

На правах рукописи



**Лутошкин Максим Александрович**

**Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и  
металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной  
биомассы**

1.4.4 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Красноярск - 2022

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Кузнецов Борис Николаевич**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Максимов Антон Львович**  
доктор химических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, директор

**Базарнова Наталья Григорьевна**  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», заведующий кафедрой органической химии Института химии и химико-фармацевтических технологий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «12» апреля 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: [dissovet@icct.ru](mailto:dissovet@icct.ru)).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.228.04,  
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

## Общая характеристика работы

### Актуальность и степень разработанности темы.

Растительная биомасса является перспективным возобновляемым сырьем для получения широкого спектра ценных органических веществ. К основным полимерным компонентам лигноцеллюлозной биомассы относятся целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы. Целлюлоза и гемицеллюлозы являются растительными полисахаридами, лигнин – аморфным полимером ароматической природы, структура которого сформирована фенилпропановыми фрагментами. В традиционных процессах химической переработки древесной биомассы, осуществляемых на целлюлозно-бумажных и гидролизных производствах, перерабатывается только целлюлозная составляющая биомассы, а лигнин остается в виде трудноутилизируемых отходов, загрязняющих окружающую среду. В настоящее время отсутствуют эффективные технологии переработки лигнина, образующегося в значительных количествах в качестве отходов целлюлозно-бумажных и гидролизных производств. Этим обусловлена высокая актуальность исследований при создании новых высокотехнологичных методов переработки лигнина в востребованные материалы и установление их физико-химических характеристик.

Растительная биомасса, наряду с полимерными компонентами, содержит ценные низкомолекулярные соединения, в частности, флавоноиды, которые играют важную роль в метаболизме растений. Характерной особенностью этих соединений является их способность образовывать устойчивые хелаты с ионами редкоземельных металлов. Однако, детально процессы взаимодействия флавоноидов с редкоземельными металлами не изучены. Разработка новых подходов к эффективному использованию лигнинов и флавоноидов позволит расширить ассортимент получаемых востребованных продуктов и увеличить экономическую эффективность производств по переработке древесного сырья.

**Цель работы** заключалась в установлении состава, строения и свойств этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины, модифицированных путем сульфатирования сульфаминовой кислотой и каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном, органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнинов и таннинов пихты, а также в изучении процессов взаимодействия флавоноидов с ионами редкоземельных металлов.

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

- Установить состав, строение и термодинамические свойства этаноллигнинов древесины сосны, пихты, осины и березы с использованием методов  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, ТГ/ДТГ, СЭМ, элементного анализа;
- Разработать новый способ синтеза сульфатированных этаноллигнинов пихты, с использованием нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента, и охарактеризовать их методами ИКС, ЯМР, ГПХ и элементного анализа;
- Установить возможность химической модификации этаноллигнинов путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном и охарактеризовать продукты теломеризации методами  $^{31}\text{P}$ -ЯМР и СЭМ;
- Разработать новые способы получения пористых органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнина и таннинов пихты, охарактеризовать их методами ИКС, СЭМ, БЭТ;
- Определить равновесные термодинамические и спектральные характеристики комплексов кверцетина, морина и их производных с редкоземельными металлами.

**Научная новизна.** Методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР впервые установлено содержание и характер распределения гидроксильных групп в этаноллигнинах сосны, пихты, березы и осины. С использованием метода ТГ/ДТГ показано, что гваяцильная структура этаноллигнина хвойной древесины термически более устойчива чем сирингильная структура, преобладающая в этаноллигнине лиственной древесины. Разработан новый

способ синтеза сульфатированного этаноллигнина пихты, основанный на использовании нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента. Методом 2Д ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  установлено, что при оптимальных условиях синтеза сульфаминовая кислота преимущественно реагирует со спиртовыми группами этаноллигнина. По данным метода ГПХ сульфатированный этаноллигнин имеет более высокую молекулярную массу и пониженную степень полидисперсности по сравнению с исходным этаноллигнином. Впервые показана возможность химической модификации этаноллигнинов путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном. Разработан новый способ получения пористых органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнина и танинов пихты, охарактеризована их текстура и строение. Установлена возможность регулирования в широких пределах плотности и пористости ксерогелей путем вариации соотношения танин/этаноллигнин в исходной смеси. Определены константы устойчивости комплексов различных флавоноидов и их производных с ионами редкоземельных металлов в водном растворе.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых способов получения функциональных биополимеров на основе сульфатированных древесных лигнинов, а также пористых органических и углеродных гелей из древесных полифенолов, применяемых в качестве сорбирующих и изоляционных материалов, средств адресной доставки лекарств и других областях. Полученные термодинамические данные о комплексах флавоноидов и редкоземельных металлах могут быть использованы для селективного разделения и концентрирования последних.

