

СЫПАЛОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛИГНИНОВ
ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск 2023

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Кожевников Александр Юрьевич** – кандидат химических наук, заместитель директора Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты: **Тарабанько Валерий Евгеньевич** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Бровко Ольга Степановна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лавёрова Уральского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «21» сентября 2023 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4, ауд. А-233.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «СПб ГУПТД» по адресу: 198095, г. СПб, ул. Ивана Черных,4. <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.385.02
доктор технических наук, профессор

Махотина Людмила Герцевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные тенденции развития биорефайнинга предполагают максимальное комплексное использование всех компонентов древесины. Несмотря на то, что общемировое получение лигнина, как побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности, составляет около 50 млн. т/год, во вторичные продукты перерабатывается не более 1 млн. тонн лигнина в год. Валоризация лигнина ограничена проблемами нерегулярности его строения и частичной модификации его структуры в процессах делигнификации, что не позволяет внедрить комплексные системы переработки. Кроме того, структурные особенности лигнинов влияют не только на процессы делигнификации, но и на физико-химические свойства вторичных продуктов, получаемых из лигнинов.

Известно, что лигнины, полученные из различных видов растительной биомассы, обладают специфичными структурными особенностями. Однако данные особенности не систематизированы, и не имеют четких критериев оценки.

Новые возможности для изучения структуры лигнина открывает применение методов твердотельной ЯМР-спектроскопии в комплексе с классическим анализом методами жидкостной ЯМР-спектроскопии, что позволяет проводить не только количественный структурно-групповой анализ, но и проанализировать некоторые физические свойства полимеров.

Таким образом, изучение структурных особенностей лигнинов различного биологического происхождения позволит углубить имеющиеся фундаментальные знания, а также выявить закономерности изменения физико-химических свойств потенциальных продуктов вторичной переработки лигнинов, что послужит научной основой для разработки комплексных применений.

Цель диссертационной работы – изучение структурных особенностей лигнинов древесных и недревесных растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, а также влияния этих особенностей на сорбционные свойства лигнинов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучить и сравнить распределение молекул воды по центрам гидратации лигнинов хвойной и лиственной древесины методами твердотельной ЯМР спектроскопии.

2. Усовершенствовать подход к анализу функционального состава лигнинов методом ^{31}P ЯМР спектроскопии.

3. Изучить структурные особенности лигнинов различного биологического происхождения в части функционально-группового и фрагментного состава методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии.

4. На основе полученного массива экспериментальных данных предложить возможные стратегии переработки лигнина из конкретных видов растительного сырья.

Научная новизна проведённого исследования заключается в следующем:

– впервые применён метод твердотельной ЯМР-спектроскопии к анализу сорбционных свойств лигнинов, определены приоритетные центры сорбции, проведен анализ количественного распределения молекул сорбата по структурным фрагментам лигнина;

– с использованием комплекса физико-химических методов анализа разработаны критерии оценки структурных особенностей макромолекулы лигнина и создана база данных о количестве различных типов связей и структур для 18 препаратов лигнина. Выявлены различия функционального и фрагментного состава лигнинов в зависимости от вида и семейства, к которому принадлежит растение.

Теоретическая и практическая значимость. Исследование носит преимущественно фундаментальный характер. Составлен подробный структурный профиль для 18 препаратов диоксанлигнинов, выделенных из растений различного биологического происхождения. Отмечена структурная вариабельность лигнинов не только между разными видами растений, но и в зависимости от семейства, к которому принадлежит растение. Полученные результаты оформлены в качестве РИД (базы данных), и могут быть использованы при практическом подборе сырья для получения новых функциональных продуктов на основе лигнина.

Усовершенствован подход к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР. Показана целесообразность замены пиридина- d_5 в смеси растворителей на его нейдетерированный аналог, что позволило снизить себестоимость одного эксперимента более чем в 25 раз. Оптимизация параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР позволила также снизить время записи одного спектра в 17 раз без потери качества результата, что подтверждено вычислением отношения «сигнал/шум» в спектрах.

На основании полученного массива структурной информации проанализированы перспективные способы валоризации лигнина в вопросах комплексного использования всех компонентов биомассы. Исследованы процессы сорбции лигнинов хвойной и лиственной древесины для изучения влияния структурных особенностей различных лигнинов на их физико-химические свойства.

Методология и методы исследования. Методической базой данной работы является сочетание методов физико-химического анализа. Комплекс современных методов одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии является основополагающим данной работы. Впервые с помощью методов спектроскопии ЯМР твердого тела исследованы сорбционные свойства лигнинов. Использованы методики переноса поляризации с ядер ^1H на ядра ^{13}C и вращения образца под магическим углом (CP/MAS) для улучшения разрешения спектров.

Для анализа исходного растительного сырья и препаратов диоксанлигнина использовались следующие вспомогательные методы: метод каталитического сжигания для анализа элементного состава; метод эксклюзионной хроматографии для определения молекулярной массы; УФ-спектроскопия.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивается значительным объемом обработанного экспериментального материала, подтверждается публикациями в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Экспериментальные исследования выполнены применением высокочувствительных инструментальных методов, а также методик количественного и качественного химического анализа с использованием современного оборудования и средств измерений. Экспериментальные данные получены в результате многократных измерений и постобработки и согласуются с имеющимися литературными данными.

