

УДК 630*86

Э.И. Гермер

**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**

На примере 1,10-фенантролината меди (II) рассмотрены основные факторы, характеризующие комплексное соединение и его способность катализировать редокс-процессы (состав и стабильность комплекса, его растворимость, редокс-потенциал, способность к связи с лигнином и полисахаридами, строение комплексных аддуктов) для формирования научно-обоснованного подхода при подборе суперактивных катализаторов окислительной делигнификации лигноцеллюлозных материалов.

Ключевые слова: 1,10-фенантролинат меди (II), свойства комплекса, катализ, кислородно-щелочная делигнификация.

Важнейшей целью изучения действия 1,10-фенантролината меди (II) (ФМ) в качестве катализатора кислородно-щелочной (КЩ) делигнификации древесины и другого лигносодержащего сырья является получение данных для научно-обоснованного подбора комплексных соединений, которые можно было бы использовать как особо активные катализаторы окислительных процессов делигнификации, обладающие достаточно высокой селективностью действия. Именно потому, что ФМ проявил себя как самый активный из всех известных катализаторов при положительном влиянии его на селективность КЩ делигнификации в границах концентраций, приемлемых при реализации этого процесса, и было решено использовать его в качестве модели для изучения суперактивного катализа окислительных способов делигнификации [1, 3].

Важнейшей составляющей при формировании научно-обоснованного подхода к подбору катализаторов является изучение свойств наиболее эффективных представителей таких катализаторов, а также механизма их действия, причем, именно, в указанном выше порядке.

На примере действия ФМ при КЩ варке рассмотрим основные факторы, от которых зависит эффективность действия катализатора окислительных способов делигнификации с участием в качестве субстрата неупорядоченного полимера, каковым в нашем случае является лигнин в составе древесной матрицы, а в качестве катализатора – ФМ, представляющий собой в общем виде комплекс с металлом переменной валентности (МПВ) как центральным ионом и соединением-лигандом с двумя атомами металлоида,

осуществляющими хелатирующее действие по отношению к центральному иону комплекса.

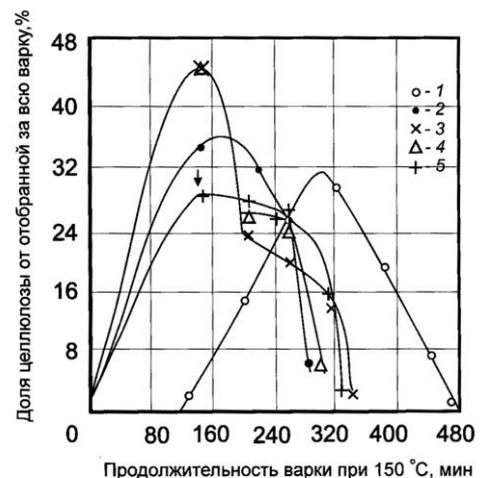
Состав комплекса. Медь(II) и 1,10-фенантролин образуют в водной среде одноклеточные моно-, бис- и трис-комплексы. Состав ФМ зависит, в основном, от pH среды и молярного отношения $\beta = [\text{phen}]/[\text{Cu(II)}]$. В условиях КЩ варки β может находиться в интервале 2,0 ... 14,0 при обычно используемой величине 3,5 ... 6,0 [3]. При таких значениях β добавление ФМ в исходный варочный раствор Na_2CO_3 с pH ~ 10,7 и ниже (в основной период варки древесины pH обычно находится в диапазоне 7,5...8,5) позволяет ожидать присутствие ФМ в наиболее активной форме, соответствующей составу $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ [5]. Расход Cu(II) в составе ФМ обычно колеблется в интервале 0,03 ... 0,07 % от массы взятого на варку лигноцеллюлозного (ЛЦ) сырья.

Стабильность комплекса. Общий рК = 20,38, свойственный ФМ, свидетельствует о высокой его стабильности. Наши исследования показали, что она сохраняется в процессе КЩ варки даже при температуре 150 °С. На рис. 1 представлены кинетические кривые КЩ варок нормальной сосновой щепы, выполненных в лабораторной пульсационной варочной установке периодического действия.

