



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*86

Э.И. Гермер

Гермер Эмиль Исаакович родился в 1937 г., окончил в 1962 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, доктор химических наук, директор по новой технике, технологии и науке Северо-Западной лесопромышленной компании. Имеет свыше 160 научных трудов в области химии и технологии варки целлюлозы, в настоящее время занимается технологией, химией и катализом новых и традиционных способов делигнификации древесины.



**ИЗУЧЕНИЕ СУПЕРАКТИВНОГО КАТАЛИЗА
КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ
КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ
1,10-ФЕНАНТРОЛИНАТА МЕДИ (II).
3. ПУТИ РЕАЛИЗАЦИИ КАТАЛИЗА И ЕГО МЕХАНИЗМ**

Установлено, что суперактивный катализ окислительных процессов делигнификации может быть реализован за счет усиления активности металлов переменной валентности в составе комплекса, образования дополнительного количества лабильных активных центров в макромолекуле лигнина, а также транспорта электронов как внутри полисопряженной системы макромолекулы лигнина, так и, возможно, через токопроводящую среду, в качестве которой может выступать щелок, используемый для делигнификации. Предложена 5-ступенчатая реакционная схема, по которой реализуется суперактивный катализ окислительной (кислородной) делигнификации лигноцеллюлозного сырья.

Ключевые слова: окислительная делигнификация, катализ, комплексы, механизм катализа.

*Пути реализации катализа делигнификации комплексами металлов
переменной валентности (МПВ)*

Открытию 1,10-фенантролината меди (II) (ФМ) в качестве суперактивного катализатора кислородно-щелочной (КЩ) делигнификации древесины и вообще лигноцеллюлозного сырья с высоким содержанием лигнина [5–7] предшествовала работа по изучению каталитического действия при этом способе делигнификации собственно 1,10-фенантролина, ускоряющего процесс в 1,5...3,0 раза в зависимости от условий и количества добавки [5, 20 и др.]. Именно при выяснении причин каталитического действия 1,10-фенантролина было установлено, что оно обусловлено его координаци-

ей со следовыми количествами меди (2...5 мг/кг), присутствующими в древесине в очень прочной связи преимущественно с лигнином. Столь низкое содержание меди (в сочетании с очень большой трудностью ее удаления из древесины, что препятствовало выполнению экспериментов по выяснению роли меди в ускорении КЩ делигнификации 1,10-фенантролином) затрудняло понимание того, что даже таких количеств активного металла в составе лигноцеллюлозного матрикса может быть достаточно для реализации его заметного каталитического действия. Однако с позиций химии катализа металлами переменной валентности (МПВ) и их комплексами (но не химии делигнификации) в этом ничего сверхестественного нет. Известно, что металлоферменты, моделями которых являются некоторые комплексы МПВ, превосходят активность соответствующих простых ионов в $10^4 - 10^7$ раз [17], а некоторые редокс-превращения могут заметно катализироваться катионами меди или железа уже при их концентрации в растворе всего $10^{-6} \dots 10^{-7}$ М [11 и др.]. В нашем случае содержание меди в количестве 2...5 мг/кг абс. сухой древесины даже при относительно высоком гидромодуле КЩ варки, равном 20, в пересчете на концентрацию меди в щелоче составляет (1,5...4,0) 10^{-6} М, т.е. входит в указанный интервал. Если при этом учесть, что катализ варочных процессов реагентами, растворенными в щелоче (как и сами эти процессы), согласно известной классификации Эммануэля и Кнорре, является *гетерофазным гомогенным*, когда, несмотря на наличие двух или трех фаз, участвующих в процессе, макромолекула протолигнина полностью окружена раствором, пропитавшим древесную матрицу, в котором исходно равномерно распределены молекулы (ионы) как варочных реагентов, так и катализатора, то становится ясно, что сделанное сопоставление вполне корректно.

Из изложенного выше следует, что механизмы каталитического действия собственно 1,10-фенантролина (phen) и ФМ во многом идентичны, различаясь лишь тем, что в первом случае имеет место координация иона меди, уже координированного с протолигнином в составе древесины, еще и с более активным лигандом – 1,10-фенантролином (благодаря высокому координационному числу меди), а во втором случае уже готовый комплекс – 1,10-фенантролинат меди (II) – координируется своим центральным ионом еще и с макромолекулой лигнина. В обоих случаях образуется комплексный аддукт принципиально одинаковой формулы $[Lign \dots M^n \dots L_m]$, рассматривавшийся в работе [7].

