R., Shepard D., Brown T. A. // J. Wood Chem. and Technol. 1981. V. 1. N 2. P. 123.  
 238. Dimmel D. R., Perry L. F. // Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. (Techn. Pap.) Vancouver (Canada), 1985. P. 177.  
 239. Smith D. A., Dimmel D. R. // Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. (Posters). Vancouver (Canada), 1985. P. 39.  
 240. Kondo R., McCarthy J. L. // J. Wood. Chem. and Technol. 1985. V. 5. N 1. P. 37.  
 241. Gierer J., Imsgard F., Noren I. // Acta Chem. Scand. 1977. V. 31B. N 7. P. 561.  
 242. Gierer J., Imsgard F. // Svensk Papperstidn. 1977. V. 80. N 16. P. 510.  
 243. Gierer J. // Holzforschung. 1982. V. 36. N 2. P. 55.  
 244. Dimmel D. R., Schuller L. F. // J. Wood Chem. and Technol. 1986. V. 6. N 3. P. 345.  
 245. Wright L. J., Fullerton T. J. // Ibid. 1984. V. 4. N 1. P. 61.  
 246. Eberson L. Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. Berlin etc: Springer-Verlag. 1987. P. 234.  
 247. Stobur S. V., Mikhailov A. I., Goldanskii V. I. // IV Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. Paris, 1987. V. 2. P. 179.  
 248. Shevchenko S. M., Akim L. G., Apushkinsky A. G., Gindin V. A. // Chem. Papers (Chem. Zvesti, Bratislava). 1991. V. 45. N 1. P. 109.  
 249. Анушкинский А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ленинградская лесотехническая академия, 1987.

Санкт-Петербургская лесотехническая академия

**Quinone methides in wood Chemistry**

*Shevchenko S. M., Apushkinsky A. G.*

Current concept of the stereoelectronic structure of quinnemetides, their reactivity relating the role of intermediates in the lignification and delignification of the wood have been summarized. Particular attention has been paid to the routes of synthesis of the model lignin quinnemetides.

The bibliography includes 249 references.