单双核金属配合物选择性催化氧化对甲氧基苦杏仁酸

于卫峰 孟祥光* 刘莹 李小红

(四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 制备了以铜、钴、锰为中心离子的三种单核金属配合物 L^1Cu 、 L^1Co 、 L^1Mn ($L^1=N,N'$ -(2-羟乙基)丙二酰胺) 和三种双核金属配合物 L^2Cu 、 L^2Co 、 L^2Mn ($L^2=N,N'$ -{2-(2-羟乙基氨基)乙基}丙二酰胺). 研究发现在缓冲溶液中六种金属配合物能将对甲氧基苦杏仁酸(4-MMA)高选择性地氧化成对甲氧基苯甲醛(AAD)以及少量对甲氧基苯甲酸(4-MBA), AAD 的选择性(S)大于 96%. 然而不同的催化体系在反应速率上表现了很大的不同: 铜金属配合物的催化活性最好; 双核配合物表现出更高的催化效率. 研究了酒石酸(TA)、磷酸(H_3PO_4)、醋酸(HAc)三种缓冲溶液体系对 L^1Cu 催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 反应的影响, 结果表明缓冲溶液种类对反应速率和选择性影响很大. 研究了 35 °C 时弱酸性条件(pH 值从 2.5 到 4.5 的范围内)在酒石酸缓冲溶液中六种金属配合物催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 的动力学, 计算出不同 pH 值条件下催化反应的表现反应速率常数 k_{obs} , 并且讨论了 pH 值对催化反应的影响.

关键词: 对甲氧基苦杏仁酸; 金属配合物; 选择性氧化; 脱羧; 木质素

中图分类号: O643

Selective Oxidation of 4-Methoxymandelic Acid Catalyzed by Mononucleonic and Binucleonic Metal Complexes

YU Wei-Feng MENG Xiang-Guang* LIU Ying LI Xiao-Hong

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry,

Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: Three kinds of mononucleonic metal complexes of L^1Cu , L^1Co , and L^1Mn ($L^1=N,N'$ -bis-(2-hydroxyethyl)-malondiamide), and three kinds of binucleonic metal complexes of L^2Cu , L^2Co , and L^2Mn ($L^2=N,N'$ -bis[2-(2-hydroxyethylamino)ethyl]-malondiamide) were prepared. These complexes exhibited good catalytic performance for the selective oxidation of 4-methoxymandelic acid (4-MMA) by H_2O_2 in buffer solution, with >96% selectivity to anisaldehyde (AAD) and a small percentage to 4-methoxybenzoic acid (4-MBA). However, the reaction rates were quite different for these catalytic systems, in which the copper complex was the best candidate as the catalyst for the oxidation of 4-MMA. The binucleonic complexes displayed obviously better catalytic performance than the mononucleonic complexes. The effect of the applied buffers (tartaric acid (TA), H_3PO_4 , HAc) on the catalytic performance in terms of activities and selectivities for the oxidation of 4-MMA by H_2O_2 were investigated. The reaction kinetics of 4-MMA oxidation catalyzed by six complexes was studied in detail. The apparent first-order rate constants (k_{obs}) were obtained in the pH range of 2.5 to 4.5. The pH effect on the catalytic oxidation was discussed in this paper.

Key Words: 4-Methoxymandelic acid; Metal complex; Selective oxidation; Decarboxylation; Lignin

Received: April 26, 2013; Revised: June 28, 2013; Published on Web: June 28, 2013.

*Corresponding author. Email: mengxgchem@163.com; Tel: +86-28-85462979.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073126, 21273156).

国家自然科学基金(21073126, 21273156)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

木质纤维素广泛存在于木本和草本植物中,是地球上最丰富的可再生资源.木质素是含有大量芳香二级醇结构单元的天然高分子化合物.^{1,2}木质素主要含有香豆醇、松柏醇、芥子醇三种组成结构单元.^{3,4}将木质素催化降解成有价值的化学品,对解决当前的资源和能源问题以及降低造纸工业对环境污染问题都有重要意义.⁵目前在生物质开发和利用中有效降解木质素仍是一个具有挑战性的难题.^{6,7}在自然界中木质素降解酶(包括木质素过氧化物酶、⁸ 锰过氧化物酶⁹和漆酶¹⁰)被发现能够有效降解木质素,这三类酶都是金属酶,其活性中心分别含有铁、锰和铜离子.天然酶具有反应条件温和、高选择性和转化率、对环境无污染等优点,¹¹但天然酶也存在容易失活、成本高和操控不方便等问题.因此在温和条件下利用金属配合物来模拟金属酶的活性中心,对了解天然酶的作用机理以及设计理想的模拟酶体系都具有重要意义.