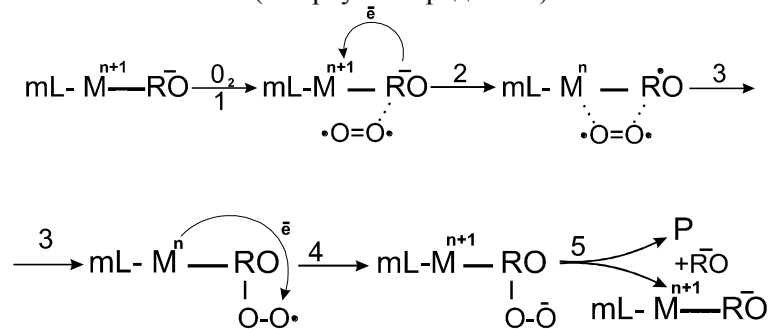
Количество активных центров, возникающих в лигнине в местах образования таких аддуктов, будет относительно невелико даже при катализе ФМ. В реальной КЩ варке для достижения высокого ускорения делигнификации в сочетании с сохранением ее селективности содержание Cu (II) в составе ФМ обычно находится в интервале всего 0,03...0,07 % от массы абс. сухой древесины при $\beta = [phen]/[Cu] = 3,5 \dots 6,0$. При катализе же только 1,10-фенантролином количество таких центров должно быть еще на пару порядков ниже в связи с отмечавшимся крайне незначительным содержанием меди в протолигнине древесины. В последнем случае необходимо еще

учесть и значительную прочность связи между медью, содержащейся в древесине изначально, и протолигнином. Это еще более затрудняет в данном случае предположение о значимой миграции в макромолекуле лигнина реакционных центров, в которых реализуется катализ редокс-превращений, усиливающих фрагментацию лигнина в процессе делигнификации древесины (подробнее см. ниже). Тем не менее, даже при катализе только 1,10-фенантролином ускорение КЩ делигнификации, как уже отмечалось, вполне значимо и составляет 1,5–3,0 раза.

Таким образом, можно утверждать, что значительную роль в катализе делигнификации комплексами МПВ играет не только возникновение дополнительных активных реакционных центров, но и транспорт электронов. Действительно, более подробное рассмотрение этого вопроса показывает, что активный катализ вполне возможен и при ограниченном числе дополнительных реакционных центров, если учесть, что в макромолекуле лигнина передача электронов, продуцируемых с участием центрального иона комплекса, способна реализовываться не только в пределах той фенилпропановой единицы (ФПЕ), с которой связана медь. При этом следует учесть, что макромолекула лигнина (или значительные ее участки) представляет собой полисопряженную систему. Это обуславливает делокализацию валентных электронов и возможность их переноса по цепи сопряжения к различным участкам макромолекулы лигнина [1]. Более того, перенос электрона на значительные расстояния возможен не только по цепи сопряжения полимера или его сопряженного участка, но и непосредственно через токопроводящую среду [16], каковой, безусловно, является варочный щелок. В несколько иных терминах лигнин вполне можно считать также и “...биологической электронно-транспортной системой... Перенос же электрона на большие расстояния – наиболее типичное свойство таких систем” [9].

Механизм катализа комплексами [3, 4, 18, 19, 21, 23]

Ниже, на схеме 1, представлен механизм катализа активными комплексами МПВ, базирующийся на результатах наших исследований каталитической КЩ делигнификации и работ других исследователей по окислению кислородом ряда фенольных и алифатических соединений, катализированных комплексами МПВ (в первую очередь ФМ):



Здесь L – лиганд; M^{n+1} и M^n – центральный ион (катион) комплекса в высшей и низшей степени окисления;

$R\bar{O}$ – ионизированная в щелочной среде фенольная структура макромолекулы лигнина с делокализованным отрицательным зарядом;

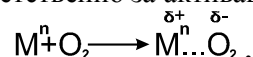
P – окисленные продукты фрагментации пероксидного интермедиата $RO - OO^-$, элиминируемые в щелок.

Рассмотрим отдельные стадии механизма, представленного на схеме 1.