Наиболее интенсивной делигнификации в этом аппарате подвергается наружный слой щепы. В результате трения щепок друг о друга сваренные волокна отделяются и выводятся из автоклава, а реакционная поверхность обновляется и т.д. По мере развития варки уменьшается реакционная поверхность щепок и площадь трения между ними. Это снижает количество отделяемых сваренных волокон, что обуславливает необычную для варки параболическую форму кинетической кривой. Как видно из рис. 1, скорость каталитических варок в определенной степени зависит от концентрации ФМ

6*

Рис. 1. Кинетические кривые КЩ варок сосновой щепы в пульсационном автоклаве [2]: 1 – контрольная (без ФМ); 2 – 0,32 г/л ФМ; 3 – 0,64; 4 – 0,71 г/л ФМ (2 – 4 – при предварительной пропитке щепы); 5 – 50 % общей добавки ФМ введено в автоклав по достижении температуры 150 °С, остальное через 135 мин варки при 150 °С (стрелка над кривой) ([phen] = $9,26 \cdot 10^{-4}$ М, [Cu(II)] = $2,62 \cdot 10^{-4}$ М, что соответствует 0,50/0,05 % от массы абс. сухой древесины; pH варки $7,5 \pm 0,3$; $P = 1,94$ МПа; интенсивность пульсаций 3500; кратность циркуляции 4,3)



при предварительной пропитке щепы. Однако даже в варке 5, где в щелок вводили лишь 50 % общего количества ФМ, причем уже по достижении ко-

нечной температуры 150 °С (в варках 2–4 весь ФМ вводили в щелок перед подъемом температуры), средняя скорость варки за время, предшествующее первой точке на кинетической кривой (через 135 мин варки при 150 °С), была в 9,7 раза выше, чем в контрольной варке. Это однозначно показывает, что основная часть ФМ сохраняет стабильность даже при 150 °С. Если бы ускорение варки 5 было обеспечено преимущественно за счет каталитического действия продуктов распада комплекса, т.е. Cu(II) и 1,10-фенантролина, то оно не могло бы составить столь значительную величину, поскольку катионы Cu²⁺ даже при более высокой концентрации ускоряют КЩ варку не более, чем в 1,8–2,5 раза, а фенантролин при данной концентрации его – в 1,6–1,8 раза. Понижение температуры варки еще больше повышает стабильность ФМ и, вследствие этого, активность катализа.

Растворимость катализатора. Как показала практика катализа различных способов делигнификации, обычно достаточна относительно небольшая растворимость катализатора в исходном щелоке. При КЩ варках концентрация ФМ обычно не превышает $2,7 \cdot 10^{-3}$ М. Проведенные нами специальные опыты трудно растворимых неочищенных образцов фенантролина с более низкой растворимостью, чем у выпускаемых реактивных C₁₂H₈N₂ · H₂O и C₁₂H₈N₂ · HCL · H₂O, показали, что при КЩ варке можно получить результаты, соответствующие содержанию в них основного вещества.

Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал (ОВП) катализатора. Это – один из важнейших параметров активных комплексов МПВ, величина которого, по-видимому, должна быть в довольно узком интервале 0,10 ... 0,20 В. Именно в этом интервале находятся значения нормальных ОВП немногочисленных известных катализаторов КЩ делигнификации: пара Cu⁺/Cu²⁺ в солях (0,15 В), в составе ФМ (0,17 В), комплекс с α, α'-дипиридилем (0,12 В), салкомин, точнее Со(II) в составе этого активного комплекса (0,17 В) [1].

Небольшие величины указанных ОВП и узость интервала, в который укладываются их значения, позволяют предположить, что они обусловлены относительно небольшим ОВП лигнина (точнее, определенных его структур), участвующего в каталитическом цикле как в качестве акцептора, так и донора электронов, отдающего их центральному иону комплекса или отбирающего их у него. При этом донором и акцептором, по-видимому, могут быть и разные, и одни и те же структуры лигнина, но в различных формах (например фенолят-анион и фенокси-радикал). Такое предположение согласуется с данными, согласно которым разница в ОВП основных структур лигнина составляет около 0,1 В, что допускает возможность редокс-взаимодействий между ними [6]. Более высокие, чем ~0,2 В, значения ОВП пары Mⁿ⁺¹/Mⁿ (где М – металл центрального атома комплекса) скорее способствуют не ускорению фрагментации лигнина, а, наоборот, развитию редокс-превращений, ведущих к увеличению его молекулярной массы, а следовательно, к замедлению делигнификации. Такие реакции известны при КЩ делигнификации. Они идут параллельно окислительной фрагментации

лигнина, имеют свободно-радикальную природу и потому могут катализироваться МПВ, в частности, железом ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\varphi_0 = 0,77$ В), кобальтом ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\varphi_0 = 1,95$ В) и т.п. ОВП пары $\text{M}^{n+1}/\text{M}^n$ может незначительно (а может и существенно) измениться при комплексообразовании в зависимости от лиганда. Например, пара $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ в виде соли имеет $\varphi_0 = 1,84$ В, тормозя КЩ делигнификацию, но та же пара при окислительно-восстановительных превращениях в составе салкомины имеет $\varphi_0 = 0,17$ В и катализирует тот же процесс.