**На защиту выносятся:**

-Результаты физико-химического исследования состава, строения и термодинамических свойств этаноллигнинов хвойной (сосна, пихта) и лиственной (береза, осина) древесины.

- Результаты изучения нового процесса сульфатирования этаноллигнина пихты нетоксичной сульфаминовой кислотой и физико-химического исследования строения сульфатированных этаноллигнинов;
- Результаты исследования состава, термической устойчивости и морфологии этаноллигнинов, модифицированных путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном;
- Результаты изучения состава и строения органических и углеродных ксерогелей, полученными новыми методами из этаноллигнина и таннинов пихты;
- Массив данных констант устойчивости комплексов флавоноидов с ионами редкоземельных металлов в водных растворах;

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 129 страницах и включает 31 рисунок, 8 схем и 31 таблицу, 1 приложение, библиография насчитывает 108 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведен краткий обзор научной проблемы, рассматриваемой в диссертации, обоснована актуальность исследования, описываются поставленные цели и задачи, обосновывается научная новизна и актуальность полученных результатов.

**В первой главе** приведен литературный обзор современного состояния исследований по переработке лигнинов в ценные химические продукты, описаны структура, состав и методы получения и модификации лигнинов.

**Во второй главе** описываются экспериментальные и теоретические методы, использованные в настоящем исследовании, представлены данные об используемых материалах.

Этаноллигнины хвойной (пихта, сосна) и лиственной (осина и береза) древесины выделяли путем обработки древесины 60% этанолом в автоклаве при температуре 180 °С. Выход этаноллигнина составил 30-32 мас. % от исходного содержания лигнина в древесине. Сульфатирование этаноллигнина осуществляли сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии мочевины при различных соотношениях этаноллигнин/сульфаминовая кислота/мочевина

Модификацию этаноллигнинов путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном осуществляли в водно-щелочной среде при температуре от 70 до 90 °С с использованием в качестве катализатора комплекса диацетата палладия(II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина.

Для получения органических и углеродных ксерогелей использовали полифенольные соединения –танины и этаноллигнин пихты. Танины были извлечены из коры пихты этанолом после её предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром. Приготовление органических таннин-формальдегидных (ТФ) и таннин-лигнин-формальдегидных (ТЛФ) ксерогелей осуществляли путем смешивания растворенных в этаноле полифенольных веществ с 37% водным раствором формальдегида при комнатной температуре.

Равновесные константы реакций комплексообразования флавоноидов с ионами редкоземельных металлов исследовали спектрофотометрическим методом, подбирая модель взаимодействия через нахождение глобального минимума:

$$f(K, \varepsilon_i) = \sum_{i=1}^n (A_i^\lambda - A_i^{calc})^2 \xrightarrow{K, \varepsilon_i} \min ,$$

где K и  $\varepsilon_i$  это равновесная константа устойчивости исследуемой реакции и молярный коэффициент экстинкции, соответственно.

Для поиска глобального минимума получаемых функций использовали алгоритм Ньютона-Рафсона реализованный в программном пакете *Wolfram Mathematica*.

В третьей главе описываются полученные результаты и проводится их обсуждение.

## 1. Состав, строение и термодимические свойства этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины

Методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР установлено содержание и характер распределения различных по природе гидроксильных групп в этаноллигнинах пихты, сосны, осины, березы и крафт-лигнине. Алифатические, фенольные и карбоксильные ОН-группы лигнинов находятся в различных областях  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектров (Рисунок 1).