На защиту выносятся следующие положения:

– Результаты исследования сорбционных свойств лигнинов методами твердотельной ЯМР-спектроскопии;

– Подход к анализу функционального состава лигнинов методом спектроскопии ^{31}P ЯМР;

– Результаты исследования структурных особенностей лигнинов различного биологического происхождения.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов. Получено 1 свидетельство об интеллектуальной собственности.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научных конференциях: «Физикохимия растительных полимеров» (г. Архангельск, 2017, 2019, 2021 г.); «Magnetic resonance and its applications. Spinus» (г. Санкт-Петербург, 2019, 2021 г.).

Финансовая поддержка. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 20-33-90126/20 «Изучение структурных особенностей нативных лигнинов, из растений различного биологического происхождения», Государственного задания FSRU-2021-0009, а также гранта РФФИ № 22-13-20015.

Соответствие диссертации научной специальности. Представленная на рассмотрение диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Название и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: п. 2. Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

Личный вклад автора заключается в том, что с учетом рекомендаций руководителя, он принимал непосредственное участие на всех этапах диссертационного исследования, включая постановку целей и задач работы, аналитический обзор литературных данных по теме исследования, планирование и проведение экспериментальных работ. Автор самостоятельно проводил обработку,

интерпретацию и обобщение полученных данных, формулировку выводов, а также подготовку к публикации полученных результатов.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка обозначений и сокращений, а также списка цитируемой литературы. Основное содержание изложено на 124 страницах машинописного текста, включающих 32 рисунка и 17 таблиц. Библиографический список включает 185 наименований цитируемых работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, где рассмотрены компоненты лигноцеллюлозной биомассы, проанализированы особенности химической структуры лигнина в части фрагментного и функционально-группового состава. Рассмотрены методы извлечения и анализа препаратов лигнина. Отмечены некоторые физические свойства лигнина, а также оценено современное состояние технологии переработки лигнина во вторичные продукты.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использованы препараты диоксанлигнина (ДЛ), выделенные из 18 видов древесных (хвойных и лиственных) и травянистых растений, относящихся к 8 различным семействам. У всех исследованных образцов растительного сырья определяли содержание лигнина и отдельных моносахаридов. Выход препаратов ДЛ варьировался в диапазоне от 14 до 65 % от лигнина Класона. Для всех препаратов ДЛ определены элементный состав, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение.

Анализ химического состава, структуры и свойств препаратов ДЛ определяли методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). С помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии определяли функциональный состав лигнина, произведен подбор параметров эксперимента для оптимизации рабочего процесса. Методом двумерной ЯМР-спектроскопии HSQC определяли фрагментный состав и типы связей. Впервые применен метод твердотельной ЯМР спектроскопии для анализа сорбционных свойств лигнина. Для получения образцов гидратированного лигнина обезвоженные образцы выдерживали при комнатной температуре в эксикаторах над насыщенными растворами солей при фиксированной относительной влажности воздуха до постоянной массы. Образцы гидратированного лигнина переносили в керамический ротор для последующей регистрации спектров ЯМР твердого тела.

Экспериментальная часть содержит результаты исследований и их обсуждение и изложена в трёх главах.

1. Совершенствование подхода к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Для определения гидроксильных групп лигнина наиболее распространенным является метод ^{31}P ЯМР, однако высокая себестоимость

получения ЯМР спектров и длительное время накопления данных сдерживает внедрение метода в практику рутинного анализа. В связи с этим, представляется актуальной оптимизация подхода к регистрации спектров ЯМР лигнинов на ядрах ^{31}P , что позволит увеличить производительность.

Изучено влияние замены дорогостоящего пиридина-d5 в смеси растворителей на его недеитерированный аналог. Сигнал дейтериевой стабилизации при этом предложено регистрировать на ядрах D хлороформа, являющегося одним из наиболее дешевых дейтерированных растворителей.

Для подбора оптимальных условий пробоподготовки эксперименты проводились на мономерном модельном соединении гваяцильного структурного звена лигнина – ванилиновом спирте, молекула которого содержит как спиртовую, так и фенольную гидроксильные группы. Эксперименты проводились для образцов, растворенных в смесях пиридин-d5/хлороформ-d1 и пиридин/хлороформ-d1.

Массовая доля фенольных и спиртовых ОН-групп ванилинового спирта в обоих экспериментах составила 11 %, что согласуется с расчетными значениями. В качестве реального объекта использован препарат ДЛ, полученный из древесины берёзы (*Betula pendula*). Сопоставленные спектры ^{31}P ЯМР образцов, растворенных в смесях пиридин-d5/хлороформ-d1 и пиридин/хлороформ-d1 оказались полностью идентичны. Таким образом, замена дейтерированного пиридина обычным не влияет на вид спектров ^{31}P ЯМР, а также на результаты количественной оценки гидроксильных групп. Применение модифицированной методики позволило снизить себестоимость анализа методом ^{31}P ЯМР спектроскопии в 25 раз.

Определение параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР. Наиболее распространенные в литературе подходы к определению функционального состава лигнинов методом ^{31}P ЯМР предусматривают продолжительность регистрации одного спектра более 3 часов. В связи с этим была поставлена задача по снижению продолжительности и подбору параметров эксперимента для оптимизации процесса.