Как π -акцепторные, так и π -донорные свойства лиганда и центрального иона через величину ОВП комплекса определяют большую или меньшую стабильность центрального иона высшей или низшей степени окисления. Это, в свою очередь, может влиять на механизм, по которому реализуется каталитический цикл. Большое влияние на величину ОВП комплекса и, тем самым, на его каталитическую активность могут оказывать заместители в молекуле лиганда, а также реакционная среда. Необходимо отметить, что роль электронного строения комплекса в его каталитической активности, вероятнее всего, не сводится только к величине его ОВП.

Способность комплекса к связи с лигнином и полисахаридами.

Безусловно, наибольший интерес представляет медь, как МПВ, показавший высокую активность при добавке в виде соли, в составе комплекса (ФМ, α, α' -дипиридил меди(II)), а также в составе протолигнина – при катализе КЩ варки посредством добавки только 1,10-фенантролина [1, 3].

Как показали результаты наших исследований, выполненных с применением атомно-абсорбционной спектроскопии, медь, содержащаяся в древесине, на 65 ... 80 % связана с лигнином и удаляется вместе с ним, например, при получении холоцеллюлозы. Медь, связанная

Содержание меди в древесном остатке в разные моменты КЩ варки осинового стружки с добавкой 1,10-фенантролината меди (II) [9]

Момент прерывания варки, мин	Температура, °С	Древесный остаток		
		Число Каппа	Выход, % от массы абс. сухой древесины	Содержание меди, мг/кг
От начала подъема температуры:				
10	50	113,0	98,4	380
20	83	103,0	91,3	430
30	115	72,0	81,0	400
Стоянка при 150 °С				
0	150	8,3	60,3	100
10	150	5,9	58,7	83

Примечание. $[\text{phen}] / [\text{Cu(II)}] = 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

с полисахаридами *in situ*, соединена с ними достаточно прочно. Медь (II), сорбированная на эту же целлюлозу из раствора ее соли, наоборот, удаляет-

ся практически полностью, в частности, в процессе обработки образца надуксусной кислотой при получении холоцеллюлозы.

В таблице представлены результаты сорбции меди (II) в составе ФМ из варочного щелока на древесину в начале варки (ср. графы 1 и 2) и последующего ее перехода в щелок из древесного остатка. На начальной стадии варки эти процессы накладываются друг на друга, но на стадии развитой варки (примерно через 20 ... 30 мин) превалирует переход меди в щелок. Расчеты, выполненные с учетом уменьшения массы древесины по мере углубления делигнификации, показывают, что фактически все количество добавленной меди (500 мг/кг, т.е. 0,05 % от массы абс. сухой древесины) сорбируется древесиной на самой ранней стадии варки: свыше 75 % – за первые 10 мин подъема на конечную температуру (150 °С), остальное – еще за 20 мин.

Основное количество ФМ сорбируется на лигнин. На это указывает близость относительных количеств лигнина и меди, растворившихся к моменту завершения варки – соответственно 97 и 90 % (рассчитано с учетом выхода целлюлозы). Полисахаридов при этом растворилось лишь 24 % от их содержания в древесине. С этими результатами согласуются данные практически всех исследователей, изучавших сорбцию меди (II) из растворов солей на древесину и ее компоненты. Количественно показано, что сорбция меди (II) лигнином на порядок выше, чем α -целлюлозой [8, 12]. Сорбционная способность лигнина и полисахаридов в отношении меди (II) в большинстве случаев связывается с содержанием в них карбоксильных групп: для полисахаридов полностью, для лигнина частично. Наши исследования показали в процессе КЩ варки значительный рост в лигнине (особенно еловом) содержания карбоксильных групп (в 3–3,5 раза) [3]. В целлюлозе, полученной в результате КЩ варки, уровень содержания COOH - групп, по нашим данным, оказался в том же интервале, что и для сульфатной целлюлозы – $(6 \dots 21) \cdot 10^{-5}$ моль/г абс. сухой целлюлозы. Это объясняется, во-первых, низким содержанием остаточного лигнина в целлюлозе, во-вторых, защитной ролью в процессе варки (по отношению к полисахаридам древесного остатка) гораздо легче окисляющегося лигнина, а также относительно низким рН КЩ варки и дефицитом кислорода в щелоке, препятствующими окислению полисахаридов древесного остатка, и без того, как известно, довольно стойких к окислению, тем более по сравнению с легко окисляющимся лигнином. Изложенное является еще одним доказательством того, что сорбция меди в составе ФМ в процессе КЩ варки обусловлена преимущественно ее связью в составе комплекса именно с лигнином древесного остатка.