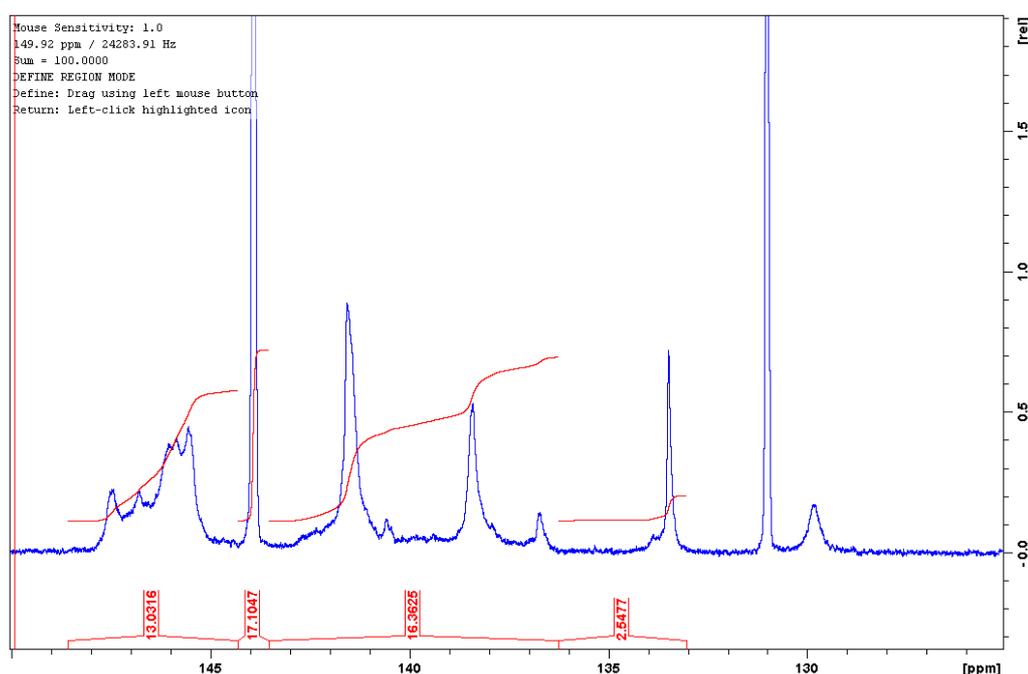


Рисунок 1 – Типичный  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектр пихтового этаноллигнина

Полученные данные о характере распределения различных ОН-групп в лигнинах приведены в таблице 1. Установлено, что этаноллигнины содержат от 6,1 до 5,5 ммоль ОН-групп на 1 грамм полимера. Количество ОН-групп

увеличивается в ряду этаноллигнинов: березовый<осиновый<сосновый <пихтовый.

**Таблица 1** – Распределение ОН-групп в исследуемых лигнинах (ммоль/г)

| Тип ОН-групп                                   | Крафт     | Пихтовый    | Сосновый    | Осиновый  | Березовый   |
|--|-----------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| Алифатические                                  | 2,27±0,03 | 2,27±0,03   | 2,53±0,17   | 2,3 ± 0,2 | 1,77±0,11   |
| Фенольные-ОН                                   | 3,45±0,05 | 3,45±0,05   | 2,88±0,08   | 2,8 ± 0,2 | 3,29±0,02   |
| <i>para</i> -ОН-<br>фенольные и<br>гваяцильные | 2,2±0,1   | 2,53 ± 0,03 | 2,12±0,05   | 1,02±0,04 | 1,085±0,015 |
| С5 замещенные,<br>включая:                     | 1,3±0,1   | 0,81 ± 0,02 | 0,74±0,02   | 1,9±0,1   | 2,18±0,02   |
| -β-5   | 0,22±0,01 | 0,15±0,03   | 0,11±0,01   | 0,17±0,02 | 0,16±0,02   |
| - 4-О-5  | 0,43±0,03 | 0,19±0,01   | 0,164±0,005 | 0,36±0,02 | 0,66±0,10   |
| -5-5.  | 0,55±0,05 | 0,39±0,01   | 0,36±0,02   | 1,3±0,1   | 1,3±0,1     |
| Гваяцильные                                    | 0,47±0,03 | 0,415±0,002 | 0,36±0,01   | 0,18±0,01 | 0,22±0,03   |
| Катехильные                                    | 1,2±0,1   | 1,5±0,1     | 1,6±0,1     | 0,61±0,01 | 0,72±0,03   |
| <i>Para</i> -гидрокси-<br>фенольные            | 0,53±0,03 | 0,44±0,04   | 0,13±0,01   | 0,23±0,01 | 0,14±0,01   |
| Карбоксильные                                  | 0,4±0,02  | 0,33±0,01   | 0,29±0,01   | 0,48±0,02 | 0,40±0,01   |
| Суммарно                                       | 5,75±0,15 | 6,10±0,05   | 5,70±0,23   | 5,6±0,3   | 5,46 ± 0,12 |

Методом ТГ/ ДТГ изучены особенности термического разложения этаноллигнинов хвойной (пихта) и лиственной (осина) древесины в инертной (аргон) и окислительной (воздух) средах. В инертной среде максимум скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этаноллигнина осины сдвинут на 22,4 °С в сторону меньших температур по сравнению с этаноллигнином пихты, а в окислительной среде – на 13°С. Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости синрингильных структур лиственного лигнина по сравнению с гваяцильными структурами хвойного лигнина.