木质素组成中含有大量芳香二级醇结构单元,通过断裂侧链二级醇结构单元中的C_α-C_β键来降解木质素是一种重要的有效途径.¹²对甲氧基苦杏仁酸(4-MMA)是木质素降解酶的典型作用底物.近年来许多研究者通过研究H₂O₂氧化4-MMA的反应来检测分析天然木质素降解酶的活性及其影响因素.¹³⁻¹⁶Favier和Dunach¹⁷报道了高温条件下Bi(0)/O₂体系对4-MMA的氧化反应表现出高的转化率,结果显示主要生成对甲氧基苯甲醛(AAD)和对甲氧基苯甲酸(4-MBA)两种产物,他们还讨论了其催化反应机理.

最近我们提出了一种选择性氧化芳香二级醇和芳香酮来达到降解木质素的方法,^{18,19}在本文中我们选取了4-MMA作为木质素模拟底物,合成了一系列铜、钴、锰金属配合物,研究它们在温和条件下对4-MMA选择性氧化脱羧生成芳香醛的催化活性、选择性及其他影响因素.

2 实验部分

2.1 实验试剂

对甲氧基苦杏仁酸(99%)、过氧化氢(30%(w))、对甲氧基苯甲醛(AAD)(99%)、对甲氧基苯甲酸(4-MBA)(98%)、丙二酸二乙酯(99%)、乙醇胺(99%)、*N*-(2-羟乙基)乙二胺(99%)、无水硫酸铜(99%)、硝酸钴(99%)、硫酸锰(99%)、氢氧化钠(99%)、酒石酸

(99.5%)、磷酸(85%)、醋酸(99.5%)均为市售分析纯试剂,所有其他化学药品及溶剂都是分析纯级,在使用前都做了一定纯化处理.

2.2 金属配合物的制备

配体*N,N'*-(2-羟乙基)丙二酰胺(L¹)的合成及其铜、钴、锰单核金属配合物L¹Cu、L¹Co、L¹Mn的制备参考文献方法,^{20,21}并用元素分析及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行了表征,其结构如图1所示.

元素分析计算值(%), C₇H₁₂N₂O₄Cu: C, 33.40; H, 4.80; N, 11.13; 实测值(%): C, 33.49; H, 4.76; N, 11.17; ICP-AES, Cu: 25.26% (质量分数).

元素分析计算值(%), C₇H₁₂N₂O₄Co: C, 34.02; H, 4.89; N, 11.34; 实测值(%): C, 34.09; H, 4.94; N, 11.27; ICP-AES, Co: 23.92% (质量分数).

元素分析计算值(%), C₇H₁₂N₂O₄Mn: C, 34.58; H, 4.98; N, 11.52; 实测值(%): C, 34.59; H, 4.93; N, 11.47; ICP-AES, Mn: 22.65% (质量分数).

配体*N,N'*-{2-(2-羟乙基氨基)乙基}丙二酰胺(L²)的合成及其铜、钴、锰双核金属配合物L²Cu、L²Co、L²Mn的制备参考文献方法,^{20,22}并用元素分析及电感耦合等离子体发射光谱法进行了表征,其结构如图1所示.

元素分析计算值(%), C₁₁H₂₀N₄O₄Cu₂: C, 33.08; H, 5.05; N, 14.03; 实测值(%): C, 33.10; H, 5.08; N, 14.09; ICP-AES, Cu: 31.88% (质量分数).

元素分析计算值(%), C₁₁H₂₀N₄O₄Co₂: C, 33.86; H, 5.17; N, 14.36; 实测值(%): C, 33.92; H, 5.18; N, 14.32; ICP-AES, Co: 30.28% (质量分数).

