

Исследование реакционной способности производных оксикоричного спирта – модельных соединений лигнина

© Каримов¹⁺ Олег Хасанович, Колчина² Галина Юрьевна
и Мовсумзаде^{3*} Эльдар Мирсамедович

¹ Кафедра общей химической технологии. Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке. Пр. Октября, 2. г. Стерлитамак, 453118. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (83473) 24-25-12. E-mail: karimov.oleg@gmail.com

² Кафедра химии и химической технологии. Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета. Ленина, 47. г. Стерлитамак, 453103. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (83473) 33-98-50. E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

³ Кафедра общей, аналитической и прикладной химии. Уфимский государственный нефтяной технический университет. ул. Космонавтов, 1. г. Уфа, 450062. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (83472) 42-03-70. E-mail: eldarmm@yahoo.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: лигнин, кумаровый спирт, конифериловый спирт, синаповый спирт, реакционная способность.

Аннотация

В рамках метода гибридного функционала плотности B3LYP и ограниченного метода Хартри-Фока в базисе 6-311(d,p) проведены квантово-химические расчеты модельных соединений лигнина – производных *n*-оксикоричного спирта. Изучены структуры и реакционная способность кумарового, кониферилового и синапового спиртов. Структурные единицы лигнина содержат гидроксильные группы, которые могут лежать в плоскости бензольного кольца, а могут быть развернуты по отношению к этой плоскости до 90°. В случае с метоксигруппами, которые также присутствуют в конифериловом и синаповом спиртах, метильная группа повернута на 90° относительно плоскости кольца, как наиболее выгодная конформация. Причем в данных соединениях имеется π, π -сопряжение ароматического кольца с алифатическим фрагментом молекулы, что сказывается на геометрических характеристиках молекулы. У кумарового и кониферилового спиртов длина связи $C_{ар}-C_{\alpha}$ составляет 1.47 Å. Небольшая деформация валентных углов у кумарового и синапового спиртов соответственно равна 118.94° и 117.72° вместо 120° при sp^2 -гибридизации, что говорит об имеющемся сопряжении. Используя заряд, как дескриптор селективности атаки нуклеофильных и электрофильных частиц, проанализированы количественные характеристики реакционной способности спиртов. Установлено, что электронная структура лигнина определяется преимущественно зарядовым распределением в его структурной фенилпропановой единице. В молекулах всех модельных соединений лигнина центром для нуклеофильной атаки является углерод ароматического кольца с гидроксильной группой, а в молекуле синапового спирта таким центром также является углерод ароматического кольца с метоксигруппой. Во всех трех соединениях на атоме углерода C_{β} появляется центр с повышенной электронной плотностью.