Ступень 1. Сразу после начала варки происходит контакт кислорода с комплексным аддуктом $mL...M^{n+1}...R\bar{O}$. При этом молекулярный кислород, как электрофил, имеет большое сродство к ионизированной форме субстрата ($R\bar{O}$). Причем, вероятно, на степень реализации этого сродства оказывает заметное влияние наличие фенолят-аниона одновременно в виде четырех известных мезомерных форм. Последнее позволяет рассматривать его как карбанион с частичной локализацией отрицательного заряда на С-атомах ароматического ядра, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях к фенольной группе (OH_ϕ). Карбанионы среди прочих анионных форм субстратов считаются наиболее активными в реакциях присоединения, в том числе и кислорода [12]. Предполагается, что они играют важную роль в процессах ферментативного окисления, катализируемого диоксигеназами, моделью которых при катализе окисления кислородом ряда соединений считается и ФМ [13]. Кроме того, существенному повышению реакционной способности анионов по отношению к кислороду способствует их координация на активных центрах ферментов, которым в разбираемом нами случае соответствует комплекс МПВ, в частности, связь анионной формы субстрата с центральным ионом комплекса. Не следует думать, что под влиянием кислорода в сфере центрального иона комплекса активируется только субстрат. Эта активация взаимна. Она приводит к тому, что координированный молекулярный кислород становится одним из наиболее сильных окислителей в жидкофазных реакциях [13].

Ступень 2. Значительное сродство к центральному иону активных комплексов МПВ испытывает и кислород. Это сродство обусловлено редокс-лигандными свойствами молекулярного кислорода, не обладающего неподеленными парами электронов для образования обычной (σ -донорной) координационной связи [9]. Вследствие этого, образование металл-кислородной связи донорно-акцепторного характера осуществляется при частичном переносе одного электрона от иона металла в восстановленной форме на разрыхляющую орбиталь молекулы кислорода, так как в восстановленной форме ионы переходных металлов зачастую имеют потенциально вакантные места для связывания редокс-лиганда. Поэтому образование обсуждаемой связи правильней отнести к *ступени 2*, причем к моменту, следующему за восстановлением центрального иона. При этом между центральным ионом и молекулой кислорода образуется промежуточный комплекс с переносом заряда (особенно характерный для меди, железа, кобаль-

та). Именно это взаимодействие, как предполагают Н.М. Эмануэль с сотрудниками, в основном ответственно за активацию кислорода по схеме 2:



Степень переноса заряда в этом интермедиате в значительной степени определяет активность катализатора при образовании свободного радикала на следующей стадии. В результате упомянутого частичного переноса заряда в активном промежуточном комплексе, образуемом на *ступени 2*, создаются условия для облегчения энергетически невыгодной первой стадии восстановления координированной молекулы кислорода (*ступень 3*) и обеспечивается ее необходимая ориентация относительно субстрата в этом комплексном аддукте.

Таким образом, благодаря сродству молекулярного кислорода как к субстрату, так и к центральному иону комплекса, которые, в свою очередь, связаны друг с другом координационными связями, в нашем случае (как и при окислении кислородом ряда алифатических и ароматических соединений, катализируемых комплексами МПВ) образуется трехкомпонентный комплексный аддукт $[mLM^{n+1}-R^{\cdot}O \dots O_2]$, в составе которого реализуется взаимная активация как субстрата, так и кислорода.

Говоря о восстановлении центрального иона как о важнейшем элементе данной стадии механизма по схеме 1, следует упомянуть о наших опытах по катализу КЩ делигнификации 1,10-фенантролином меди (I) (ФМ(I)) – $Cu^+(phen)_m$ (табл. 1).

Как видно из табл. 1, активность комплексов Cu(I) и Cu(II) при одном и том же лиганде одинакова. Не исключено, что в случае с ФМ(I) это обусловлено тем, что окисление идет также по схеме 1, но начальной стадией в этом случае является *ступень 3*. Феноксид-радикалы (RO), необходимые для образования промежуточного продукта *ступени 2*, в этом случае могут продуцироваться в щелочной среде по тому же механизму, что и при некаталитической КЩ варке. Однако известно, что Cu(I) очень легко окисляется

Таблица 1

Сравнительный катализ 1,10-фенантролинами меди(I) и меди(II) делигнификации при КЩ варке [21]

Показатель	Значение показателя при варке			
	без добавки	с добавкой		
		phen	$Cu^{2+}(phen)_m$	$Cu^+(phen)_m$
Число Каппа	57,8	46,6	21,2	22,3
Выход, % от массы абс. сухой древесины	68,4	65,8	58,9	55,0

Примечание. $[Cu(I)] = [Cu(II)] = 1,57 \cdot 10^{-5} M$ (0,003 % от массы абс. сухой древесины); Cu(I) в виде Cu(CSN); продолжительность варок – 25 мин; остальные условия: опилки размером 0,2...0,3 мм; 7,5 г/л NaOH; гидромодуль 30; $t = 150 \text{ } ^\circ C$; $p_{O_2} = 2,94 \text{ МПа}$.