元素分析计算值(%), C₁₁H₂₀N₄O₄Mn₂: C, 34.57; H, 5.27; N, 14.66; 实测值(%): C, 34.60; H, 5.32; N, 14.59; ICP-AES, Mn: 28.80% (质量分数).

2.3 仪器与测量方法

Hitachi U-2910 紫外-可见光光度计(Tokyo, Ja-

图1 单、双核金属配合物的化学结构
Fig.1 Chemical structures of mononuclear and binuclear metal complexes

pan); GC-MS (Agilent 5973 Network 6890N, USA); HPLC (Waters 1525, USA); 元素分析仪(Carlo Erba 1106, USA); ^1H NMR (Bruker, Switzerland) CDCl_3 作标准; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus 6700, USA).

典型反应和检测方法: 盛有 15 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓冲溶液的反应瓶中依次加入催化剂 LM ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$)、 H_2O_2 、反应底物 4-MMA, 各物质的初始浓度分别为: $[\text{LM}]_0=5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{4-MMA}]_0=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 控制反应温度为 35°C , 每隔一定时间间隔从反应瓶中取出 0.5 mL 反应溶液并稀释 10 倍. 对甲氧基苯甲醛(AAD)($\epsilon_{300}=9500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 在 300 nm 处有很强光谱吸收, 而 4-MMA 和 4-MBA 在 300 nm 处没有光谱吸收, 因此可以用 Hitachi U-2910 紫外-可见光光度计通过检测 300 nm 处的吸光度定量分析测得 AAD 的浓度. 用 GC-MS (Agilent 5973 Network 6890N, USA) 定性和用 HPLC (Waters 1525, USA) 定量检测最终的反应溶液. GC-MS 测试条件: DB-5 毛细管柱; 载气, N_2 (速率 $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), He (速率 $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$); 气化室温度, 300°C ; 柱温程序升温模式, 40°C 保持 4 min, $40\text{--}260^\circ\text{C}$ (升温速率 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); 进样体积, 0.1 μL . HPLC 测试条件: C18 柱; 流动相, 甲醇/水 ($V/V=1:1$), $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温, 30°C ; 进样体积, 20 μL ; UV-Vis 检测波长, 280 nm.

3 结果和讨论

3.1 金属配合物催化 H_2O_2 选择性氧化 4-MMA 反应

本文选取芳香二级醇 4-MMA 作为木质素的模型底物, 金属配合物选择性催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 的反应如图 2 所示. 在 $\text{pH}=3.0$, 35°C 时 L^1Cu 催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 随时间的 UV-Vis 光谱变化如图 3

图2 4-MMA 选择性催化氧化生成 AAD 和 4-MBA
Fig.2 Selective catalytic oxidation of 4-MMA to AAD and 4-MBA

图3 反应溶液的 UV-Vis 光谱图随时间的变化
Fig.3 UV-Vis spectral changes of reaction solution with time

$[\text{L}^1\text{Cu}]_0=5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{4-MMA}]_0=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TA}]=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=35^\circ\text{C}$

所示, 从图 3 中可以发现在 300 nm 波长处 AAD 的光谱吸收强度随反应时间而增大, 并且 L^1Cu 的催化反应速率快, AAD 能够快速生成. 为了进一步分析反应的最终产物, 对反应溶液进行了 HPLC 色谱检测, 图 4 是 L^1Cu 催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 反应 1 h 后反应溶液的 HPLC 图, 从图 4 中可以清楚地看到反应的主要产物为 AAD 以及少量的 AAD 继续被进一步氧化产物 4-MBA, 根据 HPLC 图谱数据以及与标准物质作对照可以进行定量分析.

为了调查催化体系对反应的影响, 在 $\text{pH}=3.0$, 35°C 的酒石酸缓冲溶液中研究了六种单双核金属

图4 反应 1 h 后溶液的 HPLC 图

Fig.4 HPLC profile of the reaction solution after reaction for 1 h

$[\text{L}^1\text{Cu}]_0=5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{4-MMA}]_0=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TA}]=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=35^\circ\text{C}$

配合物催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 的反应. 研究表明六种金属配合物对该反应表现出明显不同的催化活性, 但对 AAD 的选择性却较为相似, 计算和分析结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看到铜、钴、锰金属配合物对 4-MMA 氧化成 AAD 都有高的选择性, 选择性大于 96%. 铜金属配合物的催化效率最高, 4-MMA 在 1 h 内转化率可以达到 80% 以上, 而对同一种金属配合物而言, 双核配合物显示了比单核配合物更高的催化活性. 这可能是由于双核金属配合物能更好地活化 H_2O_2 以及与底物良好的结合和协同作用所致.