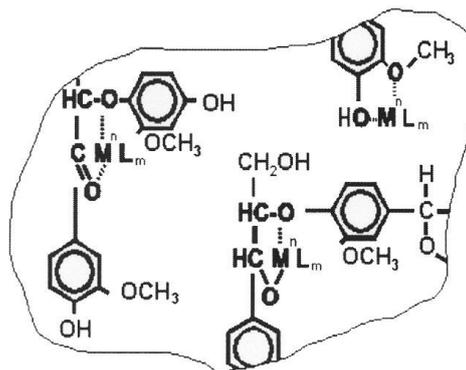
Из таблицы видно, что ФМ не только быстро реагирует с компонентами древесины, но и сохраняет связь с древесным остатком даже при температуре 150 °С. Это согласуется с результатами обсуждавшихся выше опытов по добавке ФМ в варочную систему при 150 °С. Все это позволяет предположить, что основное количество ФМ фиксируется на лигнине посредством хемосорбции, реализуемой через образование координационных

связей, так как именно хемосорбция характеризуется высокой скоростью и необратимостью.

Необходимо также отметить, что медь (II) в составе ФМ при прочих равных условиях значительно меньше способствует деструкции полисахаридов, чем свободные катионы меди (II) (а в отношении лигнина – наоборот). Вероятнее всего, это связано с различием ОВП пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в составе ФМ и обычных солей и с повышенной склонностью центрального иона комплекса к взаимодействию с анионами многих функциональных групп лигнина, образующимися при их ионизации в щелочном варочном растворе. Тем не менее, наши исследования показали, что наибольшая селективность варки, не уступающая селективности некаталитического процесса, а чаще превышающая ее, достигается лишь при использовании лигноцеллюлозного сырья с числом Каппа около 100 и при температуре варки 90 ... 100 °С.

Строение комплексных аддуктов. Координационное число Cu^{2+} в комплексах может достигать 6. Это позволяет находиться во внутренней сфере комплекса, как функциональным группам лигнина, так и молекулам 1,10-фенантролина, связанным с центральным ионом Cu^{2+} . Из этого следует, что в случае катализа КЩ делигнификации посредством добавки как собственно 1,10-фенантролина, так и 1,10-фенантролината меди (II) катализ реализуется через образование одинаковых аддуктов известного типа ($\text{S} \dots \text{Cu}^{2+} \dots \text{phen}_m$), где S – субстрат, которым в данном случае является лигнин. Таким образом, аддукт, образование которого предшествует каталитической фрагментации лигнина в процессе КЩ варки, принимает общую формулу $[\text{lign} \dots \text{M}^{n+} \dots \text{L}_m]$ (где lign – макромолекула лигнина; M^n – центральный ион комплексного соединения, которым в рассматриваемом общем случае является катион МПВ с величиной положительного заряда n ; L_m – лиганд в количестве m молей ($m = 1 \dots 3$), входящих в состав комплексного соедине-

Рис. 2. Возможные варианты строения комплексных аддуктов типа $[\text{lign} \dots \text{M}^{n+} \dots \text{L}_m]$ [9]



ния) [10, 11]. Строение рассматриваемого аддукта (рис. 2) можно предложить на основе данных, полученных при изучении катализа с участием комплексов МПВ процессов оксигенирования молекулярным кислородом большого ряда соединений (фенолы, спирты, альдегиды ...), а также с учетом результатов работ по изучению пропитки солями и комплексами МПВ (в том числе и меди (II)) древесины для придания ей различных свойств [12].

Как видно из рис.2, практически во всех представленных структурах центральный ион включен в дополнительный 5-звенный цикл, обладающий, согласно *Schwarzenbach* 'у, наибольшей устойчивостью из всех циклов, которые способен образовывать центральный ион комплекса с молекулой субстрата, способствуя существенному повышению стабильности комплексного соединения. Представленная упрощенная схема по своей структуре напоминает схему биокластера, где центральные ионы комплекса можно рассматривать как ионы МПВ металлофермента, заключенные внутри трехмерной полости биокластера, а акцепторные атомы или функциональные группы макромолекулы (ММ) лигнина, через которые ионы металла соединяются с основной массой ММ лигнина, – как связывающие пункты [7].