При изучении морфологии образцов этаноллигнинов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что при температуре, около 200 °С происходит размягчение и плавление лигнина.

При этом шероховатые поверхности отдельных частиц исходного лигнина превращались в единую пластичную массу с образованием полостей микронного размера, через которые, вероятно, осуществлялось выделение газообразных веществ. Дальнейшее повышение температуры приводит к более существенным изменениям морфологии поверхности этаноллигнина.

## 2. Состав и строение сульфатированного этаноллигнина пихты, полученного с использованием сульфаминовой кислоты

Предложен новый метод сульфатирования этаноллигнина пихты, основанный на использовании нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента.

Установлено, что степень сульфатирования этаноллигнина сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана существенно возрастает в присутствии мочевины вследствие образования активного сульфатирующего комплекса. Сульфатированный этаноллигнин выделяли в виде аммонийной соли (Схема 1).

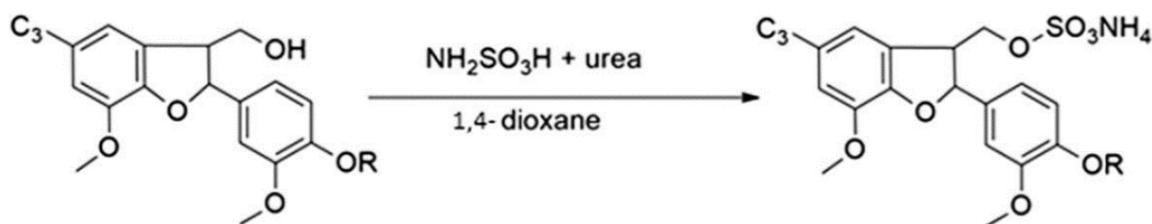
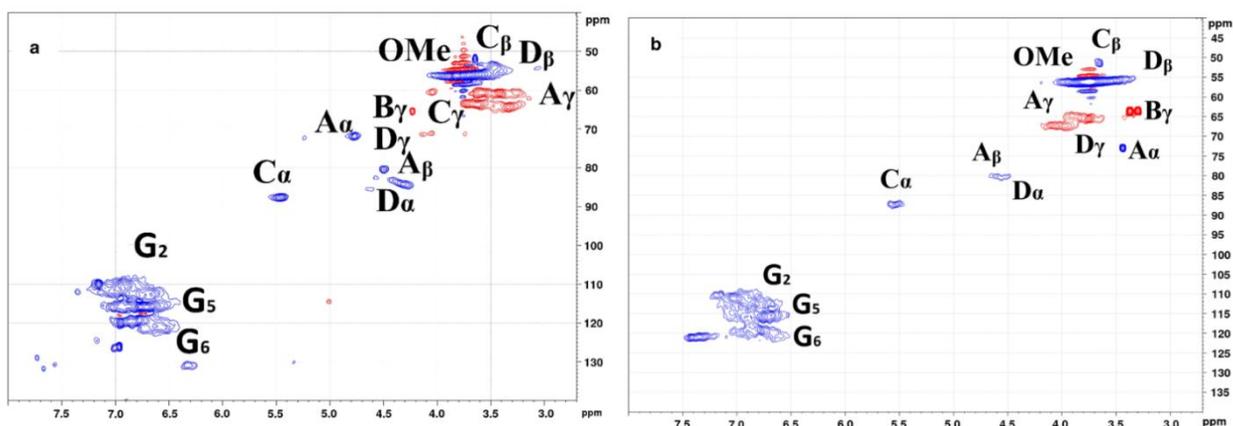


Схема 1 – Сульфатирование этаноллигнинов в диоксане

С целью оптимизации процесса сульфатирования этаноллигнина изучено влияние температуры, соотношение лигнин: сульфатирующий комплекс и продолжительности на содержание серы в сульфатированном этаноллигнине. При оптимальных условиях процесса сульфатирования (температура 90-100 °С, соотношение лигнин / сульфатирующий комплекс 1:2 – 1:3, продолжительность 1,5 – 3 ч.) содержание серы в сульфатированном этаноллигнине достигает 7,9 мас. %.