В первой серии экспериментов спектры ^{31}P ЯМР лигнина стеблей малины (*Rubus idaeus* L.) зарегистрированы для одинаковой массы образца (15 мг), с одинаковой длительностью импульса (12 мкс) и временем регистрации спада свободной индукции (1,13 с). Варьировалось время задержки между импульсами (от 25 до 5 с) и число накоплений (от 512 до 128). Результаты эксперимента показали, что уменьшение времени задержки не влияет на совокупность наблюдаемых сигналов на спектре. Таким образом, время задержки, равное 5 с, является достаточным для полной релаксации ядер после воздействия импульса и регистрации отклика.

Однако установлено, что отношение "сигнал/шум" выше в спектре, записанном с бóльшим числом накоплений и длительной задержкой, однако в данном случае время проведения эксперимента существенно увеличивается (около 3,5 ч) по сравнению с экспериментом с короткой задержкой и меньшим числом накоплений (около 13 мин). Предложено использовать короткую задержку между импульсами и меньшее число накоплений, а качество спектра (отношение «сигнал/шум») улучшить путем увеличения массы образца (рис. 1). При массе образца 40 мг, и числе накоплений 128,

отношение "сигнал/шум" достигает значений, получаемых в эксперименте с массой 15 мг и числом накоплений 512.

Оптимизация параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР позволила снизить продолжительность записи одного спектра с 3 ч 43 мин до 13 мин без потери качества результата. Таким образом, определены параметры регистрации спектров ^{31}P ЯМР, которые использовались в основной серии опытов: длительность импульса 12 мкс; задержка между импульсами 5 с; число накоплений 128; масса образца лигнина 40 мг.

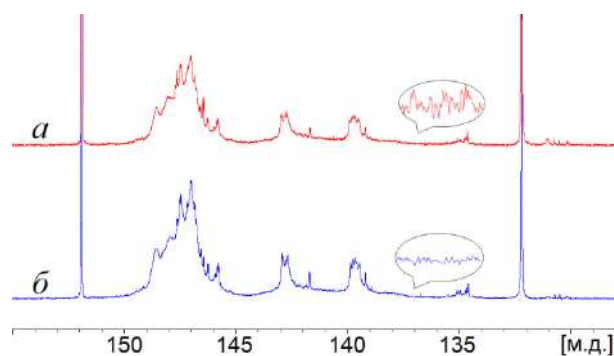


Рисунок 1 – Спектры ^{31}P ЯМР лигнина стеблей малины, зарегистрированные при различных массах образца: а – 15 мг; б – 40 мг

2. Структурные особенности лигнинов древесных и недревесных растений.

Цель данного раздела диссертационной работы – изучить структурное разнообразие лигнинов для последующей оптимизации технологий переработки лигнина.

Характеристика объектов исследования.

Анализ данных элементного состава (рис. 2) показал, что ДЛ хвойных пород обладают большим содержанием углерода, но меньшим содержанием кислорода, по сравнению с остальными образцами, что объясняется гваяцильной структурой лигнинов хвойных пород и их большей склонности к конденсации. Содержание водорода для всех исследуемых образцов составило около 6 %.

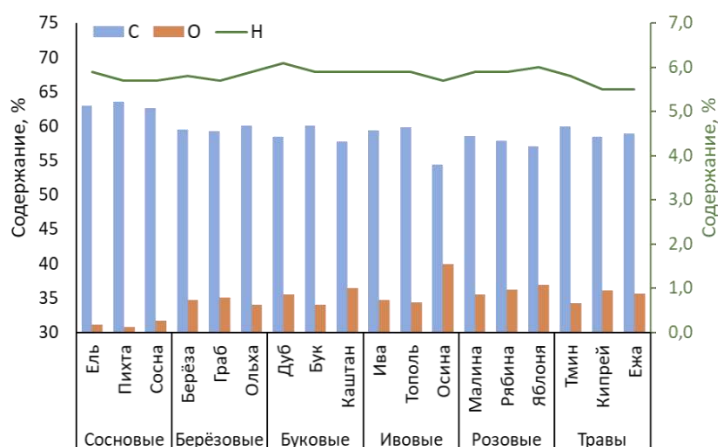


Рисунок 2 – Элементный состав препаратов ДЛ

Для ДЛ семейства Ивовые также отмечены несколько заниженные значения молекулярных масс (рис. 3), по сравнению с остальными рассмотренными лиственными породами. Это может быть объяснено тем, что при заданных условиях извлекается более низкомолекулярная фракция лигнина. Представители травянистых растений отличаются более низкими молекулярными массами и низким индексом полидисперсности.

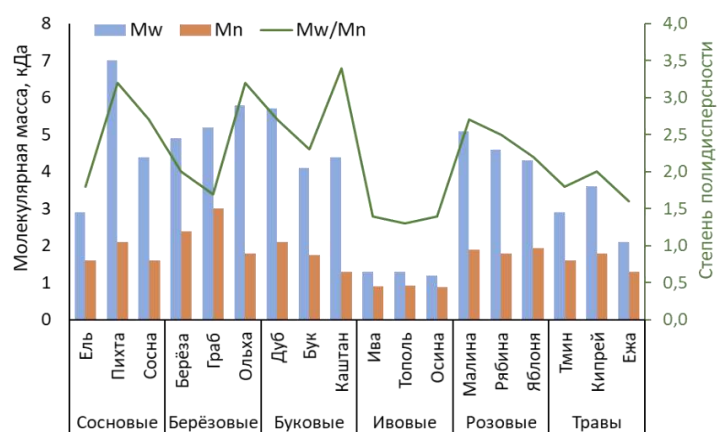


Рисунок 3 – Молекулярно-массовые характеристики препаратов ДЛ

Анализ функционального состава исследуемых лигнинов.