в Cu(II) кислородом с образованием весьма активного супероксид-аниона O₂, легко акцептируемого лигнином. Поэтому более вероятно, что при катализе ФМ(I) еще на самой ранней стадии Cu(I) в составе комплекса окисляется до Cu(II), чем и объясняется одинаковая активность сравниваемых комплексов.

Реализация *ступени 2* обсуждаемого механизма требует способности центрального иона достаточно быстро и обратимо менять свою степень окисления.

Используя для катализа ФМ, мы убедились в возможности достаточно интенсивной и глубокой кислородной делигнификации древесины даже при pH 4,8...6,8, неизменном в течение всего процесса (табл. 2). Некаталитическая же КЩ делигнификация при той же температуре варки (150...160 °С) весьма значительно замедляется уже при pH < 7,5, а при pH 7,0 вообще не может быть доведена до большой глубины, что связано с недостаточной степенью ионизации OH_ф. (Способность реализации КЩ варки при пониженном pH, выраженная менее резко, чем при варке с ФМ, отмечалась и при добавке одного 1,10-фенантролина [25], действующего по такому же механизму, но через координацию с медью, содержащейся в древесине).

Таблица 2

Кислородные варки осиновой стружки в водной среде при различной продолжительности процесса и pH [4]

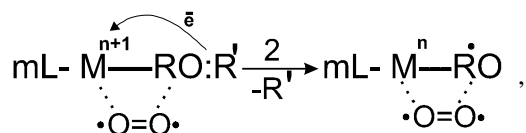
Показатель	Значение показателя при варке						
	без катализатора	с катализатором					
		Медь (II)		1,10-фенантролин		1,10-фенантролинат Cu(II)	
		1	2	1	2	1	2
Продолжительность варки при 150 °С, мин	70	70	200	70	200	70	200
Число Каппа	–	89,5	–	58,6	–	12,1	–
Выход, % от массы абс. сухой древесины	–	79,3	–	72,3	–	59,6	–
Число Каппа	99,4	–	–	83,7	12,4	56,5	9,7
Выход, % от массы абс. сухой древесины	86,1	–	–	81,4	52,3	71,5	45,0
Число Каппа	97,3	–	55,8	82,6	–	74,8	14,3
Выход, % от массы абс. сухой древесины	83,1	–	63,2	79,4	–	76,9	56,1

Примечание. pH 5,8 и 6,8 – буферная система бора–фосфат, pH 4,8 – бора–янтарная кислота; гидромодуль 100; [Cu(II)] = 6,3·10⁻⁶ М (0,004 % от массы абс. сухой древесины); [phen] = 1,11·10⁻³ М; соли в расчете на NaOH – 10 г/л; pO₂ = 1,96 МПа.

Это позволяет предположить, что ослабление Н-О связи в фенольных группах лигнина вследствие активации последнего в составе упомянутого выше тройного комплекса столь значительно, что окислительное расщепление OH_ϕ может быть реализовано посредством депротонирования при высокой температуре варки даже без ионизирующего воздействия щелочи. Сказанное выше хорошо согласуется с мнением ряда исследователей о важной роли депротонирования даже при полном отсутствии органических оснований при окислительном дегидрировании, в частности, комплексами меди с 1,10-фенантролином и α, α' -дипиридилем.

Вследствие значительного депротонирующего или дегидрирующего влияния обсуждаемых активных комплексов МПВ нельзя исключить возможность расщепления с их участием также и простой эфирной связи в алкилированных фенольных группах макромолекул лигнина, поскольку энергия этих двух типов связи относительно близка: 305...340 кДж/моль для О-Н связи в пространственно-затрудненных фенолах и 340...357 кДж/моль для С-О связи в простых эфирах. Как отмечалось выше, некоторые комплексы МПВ, в частности ФМ, считаются моделями оксигеназ. Последние же способны (например при ферментативном окислении алканов) расщеплять даже С-Н связи, энергия которых в алканах составляет около 418 кДж/моль, что значительно выше энергии диссоциации простой эфирной связи.