为了进一步调查缓冲溶液对反应的影响, 选择了酒石酸、磷酸、醋酸三种缓冲液作为研究体系, 研究结果列于表 2. 出人意料的是, 缓冲溶液的种类对反应速率以及产物选择性都有很大影响. 从表 2 中可以看到酒石酸体系下的 4-MMA 的转化率、AAD 的生成量、AAD 的选择性及催化反应效率都最优. 这可能是由于在酒石酸环境下金属配合物的配位环境有利于 H_2O_2 对金属配合物中的金属离子或配体进行活化, 使得电子在金属离子与配体间更容易转移, 有利于活性物种的形成和氧化还原反应的进

表 1 pH=3.0, 35 °C 时在酒石酸缓冲溶液中金属配合物催化反应的产物产率以及选择性

Table 1 Yields and selectivity of products of reaction catalyzed by metal complexes in tartaric acid buffer solution at pH=3.0 and 35 °C

Catalyst	Conversion of 4-MMA/%	Yield of AAD/%	Yield of 4-MBA/%	Selectivity of AAD/%	Reaction time/h
L^1Cu	83.8	81.1	2.7	96.8	1
L^2Cu	87.0	83.5	3.5	96.0	1
L^1Co	48.4	47.1	1.3	97.3	24
L^2Co	52.2	50.3	1.9	96.4	24
L^1Mn	35.9	34.8	1.1	96.9	48
L^2Mn	47.4	45.9	1.5	96.8	48

[catalyst]= $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[4-MMA] $_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [TA]= $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 2 pH=3.0, 35 °C 时不同缓冲溶液对选择性氧化 4-MMA 的影响

Table 2 Effect of different buffer solutions on the selective oxidation of 4-MMA at pH=3.0 and 35 °C

Buffer solution	Conversion of 4-MMA/%	Yield of AAD/%	Yield of 4-MBA/%	Selectivity of AAD/%	Reaction time/h
TA	83.8	81.1	2.7	96.8	1
H_3PO_4	46.1	40.6	5.5	88.1	12
HAc	6.8	4.4	2.4	64.7	48

[buffer solution]= $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{L}^1\text{Cu}]=5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[H_2O_2] $_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [4-MMA] $_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

行.

3.2 pH 效应和动力学分析

根据实验数据可以发现, 在 H_2O_2 大大过量情况下, $\ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_t)] - t$ 为很好的直线关系(相关系数大于 0.995), 如图 5 所示, 其中 A_0 、 A_t 、 A_∞ 分别为在反应时刻 $t=0$, t , ∞ 时反应溶液在 300 nm 处的吸光度, 说明反应对底物 4-MMA 是表现拟一级的. 这样可以根据实验数据获得反应的表现一级速率常数 k_{obs} , 表现反应速率常数 k_{obs} 由下列公式求得: $k_{\text{obs}}t = \ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_t)]$. 为了避免产物干扰以及 H_2O_2 分解产生的影响, 采用初始反应速率法来计算表现反应速率常数, 表 3 为计算得到的 AAD 生成的表现一级反应速率常数. 从表 3 中可以看到 AAD 生成的表现反应速率常数随 pH 值的降低而增大, 这可能是由于在酒石酸弱酸性环境下 4-MMA 上的羰基容易被

图 5 35 °C 时酒石酸缓冲溶液体系下 L^1Cu 催化 H_2O_2 氧化 4-MMA 的 $\ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_t)] - t$ 线性关系图

Fig.5 Plots of $\ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_t)]$ vs reaction time t for the oxidations of 4-MMA by H_2O_2 using L^1Cu as catalyst in tartaric acid solution at 35 °C
[L^1Cu] $_0=5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [H_2O_2] $_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[4-MMA] $_0=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [TA]= $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=35 \text{ °C}$

表 3 35 °C 时酒石酸缓冲溶液下金属配合物催化 AAD 生成反应的表现一级反应速率常数(k_{obs})