Строение сульфатированного этанолигнина пихты было установлено с использованием методов ИКС, ЯМР, ГПХ и элементного анализа. В отличие от исходного этанолигнина, в ИК-спектрах аммонийных солей сульфатированного этанолигнина появляются новые интенсивные полосы поглощения в области  $803-861\text{ см}^{-1}$ , соответствующие С–О–S-валентным колебаниям  $\text{SO}_3$ -группы и широкие полосы поглощения в области  $1270-1200\text{ см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным валентным колебаниям группы  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  и скелетным колебаниям гваяцильного кольца.

Более подробная информация о структуре сульфатированного этанолигнина была получена с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии (Рисунок 2, Таблица 2).



**Рисунок 2** – Области сигналов ароматических и алифатических атомов в спектрах HSQC: А – этанолигнин пихты; В – сульфатированный этанолигнин пихты

Установлено, что при сульфатировании этанолигнина пихты сульфаминовой кислотой реагируют только спиртовые ОН-группы, а именно группы ОН при  $\text{CH}_\alpha$  и  $\text{CH}_{2\gamma}$  во фрагментах  $\beta$ -арилового эфира ( $\beta$ -О-4), ОН-группы при  $\text{CH}_\gamma$  во фрагментах фенилкумарана и ОН-группы при  $\text{CH}_{2\gamma}$  в концевых фрагментах кониферилового спирта.

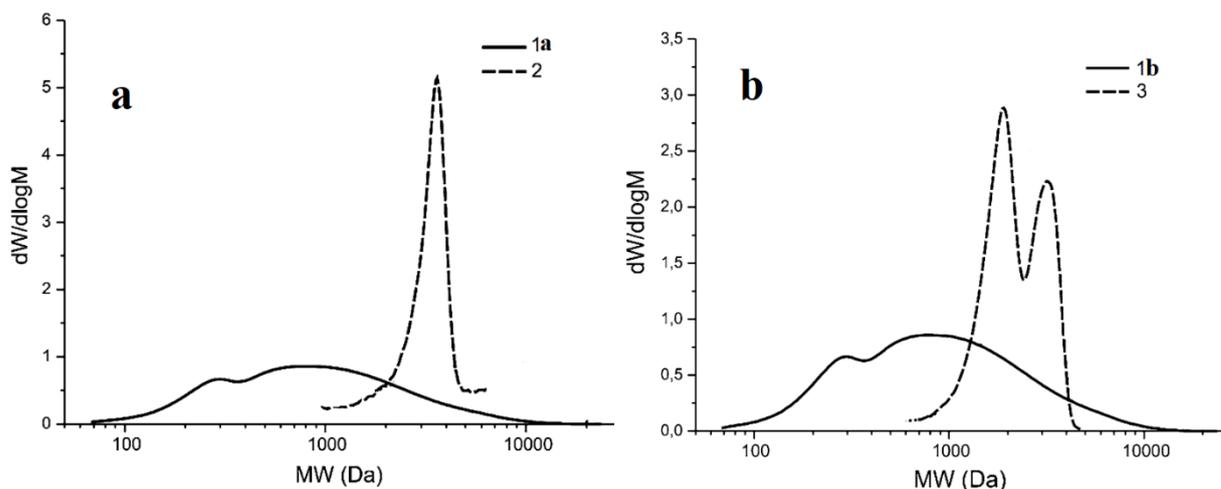
Методом ГПХ установлено, что образцы сульфатированного

этаноллигнина пихты не содержат продуктов с молекулярной массой менее 1 кДа (Рисунок 3).

**Таблица 2** – Соответствие  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  сигналов в HSQC-спектрах образцов исходного и сульфатированного этаноллигнина пихты