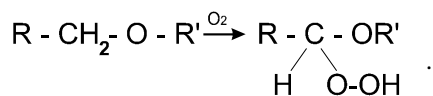
С учетом выше изложенного, *ступень 2* схемы 1 можно представить как схему 3:



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

Таким образом, при реализации *ступени 2* по схеме 3 появляется новый канал образования феноксильных радикалов, через которые, главным образом, осуществляется процесс фрагментации лигнина при кислородной варке. Вероятнее всего, что превращения по схеме 3 начинают доминировать при кислородной делигнификации лишь в нейтральной или слабо кислой среде, когда ионизация OH_ϕ весьма ограничена даже при высокой температуре варки.

С учетом выше изложенного, стабильность простых арил-арильных или арил-алкильных эфирных связей при каталитической КЩ варке все равно проблематична, поскольку известна реакция оксигенирования простых эфиров по схеме 4:

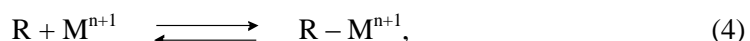
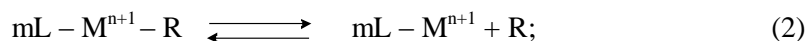
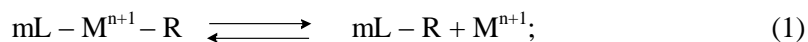


Эта реакция идет в обычных условиях медленно, но, вероятно, заметно ускоряется в результате активации как субстрата, так и кислорода под действием активного комплекса МПВ в составе упоминавшегося трехкомпонентного аддукта $[mL - M^{n+1} - ROR' \dots O_2]$. Продукт же, получаемый по схеме 4, подобен пероксидным интермедиатам, через которые реализуется фрагментация лигнина при КЩ делигнификации.

Ступень 3 схемы 1 иллюстрирует рекомбинацию координированного молекулярного кислорода (бирадикала) со свободным электроном С-атома одной из мезомерных форм фенокси-радикала. В результате происходит диоксигенирование лигнина.

На *ступени 4* реализуется одноэлектронное восстановление свободно-радикального пероксидного интермедиата до относительно стабильной структуры анионного типа. При этом донор – центральный ион комплекса – возвращается в исходную (высшую) степень окисления. Образование и восстановление свободно-радикальных интермедиатов в схеме 1 происходит без выхода свободных радикалов в объем.

Ступень 5 иллюстрирует фрагментацию диоксигенированной структуры лигнина, координированной с комплексом МПВ. Эта фрагментация может идти непосредственно через пероксид-анионные структуры, а чаще – через их превращение в диоксетановые и эпокисные интермедиаты. Со *ступенью 5* и рассматриваемым механизмом катализа в целом связан вопрос о преобладании в процессе реальной каталитической варки тех или иных направлений в принципе обратимых параллельных реакций по схеме 5:



где R – структуры лигнина древесного остатка или щелока, способные координироваться с комплексом $mL - M^{n+1}$ или (и) с соответствующим свободным катионом.

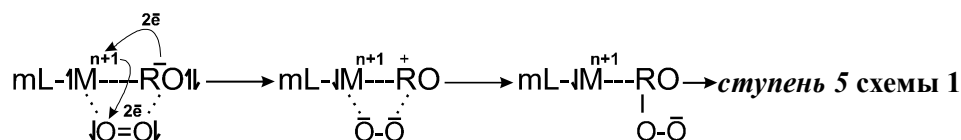
Как следует из схемы 5, представленные реакции предполагают различные варианты разрушения и образования вновь комплексов $mL - M^{n+1} - R$. Однако, вероятнее всего, степень реализации этих параллельных реакций неодинакова и их роль в катализе комплексами МПВ неравноценна. Легче всего допустить возможность реализации прямых и обратных реакций по схемам (1) и (3), поскольку с увеличением показателя $\beta = [\text{phen}] / [\text{Cu}^{2+}]$ при $[\text{Cu}^{2+}] = \text{const}$ активность добавки ФМ при варке возрастала (до определенного предела). Ясна и поэтому не нуждается в комментариях схема 4.