Приведенные на рис. 2 модели комплексных аддуктов позволяют предположить, что некоторые участки ММ лигнина после координации с ней ФМ могут рассматриваться как димерные блоки, в которых в состав активного центра входят два близко расположенных, но не связанных между собой прочной химической связью иона Cu^{2+} . Такие биядерные участки и вообще участки с близко расположенными катионами меди (II), по-видимому, лучше, чем одноядерные, способны моделировать, например, такие медьсодержащие металлоферменты, как лакказа, тирозиназа, катехолоксидаза и др., содержащие в своем составе по 4 катиона меди. При этом следует отметить, что в зависимости от того, одно- или двухядерным является его активный центр, может зависеть даже механизм действия фермента.

Стерический фактор. Именно от этого фактора, главным образом, зависит тип электронного переноса при катализе данного вида. Если специфичность действия центрального иона в составе комплекса определяется только электрохимическими свойствами металла и субстрата, то, следовательно, катализ реализуется по механизму внешнесферного переноса электрона; если же специфичность действия комплекса определяют стерические характеристики лиганда и субстрата, то это свидетельствует о механизме внутрисферного переноса [4]. В нашем случае электрохимические свойства металла центрального иона явно не определяют специфичность действия комплекса. В то же время выше отмечалось, что некоторые комплексные соединения, в частности порфирины и фталоцианины, активные при окислении кислородом модельных соединений лигнина, были инертны в реальном процессе, что, по мнению самих авторов, объяснялось стерическими трудностями. Поэтому у нас появляются основания предположить, что в нашем случае реализуется значительно более эффективный внутрисферный перенос электрона.

В заключение этого следует сделать весьма важный вывод: основная сложность при подборе катализаторов делигнификации (в частности комплексов МПВ), по-видимому, заключается в том, что относительно большое число характеристик соединения, предлагаемого на роль активного катализатора, должно находиться в определенном, причем достаточно узком интервале их значений.

Следует также иметь в виду, что иногда для обеспечения или повышения каталитической активности комплексного соединения, а также увеличения селективности его действия может оказаться рациональней корректировка значений факторов самого катализируемого процесса, по сравнению, например, с попытками модификации состава катализатора.

Методическая часть. Изложена в сообщении 1, на с. 70 – 82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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) [Текст] / Э.И. Гермер // Лесн. журн. – 2006. – № 3. – С. 70 – 82. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Гермер, Э.И. Катализ кислородно-щелочной делигнификации щепы в пульсационной варочной установке с применением нового эффективного катализатора [Текст] / Э.И. Гермер [и др.] // Лесн. журн. – 1997. – № 3. – С. 95 – 108. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Гермер, Э.И. Химизм и катализ кислородно-щелочной делигнификации древесины: дис. ... д-ра хим. наук / Э.И. Гермер. – СПб, 1999. – 130 с.
4. Пурмаль, А.П. Механизмы окислительно-восстановительного катализа ионами металлов в полярных средах [Текст]: автореф. дис. ... докт. хим. наук / А.П. Пурмаль. – М., 1971. – 47 с.
5. Скибида, И.П. Каталитические системы на основе $\text{Cu}^{(I)}$ и $\text{Cu}^{(II)}$ 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.
6. 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.
7. Яцимирский, К.Б. Биологические аспекты координационной химии [Текст] / К.Б. Яцимирский [и др.] – К.: Наук. думка, 1979. – 266 с.
8. Bland, D.E. Sorption of Copper by Wood Constituents [Text] / D.E. Bland // Nature. – 1963. – Vol. 200, N 4903. – P. 267.
9. 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. – Portugal, Aveiro, 1998. – P. 33–38.
10. Germer, E.I. The catalytic oxygen pulping [Text] / E.I. Germer // Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: Proceedings. – Italy, Stresa, 1996. – Part 2, topic B. – P. 412–416.
11. 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. – Israel, Jerusalem, 1994. – P. 228–229.
12. Pizzi, A. The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. II. Fixation of the Cu/Cr System on Wood [Text] / A. Pizzi // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1982. – Vol. 20, N 3. – P. 707–724.

СПбОО «Экология и бизнес»

Поступила 24.01.05

E.I. Germer

**Studying Super Active Catalysis of Oxygen-alkaline Wood
Delignification by Metal Groups of Variable Valency by Using
1.10-phenanthroline Copper (II) as Model. 2. Main Factors
Characterizing Complex Compound and its Ability to be
Catalyst of Redox-Processes**

Main factors characterizing complex compound and its ability to catalyze redox-processes (complex composition and stability, its solubility, redox-potential, ability to bond with lignins and polysaccharides, structure of complex additive products) are considered based on example of 1.10-phenanthroline copper (II) for the formation of scientific-sound approach towards selecting of super active catalysts for oxidation delignification of lignocellulose materials.