| Фрагменты  | $\delta^1_{\text{H}} / \delta^{13}_{\text{C}}$<br>лигнин,<br>ppm | $\delta^1_{\text{H}} / \delta^{13}_{\text{C}}$<br>сульфатированный<br>лигнин, ppm |
|--|--|---|
| (CH) <sub>2</sub> в гваяцильных фрагментах (G <sub>2</sub> )             | 6,90/111,0   | 7,0/111,1 0   |
| (CH) <sub>5</sub> в гваяцильных фрагментах G <sub>5</sub>                | 6,70/115,9   | 6,70/115,8  |
| (CH) <sub>6</sub> в гваяцильных фрагментах G <sub>6</sub>                | 6,76/119,2   | 6,77/119,1  |
| CH <sub>α</sub> в пинорезинольных фрагментах (D <sub>α</sub> )           | 4,61/85,3  | 4,56/83,8   |
| CH <sub>β</sub> в пинорезинольных фрагментах (D <sub>β</sub> )           | 3,06/54,3  | 3,20/54,8   |
| CH <sub>2</sub> γ в пинорезинольных фрагментах (D <sub>γ</sub> )         | 4,14,<br>3,89/71,8   | 4,12, 3,82/ 70,1  |
| CH <sub>α</sub> в фенольных кумариновых фрагментов (C <sub>α</sub> )     | 5,45/87,8  | 5,54/87,9   |
| CH <sub>β</sub> в фенольных кумариновых фрагментов (C <sub>β</sub> )     | 3,61/52,2  | 3,70/51,6   |
| CH <sub>2</sub> γ в фенольных кумариновых фрагментов (C <sub>γ</sub> )   | 3,66/63,5  | 4,04/67,5   |
| CH <sub>α</sub> в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A <sub>α</sub> )    | 4,77/71,5  | 3,44/73,2   |
| CH <sub>β</sub> в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A <sub>β</sub> )    | 4,30/84,2  | 4,59/80,5   |
| CH <sub>2</sub> γ в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A <sub>γ</sub> )  | 3,50/60,9  | 4,02/67,3   |
| CH <sub>2</sub> γ в кониферильных спиртовых фрагментов (B <sub>γ</sub> ) | 4,09/61,9  | 3,33/64,6   |

По сравнению с исходным этаноллигнином пихты сульфатированный этаноллигнин имеет более высокую молекулярную массу и меньшую полидисперсность.



**Рисунок 3** – Кривые молекулярно-массового распределения исходного и сульфатированного этанолигнина пихты; а: 1а-исходный этанолигнин; 2 – сульфатированный этанолигнин (80°C, 180 мин.; 5.5 % мас. S); б: 1б-исходный этанолигнин, 3 – сульфатированный этанолигнин (90°C, 240 мин; 7.1 % мас. S)

### 3. Состав и свойства этанолигнинов, модифицированных каталитической теломеризацией с 1,3-бутадиеном

Для модификации этанолигнинов пихты, сосны, осины, березы и технического крафт-лигнина впервые использована реакция каталитической теломеризации лигнинов 1,3-бутадиеном в присутствии катализатора – комплекса диацетата палладия (II) с натриевой солью трисульфата-трифенилфосфина, осуществляемая в интервале температур 70-90 °С.

С использованием методов <sup>31</sup>P-ЯМР и сканирующей электронной микроскопии установлены состав и содержание ОН-групп, термическая устойчивость и морфология этанолигнинов, модифицированных путем теломеризации с 1,3-бутадиеном.

Наиболее реакционноспособными в реакциях теломеризации с 1,3-бутадиеном являются фенольные и спиртовые ОН-группы этанолигнинов. В теломеризованных этанолигнинах содержание фенольных и алифатических ОН-групп уменьшается, а карбоксильных групп остается таким же, как и в

исходных этаноллигнинах.

Наблюдаются заметные изменения в морфологии поверхности образцов лигнинов модифицированных теломеризацией. Для этаноллигнина осины и крафт-лигнина в результате теломеризации наблюдается переход от аморфной к более упорядоченной и сегментированной структуре. Для этаноллигнина пихты наблюдается переход к зернистой структуре с наличием открытых макропор.

#### **4. Строение и свойства пористых органических и углеродных ксерогелей полученных с использованием таннинов и этаноллигнина пихты**

Предложено использовать в качестве альтернативы таннинам квербахо, применяемым для получения полимерных гелей, новый источник полифенольных соединений – таннины коры и этаноллигнин древесины пихты.

Изучено влияние условий золь-гель синтеза конденсации формальдегида с таннинами и этаноллигнином пихты на строение и свойства получаемых органических ксерогелей. Показано, что кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) и пористость ( $w$ ) органических ксерогелей можно регулировать путем вариации соотношения таннины / этаноллигнин в реакционной смеси (Таблица 3). С ростом содержания лигнина кажущая плотность ксерогеля может снижаться от 0,65 до 0,11 г/см<sup>3</sup>.