Функциональные группы лигнина обуславливают многие полезные свойства конечных продуктов. В наибольшей степени это относится к гидроксильным группам, которые присутствуют в макромолекуле в виде заместителей в алифатических цепях, а также в виде фенольных структур гваяцильного, сингильного и *п*-гидроксифенильного типов. В связи с этим, знания о точном функциональном составе лигнина являются необходимыми для вовлечения его в процессы вторичной переработки.

Спектры ^{31}P ЯМР всех исследованных образцов представлены на рисунке 4. Спектры лигнинов различных растений различаются по относительной интенсивности сигналов. Также наблюдается различие функционального состава лигнинов в зависимости от семейства, к которому принадлежит растение.

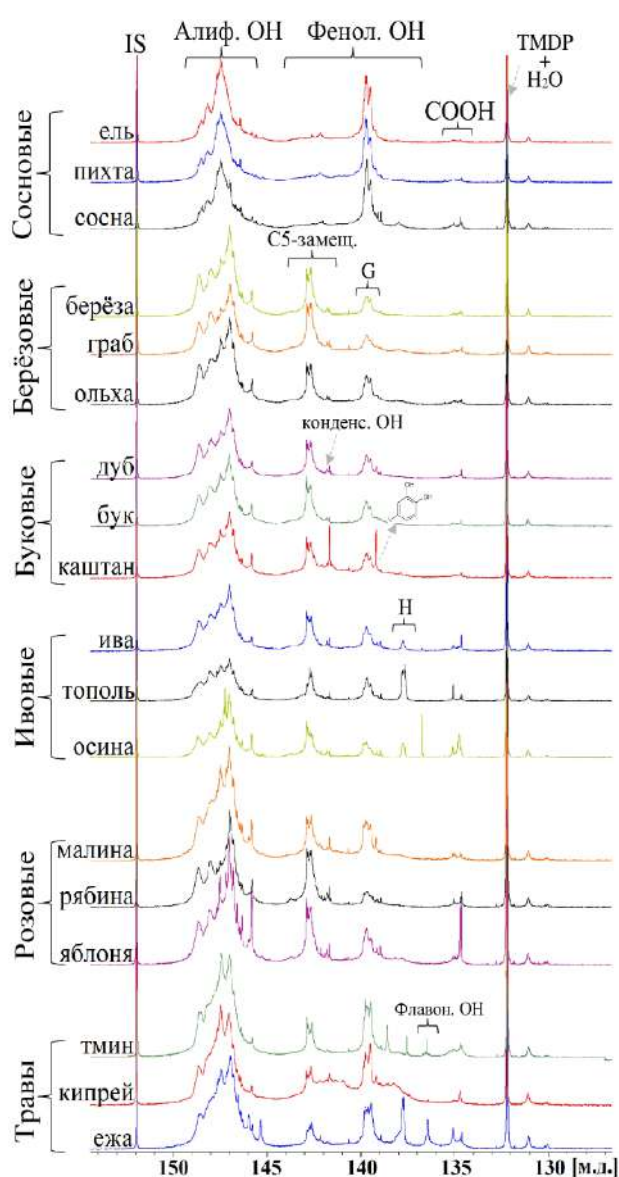


Рисунок 4 – Сравнительный анализ ^{31}P ЯМР спектров ДЛ

Из спектров ^{31}P ЯМР ДЛ хвойных пород видно, что наибольшую интенсивность среди сигналов фенольных гидроксильных групп имеют сигналы, соответствующие гваяцильным ОН-группам (~139-140 м.д.). В то же время сигналы, отвечающие С5-замещённым ОН-группам, практически отсутствуют в спектрах, что подтверждает литературные данные.

Спектры ^{31}P ЯМР ДЛ, выделенных из древесных растений семейства Ивовые, показывают, что в них содержится значительное количество Н-единиц (область на спектре ~137-138 м.д.), в отличие от лигнинов других рассмотренных лиственных пород деревьев.

Для лигнинов, выделенных из древесных растений семейств Розовые и Буковые, характерно преобладание С5-замещённых структурных звеньев в составе. Группы сигналов, соответствующие ОН-группам в гваяцилпропановых звеньях, менее выражены в спектрах по сравнению со спектрами лигнинов других лиственных пород деревьев.

Интенсивности сигнала алифатических ОН-групп в области ~146 м.д. на спектрах семейств Берёзовые и Розовые увеличены по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах остальных проанализированных образцов.

В отличие от лигнинов, выделенных из древесины, лигнины трав содержат в заметных количествах все типы гидроксильных групп, распространенных в лигнинах. Помимо этого, на спектрах наблюдается сигнал в области ~136,4 м.д., который не отвечает ни одной из распространенных функциональных ОН-групп лигнинов. Этот сигнал относится к ОН-группам флавоноидов, предположительно, ковалентно связанным со структурой лигнина.