Элементарные расчеты показывают, что на 1 г-атом меди, добавленной в состав ФМ, приходится около 150–250 ФПЕ протолигнина. Поэтому

аномально высокая активность катализа, которую демонстрирует ФМ, позволяет предположить наличие реакции (2) с последующей реализацией реакции, обратной ей, но в новом месте локализации комплекса на макромолекуле лигнина древесного остатка. Однако, по-видимому, реакция (2) не получает при варке значительного развития, так как результаты нашей работы показали, что основное количество катализатора прочно удерживается на волокнах в течение всего процесса их делигнификации вплоть до перехода фрагментов лигнина, с которыми и связан катализатор, из твердой фазы в щелок [7]. Высокая прочность связи лигнина с ФМ, сочетающаяся в то же время с необычно высокой активностью последнего, вероятно, возможна только в том случае, если передача электронов между лигнином и центральным ионом комплекса осуществляется не только в пределах той ФПЕ, с которой координирован комплекс, но и по системе сопряженных связей макромолекулы лигнина, но и даже, что оказывается возможно, непосредственно через щелок. Более подробно этот вопрос обсуждался выше при рассмотрении каталитического действия добавки 1,10-фенантролина.

Достаточно важен вопрос о лимитирующей стадии кислородной делигнификации при его катализе комплексами МПВ. Учитывая биомиметический характер этого катализа, можно предположить, что по аналогии с окислением кислородом ряда ароматических субстратов в полной микросомальной системе [10] лимитирующей стадией рассматриваемого каталитического процесса, вероятнее всего, является одноэлектронное восстановление пероксид-радикала в перокси-анион в составе трехкомпонентного комплекса (*ступень 4* схемы 1). Известное же весьма активное каталитическое влияние обсуждаемых комплексов на разложение арилгидропероксидов и пероксидов вряд ли лимитирует каталитическую КЩ делигнификацию, поскольку, например, энергия O-O связи в этих соединениях (125...145 кДж/моль) значительно уступает энергии O-H и O-R связи (см. выше) соответственно в свободных и алкилированных фенольных группах.

Необходимо рассмотреть и оценить вероятность реализации еще одного, в принципе возможного, механизма катализа комплексами МПВ, который имеет ряд общих черт с представленным выше механизмом по схеме 1 и кинетически неотличим от него, но реализуется посредством одновременного двухэлектронного переноса: внутри упоминавшегося трехкомпонентного комплекса происходит одновременная передача двух электронов от координированного карбаниона R⁻O на молекулу кислорода через центральный ион комплекса по схеме 6:

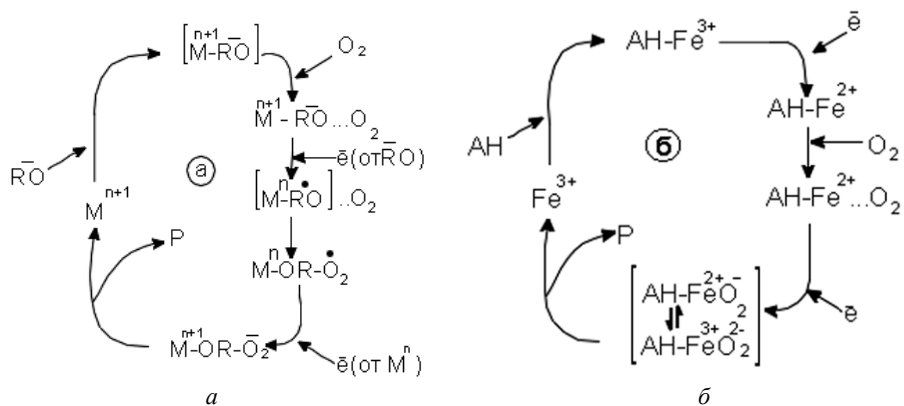


При этом в качестве интермедиата образуется карбоний-катион. Возможность образования подобных частиц в составе макромолекулы лигнина постулируется при некоторых его окислительных превращениях [22]. С точки зрения термодинамики двухэлектронное восстановление кислорода значительно выгоднее двух последовательных одноэлектронных переносов. Однако, как правило, такое восстановление кислорода не реализуется из-за запрета по спину (принцип Паули). В тоже время, по всей видимости, при катализе комплексами МПВ такие многоэлектронные реакции с участием кислорода возможны, так как запрет по спину снимается благодаря изменению валентного состояния центрального иона, в то время как суммарный спин системы не меняется (схема 6). При этом в качестве продукта получается пероксид такого же типа, как и в схеме 1 (*ступень 4*).