Table 3 Apparent first-order rate constants (k_{obs}) of AAD formation catalyzed by metal complexes in tartaric acid buffer solution at 35 °C

pH	$10^4 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$					
	L^1Cu	L^1Co	L^1Mn	L^2Cu	L^2Co	L^2Mn
2.5	7.74	1.03	0.33	21.71	2.87	0.75
3.0	5.64	0.76	0.26	15.82	2.32	0.59
3.5	4.62	0.62	0.21	13.64	1.75	0.50
4.0	4.22	0.56	0.18	11.82	1.58	0.42
4.5	3.75	0.49	0.16	10.80	1.42	0.37

[catalyst]= $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [H_2O_2] $_0=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[4-MMA] $_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [TA]= $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

质子化以及金属配合物与过氧化氢作用容易形成“可控过氧自由基”(LM- $\cdot$ OOH)活性氧物种,^{23,24}有利于选择性氧化反应的进行.在此基础上我们也调查了碱性条件下的催化氧化反应,结果发现在碱性条件下更易生成活泼的羟基自由基、超氧自由基等活性氧物种,由于这些活性氧物种更活泼,^{25,26}既可以进行亲核反应又可以进行亲电反应,因此使得氧化反应产物没有选择性,最终被氧化为小分子酸和二氧化碳等物质.

为了了解H₂O₂在催化反应中的作用,进一步研究了H₂O₂浓度对催化反应速率常数的影响,在以L¹Cu作为催化剂, pH=2.5的酒石酸缓冲溶液中, H₂O₂浓度(在0.01–0.05 mol·L⁻¹范围内)对表观反应速率常数 k_{obs} 的影响如图6所示.实验测得 $\lg k_{\text{obs}} - \lg [\text{H}_2\text{O}_2]$ 为直线关系(相关系数大于0.99),由公式 $k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha$,其中 α 为H₂O₂浓度的幂级数,经计算得到 $\alpha=0.03$, $k=8.64 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,计算结果表明 α 值相对较小,说明H₂O₂浓度对此氧化反应影响较小.这可能是由于H₂O₂先与金属配合物作用生成“可控的过氧自由基”(LM- $\cdot$ OOH)活性氧物种,然后此活性氧物种再与底物4-MMA反应生成AAD,这也进一步暗示了H₂O₂与金属配合物作用速率很快,不是反应的限速步骤,而“可控的过氧自由基”活性氧物种与4-MMA的反应才是整个反应的限速步骤.

3.3 六种金属配合物催化活性的比较

从表1中发现六种单双核金属配合物作为催化剂对4-MMA的催化效率为L¹Cu>L¹Co>L¹Mn, L²Cu>L²Co>L²Mn, 双核>单核.从表2中发现六种金属配合物在酒石酸体系下的催化效率和选择性最高.这

图6 H₂O₂浓度对表观一级反应速率常数的影响

Fig.6 Effect of the concentration of H₂O₂ on the apparent first-order rate constants

[L¹Cu]=5.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹, [H₂O₂]₀=0.01–0.05 mol·L⁻¹, [4-MMA]₀=1.0×10⁻³ mol·L⁻¹, pH=2.5, T=35 °C

可能是由于金属配合物的活性中心与H₂O₂作用形成活性物种以及它们电子转移的能力不同而引起的.在酒石酸缓冲溶液体系下金属配合物的配位环境更有利于H₂O₂对金属配合物的中心离子或配体进行活化,更易形成稳定的“可控的过氧自由基”物种,使得电子在金属离子与配体间更容易发生转移,从而加快反应活性氧物种的形成和氧化还原反应的进行;双核金属配合物具有两个金属离子,更易与H₂O₂作用而被活化使之形成更多的“可控的过氧自由基”活性物种,从而加快了反应速率.

4 结 论

以4-MMA作为木质素的模型底物,系统地研究了六种制备的单双核金属配合物催化H₂O₂氧化4-MMA的反应.研究表明:六种金属配合物对4-MMA的氧化有很好的选择性,4-MMA氧化为AAD的选择性大于96%;然而金属种类以及单双核配合物的类型对反应速率影响很大;缓冲溶液的种类对反应速率和选择性影响都很大;在本文条件下,生成的“可控的过氧自由基”(LM- $\cdot$ OOH)活性氧物种可能是产生良好选择性的主要原因.