Заключения по качественному анализу спектров ³¹P ЯМР подтверждаются данными количественного анализа (рис. 5) содержания функциональных групп различных типов в образцах. Общее содержание гидроксильных групп, в частности,

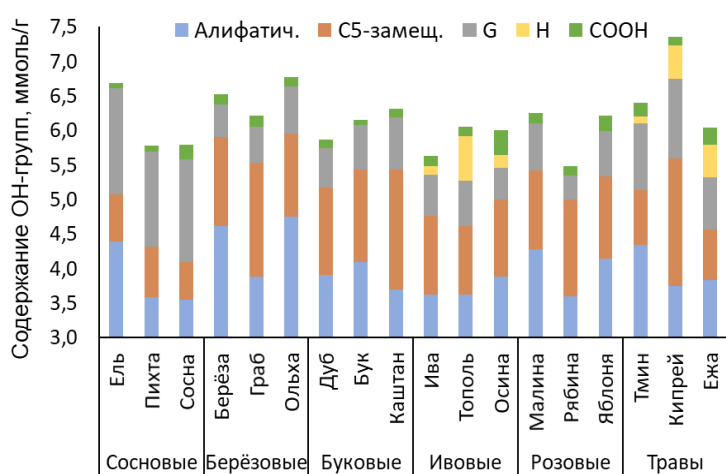


Рисунок 5 – Содержание функциональных ОН-групп в исследованных ДЛ по данным ³¹P ЯМР спектроскопии

свободных фенольных, преобладает в ДЛ травянистых растений. Это объясняется значительным количеством Н-единиц в структуре, а также вкладом фрагментов флавоноидов. Содержание карбоксильных ОН-групп на уровне 0,2 ммоль/г в травянистых лигнинах говорит о том, что такие лигнины более склонны к окислению и требуют более мягких условий извлечения.

Анализ основных типов связей в исследуемых лигнинах.

Относительную оценку содержания основных типов связей в исследуемых препаратах ДЛ проводили путем объемного интегрирования соответствующих сигналов на спектрах HSQC. Идентификацию кросс-пиков проводили в соответствии с литературными данными для основных типов связей. Результаты количественного анализа основных типов связей, характерных для всех исследуемых препаратов лигнина представлены на рисунках 6 и 7. В тексте диссертационной работы (стр. 82-83) представлена таблица, включающая данные по содержанию минорных структур.

Анализ полученных данных показывает, что содержание основных мономерных звеньев (S-, G- и H-единиц), а также метоксильных групп в целом соответствует литературным данным, в то время как данные по количественному анализу β-O-4-связей сильно разнятся. Это связано с тем, что в литературе сигнал при δC/δH 73,7-69,7/5,26-4,65 м.д. зачастую ошибочно приравнивают к общему содержанию всех β-O-4-связей, тогда как данный сигнал принадлежит только структурам β-ариловых эфиров со свободной гидроксильной группой в α-положении.

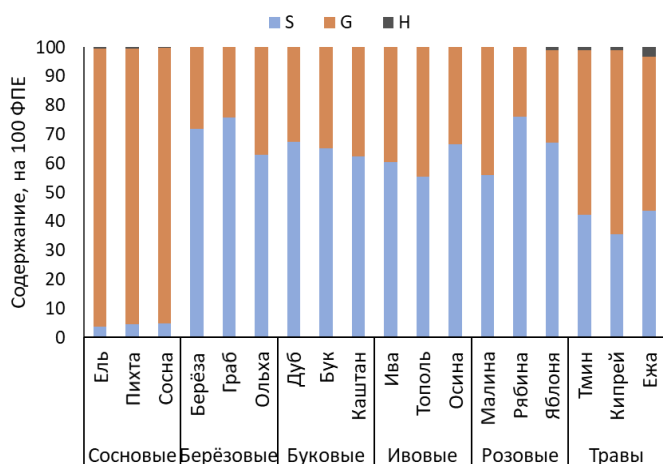


Рисунок 6 – Содержание основных мономерных звеньев в макромолекуле ДЛ

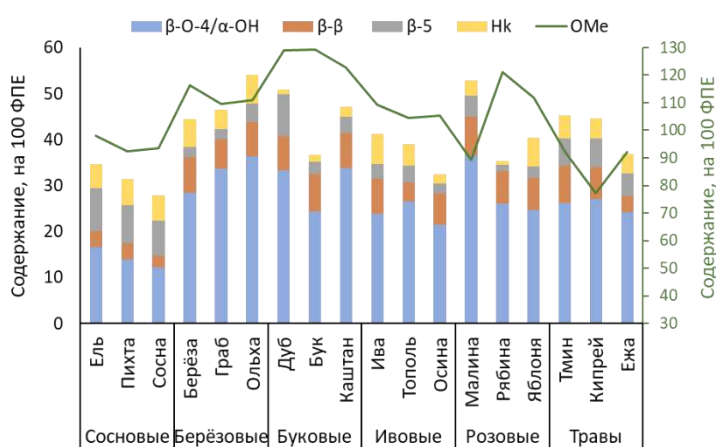


Рисунок 7 – Содержание основных структурных фрагментов, присутствующих в ДЛ

Количество структур Hk для большинства исследованных образцов составило порядка 4-6 на 100 ФПЕ, исключая лигнины представителей семейства Буковые (1-2 на 100 ФПЕ), что говорит о более устойчивой структуре лигнинов данного семейства.