Для нашей системы, по-видимому, более вероятен механизм с одноэлектронными переходами по схеме 1, поскольку механизм по схеме 6 предполагается лишь для апротонных сред, способствующих значительному увеличению донорной способности анионов. Следует также учесть, что в случае использования, например ФМ, одновременный перенос двух электронов по схеме 6 вероятнее при Cu(I), а не Cu(II) в качестве центрального иона (наш случай), поскольку донорная активность последней ниже. Кроме того, при повышенных температурах и одноэлектронное восстановление кислорода способно происходить с большими скоростями. Однако следует иметь в виду, что Cu(I) образуется в составе комплексного интермедиата и в обсуждаемом нами механизме с одноэлектронными переходами (схема 1, *ступени 2 и 3*). Кроме того, предполагается, что при окислении кислородом некоторых протонных органических соединений (например метанола) с участием комплексов МПВ (в частности α, α' -dipr Cu(I)) в нейтральной среде (у нас слабо щелочная) окисление происходит по смешанному одно- и двухэлектронному механизму [8]. Поэтому и в нашем случае нельзя исключать возможность реализации такого смешанного механизма.

Весьма важен вопрос, связанный с биомиметическим характером обсуждаемого катализа комплексами кислородной делигнификации. Модельность его механизма механизму действия ферментных систем позволяет лучше понять причину необычно высокой для катализаторов делигнификации активности, проявляемой, в частности, ФМ. Это также делает возможным дальнейшее ее повышение путем достижения еще большего подобия действию ферментов при подборе центральных ионов, соединений-лигандов, а также при модификации последних введением заместителей. Выше уже отмечалось сходство некоторых характеристик и отдельных элементов механизма действия у обсуждаемых комплексных катализаторов и у таких ферментов, как оксигеназы, оксидазы и другие оксидоредуктазы. Каталитическое действие активных комплексов МПВ, в том числе и ФМ, при окислении молекулярным кислородом многих классов органических соединений рядом исследователей однозначно рассматривается как биомиметическое [10, 13–15 и др.]. Есть основание для использования подобной аналогии применительно к действию катализаторов этого типа в процессе КЩ

делигнификации. В этой связи сравним на схеме 7 механизм катализа КЩ делигнификации активными комплексами металлов переменной валентности (*a*) с механизмом действия ферментной системы микросом печени (*б*) – одной из наиболее известных в биохимии ферментных систем класса оксидоредуктаз [18]:



Здесь обозначено АН – субстрат; M^n и M^{n+1} – комплекс МПВ в нижней и высшей степени окисления центрального иона; Р – продукты (остальные обозначения приведены на схеме 1).

Как видно из сопоставления механизмов *a* и *б* схемы 7, они почти подобны. Различие заключается лишь в том, что в механизме (*a*) два одно-электронных перехода осуществляются внутримолекулярно, а в механизме (*б*) при окислении субстрата в составе фермент-субстратного комплекса АН–Fe(III) оба электрона поступают из трехкомпонентной системы, состоящей из цитохрома Р-450, фосфолипидов и редуктазы [10]. Есть еще одно принципиальное отличие: в механизме *a* молекулярный кислород присоединяется к анионной форме субстрата (к которой он имеет высокое сродство даже безотносительно влияния активного комплекса МПВ) не после, как в механизме *б*, а до восстановления центрального иона комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькова, Л.П. К характеристике системы полисопряженных связей, образующихся при термообработке лигнина [Текст] / Л.П. Белькова, Т.Н. Скрипченко, Г.Э. Домбург // Химия древесины. – 1984. – № 2. – С. 39–41.
2. Гермер, Э.И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние рН варочного процесса на кинетику делигнификации [Текст] / Э.И. Гермер // Химия древесины. – 1992. – № 4. – С. 46–55.
3. Гермер, Э.И. Кинетика делигнификации при кислородно-щелочной варке с наиболее эффективными катализаторами [Текст] / Э.И. Гермер, А.А. Сиротенко // 2-я Междунар. науч.-техн. конф. "Pap-For' 93": информ. сообщения. – СПб., 1993. – С. 12–13, 69–70 (in Engl.).

4. Гермер, Э.И. Кислородная делигнификация древесины с добавкой супер-катализатора при необычно низких значения рН [Текст] / Э.И. Гермер // 4-я Междунар. науч.-техн. конф. "Pap-Forg' 96": информ. сообщения. – СПб., 1996. – С. 14 – 15, 60 – 61 (in Engl.).

5. Гермер, Э.И. Химизм и катализ кислородно-щелочной делигнификации древесины [Текст]: дис...д-ра хим. наук / Гермер Эмиль Исаакович – С.-Петербург, 1999. – 130 с.

6. Гермер, Э.И. Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 1. Подход к изучению проблемы. Эффективность действия 1,10-фенантролината меди (II) // Лесн. журн. – 2006. – № 3. – С. 70 – 82. – (Изв. высш. учеб. заведений).