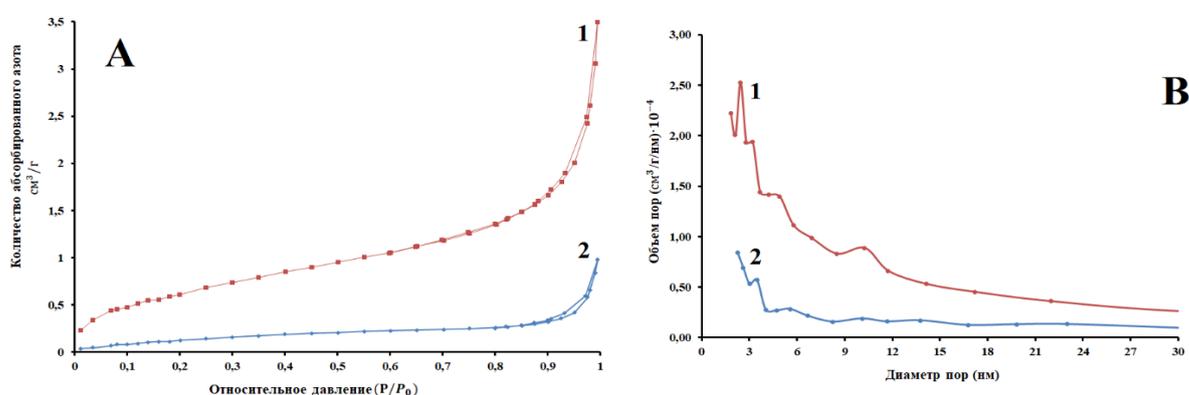
Методом БЭТ показано, что повышение значения рН среды при добавлении в реакционную смесь NaOH способствует развитию пористости получаемого органического ТФ геля. Однако при этом формируется механически непрочный гель, который после сушки представляет собой порошок кирпично-красного цвета.

Изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые, демонстрирующие распределение пор по размерам, рассчитанные методом ВЖН для образцов органических ксерогелей с различным соотношением Т/Л, приведены на рисунке 4.

**Таблица 3** – Значения кажущейся плотности и пористости органических таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей с различным содержанием лигнина

| Массовое соотношение таннины/лигнин | 1:0  | 1:0,25 | 1:0,5 | 1:0,75 | 1:1,0 | 1:1,5 | 1:2,0 | 0,25:1,0 |
|-------------------------------------|------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|----------|
| $\rho_{\text{каж}}, \text{Г/см}^3$  | 0,67 | 0,65   | 0,63  | 0,61   | 0,11  | 0,16  | 0,19  | 0,30     |
| W, % отн.                           | 52,5 | 53,9   | 55,3  | 57,2   | 92,2  | 88,6  | 86,5  | 78,7     |

Изотермы образцов принадлежат IV типу, характерному для материалов с мезопористой структурой. Изотермы имеют петли гистерезиса, характерные для капиллярной конденсации в мезопорах. Как видно из этих изотерм, объем мезопор увеличивается с увеличением содержания лигнина в составе геля.

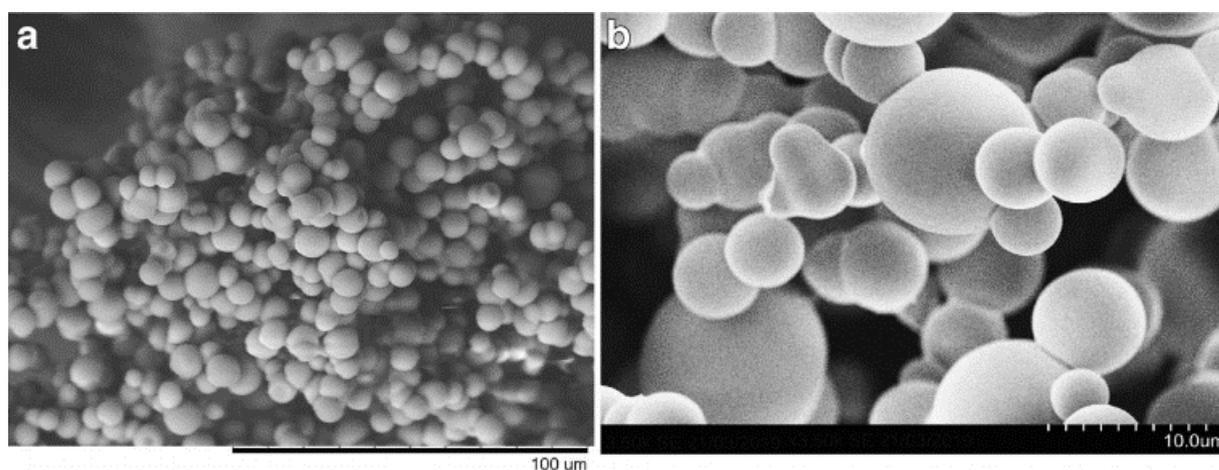


**Рисунок 4** – Изотермы адсорбции-десорбции азота (А) и характер распределения объема от их диаметра (В); кривая 1 – образец ксерогеля с соотношением Т:Л=1:1; кривая 2 – образец с соотношением Т:Л=1:0.25

Образцы ТЛФ органических ксерогелей характеризуются наличием мезо- и макропор диаметром от 2 до 100 нм. Образец Т/Ф ксерогеля имеет меньшую плотность и содержит больше мезопор с диаметром до 5 нм.