Наличие типов связей, характерных для лигноуглеводного комплекса отмечено у всех исследуемых препаратов ДЛ. Наибольшую долю связей лигнин-углевод составляют бензиловые эфиры, в которых остаток полисахарида связан с лигнином через α-положение. Количество бензил-эфирных связей варьировалось в диапазоне 3,8-6,7 на 100 ФПЕ. Отмечены также следовые количества сложных эфиров глюконовой кислоты. Наибольшее содержание фенил-гликозидных связей отмечено для ДЛ ежи (6,3 на 100 ФПЕ). Присутствие некоторого количества остаточных связей лигнина с углеводами характерно для препаратов ДЛ, так как условия ацидолиза считаются относительно мягкими и полной деструкции лигноуглеводного комплекса не происходит.

Возможные пути валоризации лигнина в зависимости от его структурных особенностей.

Систематизация структурной информации позволяет проанализировать перспективные пути валоризации конкретного вида растительного сырья. На основании полученного массива структурной информации и анализа литературных

Для ДЛ семейства Сосновые содержание β-O-4-связей со свободными бензильными ОН-группами наименьшее из всех рассмотренных препаратов, а лигнины семейств Берёзовые и Буковые имеют в структуре наибольшее количество данных фрагментов, что говорит о большей реакционной способности лигнинов этих семейств.

Соотношение структур резинола и фенилкумарана составило 1:3 для ДЛ хвойных пород и 3:1 для ДЛ лиственных пород. Для ДЛ травянистых растений количество этих структур примерно одинаковое.

Присутствие во всех препаратах фрагментов кетонов Гибберта (Hk) указывает на то, что часть β-O-4-связей подверглась гидролитической деструкции в ходе ацидолиза.

данных могут быть предложены перспективные способы валоризации лигнина в вопросах комплексного использования всех компонентов биомассы.

Так, например, преобладание свободных алифатических ОН-групп в структуре лигнина благоприятствует гидротропным процессам биопереработки при производстве формованных материалов на основе лигнина. Согласно полученным данным по функциональному составу исследуемых лигнинов, для такой стратегии наиболее подходящими породами древесины являются ель, берёза и ольха. Высокая доля фенольных ОН-групп благоприятствует обработке циклическими карбонатами. Такой синтез позволит получить ароматические полиолы в одну стадию для прямого производства пенополиуретанов. Необходимыми характеристиками обладают травянистые растения, а также ель и каштан. Низкомолекулярные травянистые лигнины с *n*-гидроксифенильными группами в структуре (кипрей, ежа) потенциально пригодны для получения фенолов.

Соотношение S/G для лигнинов лиственных пород составило от 1,5 до 3,2 единиц, что говорит о том, что данные лигнины имеют высокий потенциал для последующей переработки в мономеры из-за меньшей склонности к конденсации.

В качестве объектов исследования в данной работе использован один из видов органосольвентных лигнинов – диоксанлигнин, поскольку органосольвентные процессы активно развиваются и при успешном совершенствовании существующих технологий биопереработки наряду с целлюлозой могут быть успешно коммерциализированы продукты на основе лигнина с минимальными рисками для окружающей среды.

Следует отметить, что органосольвентные лигнины обладают преимуществами перед техническими лигнинами благодаря своей растворимости в органических растворителях, что является одним из требований для использования в химии полимеров. По сравнению с сульфатной и сульфитной делигнификацией органосольвентная делигнификация является более экологичным процессом из-за отсутствия вредных серосодержащих выбросов. Кроме того, некоторые органосольвентные процессы позволяют отделить целлюлозу и гемицеллюлозы от лигнина, что оптимизирует переработку каждого из этих компонентов.

Доказательством целесообразности и необходимости модернизации биопереработки послужила пилотная демонстрация нового завода по переработке лигноцеллюлозы на основе древесины бука. Полученными продуктами были растворимая целлюлоза, фенольные олигомеры и яблочная кислота. Варка с использованием 70 % этанола показала высокий выход лигнина из черной ели при сохранении высокого выхода целлюлозы.

Таким образом, состав исходного сырья для биопереработки напрямую зависит от заданных свойств конечных продуктов. Полное вовлечение всех компонентов биомассы в производственные циклы позволит уменьшить количество отходов и повысить экономическую эффективность.

3. Изучение сорбционных свойств лигнинов методом твердотельной ЯМР спектроскопии. Одним из путей валоризации лигнина является использование его в качестве сорбента. Важным аспектом при изучении свойств лигнина и разработке методов его модификации является способность сорбировать и удерживать некоторое количество воды. В связи с этим, актуальной задачей является изучение процессов сорбции паров воды лигнином и, в частности, распределения сорбата по центрам сорбции в макромолекуле. Для оценки влияния особенностей строения лигнинов высших растений нами проведено исследование сорбции паров воды лигнинами березы повислой (*Bétula pendula*) и ели обыкновенной (*Picea abies*) как наиболее типичных представителей лиственных и хвойных пород древесины.

Для изучения сорбционных свойств лигнинов по отношению к парам воды были подготовлены образцы лигнина, гидратированные при относительной влажности воздуха 0 %, 11 %, 32 %, 58 %, 75 %, 95 %, 100 %.

Анализ методом ^1H ЯМР спектроскопии твердого тела.