7. Гермер, Э.И. Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 2. Основные факторы, характеризующие комплексное соединение и его способность быть катализатором редокс-процессов // Лесн. журн. – 2006. – № 3. – С. 82 – 89. – (Изв. высш. учеб. заведений).

8. Горбунова, Н.В. Одно-, двухэлектронные реакции ионов меди в процессах окисления: автореф. дис...канд. хим. наук [Текст] / Горбунова Н.В. – М., 1976. – 25 с.

9. Козлова, Н.В. Активация кислорода металлоферментами и их моделями [Текст] / Н.В. Козлова, Ю.Н. Скурлатов // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 2. – С. 234–249.

10. Метелица, Д.И. Активация кислорода ферментными системами [Текст] / Д.И. Метелица. – М.: Наука, 1982. – 256 с.

11. Рогинский, В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность [Текст] / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.

12. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии [Текст] / П. Сайкс; пер. англ. – М.: Химия, 1977. – 319 с.

13. Скибида, И.П. Каталитические системы на основе Cu^{I} и Cu^{II} как модели оксидаз и оксигеназ в реакциях окисления молекулярным кислородом [Текст] / И.П. Скибида, А.М. Сахаров // Российский химический журнал. – 1995. – Т. 39, № 1. – С. 14–31.

14. Скурлатов, Ю.И. Элементарные механизмы активации кислорода [Текст]: автореф. дис... докт. хим. наук. / Скурлатов Ю.И. – М., 1981. – 48 с.

15. Сычев, А.Я. Каталитические реакции и охрана окружающей среды [Текст] / А.Я. Сычев [и др.]. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 272 с.

16. Чупка, Э.И. Автокаталитические процессы при окислении лигнина в щелочных средах [Текст] / Э.И. Чупка [и др.] // Химия природных соединений. – 1988. – № 3. – С. 426–433.

17. Яцимирский, К.Б. Биологические аспекты координационной химии [Текст] / К.Б. Яцимирский [и др.]. – К.: Наук. думка, 1979. – 266 с.

18. Germer, E.I. Chemistry and Mechanism of catalysis of Oxygen-Alkaline Delignification by Some Complex Compounds [Text] / E.I. Germer // 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: Poster Presentation. – Aveiro, Portugal, 1998. – P. 33 – 38.

19. Germer, E.I. Effective catalysis of oxygen-alkaline wood delignification by the transition metals complexes [Text] / E.I. Germer // Intern. Conference "Cellucon' 98".

Pulp for Papermaking-Fibre and Surface Properties: book of abstracts. – Turkey, Finland, 1998. – P. 15.

20. *Germer, E.I.* Oxygen-alkaline delignification catalysis [Text] / E.I. Germer // Ligno-cellulosics – Science, Technology, Development and Use. – Ed.: J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams; Ellis Hoorwood Ltd., 1992. – P. 227 – 237.

21. *Germer, E.I.* The catalytic oxygen pulping [Text] / E.I. Germer // Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: proceedings. – Stresa, Italy, 1996. – Part 2, topic B. – P. 412 – 416.

22. *Gierer, J.* The chemistry of TCF bleaching [Text] / J. Gierer // 8-th Intern. Symp. of Wood and Pulping Chemistry. – Helsinki, Finland, 1995. – Vol. I. – P.285 – 291.

23. *Germer, E.I.* The essence of catalysis by transition metal complexes of the oxygen-alkali wood delignification [Text] / E.I. Germer // 9th Intern. Symp. on Homogeneous Catalysis: abstracts. – Jerusalem, Israel, 1994. – P. 228 – 229.

СПб. ООО «Экология и бизнес»
Поступила 24.01.05

E.I. Germer

**Study of Superactive Catalysis of Acid-Alkaline Delignification of Wood by Complexes of Variable Valency Metals by Using 1,10-Phenanthroline Copper (II) as a Model.
3. Ways of Catalysis Realization and its Mechanism**

It is established that superactive catalysis of delignification oxidation processes could be realized thanks to activity intensification of variable valency metals, formation of additional number of labile active centers in lignin macromolecule, as well as transportation of electrons both inside polyconjugate system of lignin macromolecule and, possibly, through conductivity medium, alkaline solution being used for delignification. Five-stage reaction scheme is proposed according to which superactive catalysis of oxidative (oxygen) delignification of lignocellulose raw material is realized.