References

- (1) Chen, C. L.; Capanema, E. A.; Gracz, H. S. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6223. doi: 10.1021/jf034507f
- (2) Cotrim, A. R.; Ferraz, A.; Goncalves, A. R.; Silva, F. T.; Bruns, R. E. *Bioresource Technol.* **1999**, *68*, 29. doi: 10.1016/S0960-8524(98)00082-0
- (3) Santos, R. B.; Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Chang, H.; Jameel, H. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 4923. doi: 10.1021/jf301276a
- (4) Sarkanen, K. V.; Hergert, H. L. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*; Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1971; p 43.
- (5) Kobayashi, H.; Ohta, H.; Fukuoka, A. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 869. doi: 10.1039/c2cy00500j
- (6) Sathitsuksanoh, N.; George, A.; Zhang, Y. H. *P. J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 169. doi: 10.1002/jctb.2013.88.issue-2
- (7) Yuan, T. Q.; Xu, F.; Sun, R. C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 346. doi: 10.1002/jctb.2013.88.issue-3
- (8) Have, R. T.; Teunissen, P. J. M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3397. doi: 10.1021/cr000115l
- (9) Renganathan, V.; Gold, M. H. *Biochemistry* **1986**, *25*, 1626. doi: 10.1021/bi00355a027
- (10) Collins, P. J.; Kotterman, M. J. J.; Field, J. A.; Dobson, A. D. W.

- Appl. Environ. Microbiol.* **1996**, 62, 4563.
- (11) Tien, M.; Kirk, T. K. *Science* **1983**, 221, 661.
- (12) Barsberg, S.; Elder, T.; Felby, C. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 649. doi: 10.1021/cm021162s
- (13) Tien, M.; Ma, D. *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 8912. doi: 10.1074/jbc.272.14.8912
- (14) Baciocchi, E.; Gerini, M. F.; Lanzalunga, O.; Mancinelli, S. *Tetrahedron* **2002**, 58, 8087. doi: 10.1016/S0040-4020(02)00997-3
- (15) Brown, M. E.; Barros, T.; Chang, M. C. Y. *ACS Chem. Biol.* **2012**, 7, 2074. doi: 10.1021/cb300383y
- (16) Ferapontova, E. E.; Castillo, J.; Gorton, L. *BBA.-Gen. Subjects* **2006**, 1760, 1343. doi: 10.1016/j.bbagen.2006.04.003
- (17) Favier, I.; Dunach, E. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1823. doi: 10.1016/S0040-4020(03)00083-8
- (18) Zeng, W. P.; Li, X. H.; Du, J.; Li, J. M.; Zhang, P.; Hu, C. W.; Meng, X. G. *Acta Chim. Sin.* **2010**, 68, 27. [曾伟鹏, 李小红, 杜娟, 李建梅, 张平, 胡常伟, 孟祥光. 化学学报, **2010**, 68, 27.]
- (19) Liu, B.; Meng, X. G.; Li, W. Y.; Zhou, L. C.; Hu, C. W. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 2920. doi: 10.1021/jp212489k
- (20) Toki, T.; Mikuriya, M.; Okawa, H.; Murase, I.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2098.
- (21) Hill, H. A. O.; Raspin, K. A. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3036.
- (22) Feng, M. F.; Hu, W.; Jiang, W. D.; Xie, J. Q. *Journal of Sichuan University of Science & Engineering* **2004**, 17, 140. [冯发美, 胡伟, 蒋维东, 谢家庆. 四川理工学院学报, **2004**, 17, 140.]
- (23) Li, J. M.; Meng, X. G.; Hu, C. W.; Du, J.; Zeng, X. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 299, 102. doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.026
- (24) Lin, T. Y.; Wu, C. H. *J. Catal.* **2005**, 232, 117. doi: 10.1016/j.jcat.2005.01.038
- (25) Kadiiska, M. B.; Maples, K. R.; Mason, R. P. *Arch. Biochem. Biophys.* **1989**, 275, 98. doi: 10.1016/0003-9861(89)90354-8
- (26) Frelon, S.; Douki, T.; Favier, A.; Cadet, J. *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, 16, 191. doi: 10.1021/tx025650q