При низких влагосодержаниях образца на спектрах ^1H ЯМР (рис. 8) наблюдаются два широких сигнала (~ 5 м.д. и $\sim 8,5$ м.д.). Сигнал с химическим сдвигом ~ 5 м.д. предположительно отвечает большей части алифатических протонов образца. Так как данный сигнал близок по положению к сигналу воды (4,7 м.д.), вероятно, в образце при низких влагосодержаниях существуют изолированные области со свободными молекулами воды, сигнал протонов которых накладывается на сигнал протонов лигнина.

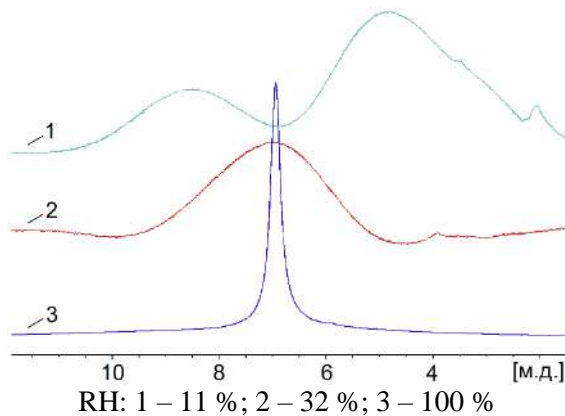


Рисунок 8 – Спектры ^1H ЯМР твердого тела образца диоксанлигнина березы

Сигнал ^1H ЯМР представляет собой средневзвешенную сумму сигналов всех протонов образца. При повышении влагосодержания сигналы постепенно сливаются, и ширина усредненного сигнала уменьшается. Усредненный сигнал занимает промежуточное положение между сигналами связанной и свободной воды.

Следовательно, протоны свободной воды с повышением влагосодержания более интенсивно вовлекаются в протонный обмен, и их подвижность уменьшается, вероятно, за счет образования множественных водородных связей. Таким образом, при влагонасыщении гидратируется весь объем образца, и большинство протонов участвует в обменных процессах.

Так как гидратируется весь полимер, представляет интерес механизм гидратации, в частности распределение воды в лигнине по сорбционным центрам.

Анализ методом ^{13}C ЯМР спектроскопии твердого тела.

При изменении влажности образцов, положение сигналов на спектрах ^{13}C ЯМР практически не изменяется, но с ростом влагосодержания изменяется ширина

сигналов. С ростом влагосодержания ширина большинства сигналов уменьшается, что свидетельствует об увеличении подвижности группировки атомов, отвечающих данному сигналу. На основании относительных изменений ширины сигналов можно сделать вывод, что фрагменты образца гидратируются неравномерно, и некоторые группы сорбируют воду более активно, чем другие. Для получения, в первом приближении, картины распределения воды в образце достаточно рассмотреть только те сигналы, ширина которых уменьшается с ростом влагосодержания образца (т.е. кратность изменения ширины $\geq 1,00$).

Предположив, что вся сорбированная вода аккумулируется вокруг указанных фрагментов, можно вычислить приблизительные доли от общего количества воды, приходящиеся на каждый тип групп (табл. 4).

Таблица 4. Массовая доля воды, сорбированная на разных фрагментах макромолекулы лигнина

Группы	Кратность изменения ширины		Массовая доля воды, %	
	ДЛ-Б	ДЛ-Е	ДЛ-Б	ДЛ-Е
<i>OMe</i>	1,08	1,24	13,7±0,4	12,9±0,2
<i>C_γ</i> при β- <i>O-4</i> связи	1,27	1,55	16,3±0,4	16,1±0,4
<i>C_α</i> при β- <i>O-4</i> связи	0,91	1,13	–	11,7±0,3
<i>C_β</i> при β- <i>O-4</i> связи	1,21	1,28	15,5±0,3	13,3±0,3
<i>C3, C5</i> в <i>C_{Ar-H}</i>	1,65	1,07	21,1±0,5	11,1±0,4
<i>C1, C4</i> в <i>C_{Ar-O}</i>	1,13	1,34	14,5±0,4	13,9±0,2
<i>C3, C5</i> в <i>C_{Ar-O}</i>	1,48	2,01	18,9±0,8	21,0±1,0

Таким образом, по результатам расчетов для ДЛ-Б 68 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть и 32 % на алифатическую. Согласно данным спектроскопии ³¹P ЯМР, количества C5-замещенных и G структурных единиц в образце соотносятся как 2,8:1, следовательно, на долю C5-замещенных и гваяцильных групп приходится ~ 48 % и ~ 20 % сорбированной воды соответственно. Тогда как для ДЛ-Е около 59 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть лигнина и 41 % на алифатическую.

В целом лигнин березы сорбирует пары воды более активно. Это может быть объяснено тем, что молекула лигнина березы, по сравнению с молекулой лигнина ели, содержит почти в 2 раза больше ОН-групп сиригильного типа, которые являются минорными для лигнина ели.

ВЫВОДЫ

1. Впервые применён метод твердотельной ЯМР-спектроскопии к изучению сорбционных свойств лигнинов. Проведен количественный анализ распределения молекул воды по центрам гидратации в макромолекулах лигнина березы и ели. Определено, что для лигнина березы 68 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть и 32 % на алифатическую. Для лигнина ели 59 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть лигнина и 41 % на алифатическую.

2. Усовершенствован подход к определению гидроксильных групп лигнина методом ³¹P ЯМР спектроскопии. Продолжительность регистрации спектра снижена в 17 раз, а себестоимость одного анализа примерно в 25 раз.

3. Исследованы структурные характеристики 18 препаратов диоксанлигнина, выделенных из хвойных пород, лиственных пород и травянистых растений. Выявлены

конкретные различия и сходства в структурах, как между индивидуальными породами, так и между семействами. В частности:

3.1. Для лигнинов семейств Розовые и Буковые, характерно преобладание С5-замещенных структурных звеньев в их составе. Общее содержание гидроксильных групп, в частности фенольных, преобладает в ДЛ травянистых растений. Соотношение структур резинола и фенилкумарана составило 1:3 для ДЛ хвойных пород и 3:1 для ДЛ лиственных пород. Для ДЛ травянистых растений количество этих структур примерно одинаковое.

3.2. Присутствие во всех препаратах фрагментов кетонов Гибберта указало на то, что часть β -О-4-связей подверглась гидролитической деструкции в ходе ацидолиза. Для представителей семейства Буковые количество этих структур оказалось наименьшим, что говорит о более устойчивой структуре лигнинов данного семейства.

3.3. Обнаружено, что все исследуемые препараты лигнинов содержат остаточные углеводы, связанные со структурой. Установлено присутствие фенилгликозидных связей, сложных эфиров глюкуроновой кислоты и бензиловых эфиров. Наибольшую долю связей лигнин-углевод составили бензиловые эфиры (3,8-6,7 на 100 ФПЕ). Присутствие некоторого количества остаточных связей лигнина с углеводами объясняется относительно мягкими условиями ацидолиза, при которых полной деструкции лигноуглеводного комплекса не происходит.

3.4. На основании структурного и функционально-группового анализа исследованных лигнинов предложены возможные пути их дальнейшей переработки. Показано, что стратегии переработки лигнинов должны учитывать структурные особенности лигнинов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

1. Шестаков, С.Л. Совершенствование методики определения гидроксильных групп лигнина методом ЯМР-спектроскопии / С.Л. Шестаков, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, Н.В. Ульяновский, Ю.А. Попова // Химия растительного сырья. – 2017. – № 2. – С. 81 – 88.

2. Попова, Ю.А. Сравнительный анализ лигнинов различных растительных форм с применением спектроскопии ^{31}P -ЯМР / Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников и др. // Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 57 – 64.

3. Shestakov S.L. The study of water sorption with hydrolysis lignin by solid-state NMR spectroscopy / S.L. Shestakov, Yu.A. Popova, A.Yu. Kozhevnikov, D.S. Kosyakov, S.A. Syalov // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2019. – Vol. 21. – P. 325 – 331.

4. Popova, Y.A. Comprehensive analysis of the chemical structure of lignin from raspberry stalks (*Rubus idaeus* L.) / Y.A. Popova, S.L. Shestakov, A.V. Belesov, I.I. Pikovskoi, A.Y. Kozhevnikov // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 164. – P. 3814-3822.

Свидетельства об интеллектуальной собственности

5. База данных «Количественная оценка структурных фрагментов лигнинов различных растений методом двумерной спектроскопии ЯМР». Авторы: Сыпалова Ю.А., Кожевников А.Ю. Свидетельство № 2022622059 от 17.08.2022.

Публикации в сборниках материалов конференций

6. Шестаков, С.Л. Применение методов спектроскопии ЯМР к анализу гидроксильных групп лигнинов / С.Л. Шестаков, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, Н.В. Ульяновский, Ю.А. Попова // Материалы VII Международной конференции «Физикохимия растительных полимеров». – 2017. – Вып. 7. – С. 252 – 254.

7. Popova, Yu.A. Application of solid-state NMR to the study of water sorption with hydrolysis lignin / Yu.A. Popova, S.L. Shestakov, A.Yu. Kozhevnikov, D.S. Kosyakov, A.V. Faleva // Magnetic Resonance and its Applications. Proceedings 16th International School-Conference – 2019. – Vol. 16. – P. 230 – 233.

8. Попова, Ю.А. Применение твердотельной ЯМР-спектроскопии к изучению сорбции воды диоксанлигнином березы / Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников // Материалы VIII Международной конференции «Физикохимия растительных полимеров». – 2019. – Вып. 8. – С. 264 – 268.

9. Shestakov S.L. The application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the calculation of lignin structure formulas / S.L. Shestakov, Yu.A. Popova, A.Yu. Kozhevnikov// Proceedings 18th International school-conference «Magnetic resonance and its applications. Spinus» – 2021. – Vol. 18. – P. 257 – 259.

10. Попова, Ю.А. Функциональный состав и некоторые структурные особенности лигнинов лиственных пород древесины семейств берёзовые (*Betulaceae*) и буковые (*Fagaceae*) / Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников // Материалы IX Международной конференции «Физикохимия растительных полимеров». – 2021. – Вып. 9. – С. 175 – 178.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации, должности лица, составившего отзыв, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095 г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю к.х.н. А.Ю. Кожевникову за помощь в постановке цели и задач исследования, а также в обсуждении полученных результатов; всему коллективу Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» за отзывчивость и помощь в работе.