В ИК-спектре ТЛФ ксерогеля присутствуют полосы поглощения при 1503, 1275 и 1034  $\text{см}^{-1}$ , характерные для лигнина гваяцильного типа. Очевидно, образующийся ксерогель представляет собой сополимер макромолекул таннинов и лигнина.

По данным метода СЭМ полученные органические ксерогели имеют структуру, сформированную микро- и наночастицами (Рисунок 5).



**Рисунок 5** – СЭМ изображения образцов органических ксерогелей (а – увеличение 10000 раз, соотношение Т/Л 1:0,5; б – увеличение в 45000 раз, соотношение Т/Л 1:1)

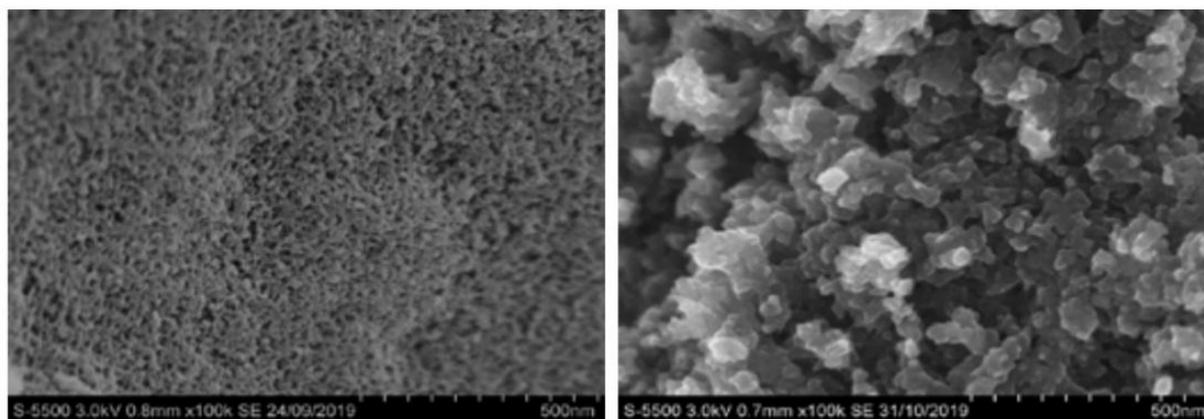
Углеродные таннин-лигнин-формальдегидные гели были получены карбонизацией органических ксерогелей при 900 °С, синтезированных золь-гель конденсацией формальдегида с таннинами и этаноллигнином пихты. Изучено влияние массового соотношения Т/Л на выход, кажущуюся плотность, удельную поверхность и объем пор углеродных гелей (Таблица 4). Установлено, что с ростом отношения Т/Л в исходном органическом геле плотность ТЛФ углеродных гелей сначала возрастает до 0,60  $\text{г}/\text{см}^3$  а затем снижается до 0,20 и 0,13  $\text{г}/\text{см}^3$ .

По данным метода БЭТ наиболее высокой удельной поверхностью (538 м<sup>2</sup>/г) отличается углеродный ТЛФ-гель, полученный при отношении Т/Л, равном 1:2. Строение углеродных ТФ и ТЛФ гелей изучено методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 6).

**Таблица 4** – Выход и некоторые характеристики углеродных ТФ и ТЛФ гелей

| Отношения таннины:<br>лигнин      | 1:0  | 1:0,2 | 1:0,5 | 1:1  | 1:2  |
|-----------------------------------|------|-------|-------|------|------|
| Выход углеродного<br>геля, % мас. | 42,2 | 43,0  | 47,5  | 45,2 | 41,8 |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>        | 0,52 | 0,59  | 0,60  | 0,20 | 0,13 |
| $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г     | 483  | 431   | 290   | 457  | 536  |
| $V_{пор}$ , Г/см <sup>3</sup>     | 0,24 | 0,22  | 0,15  | 0,23 | 0,26 |

Установлено, что размер первичных глобулярных частиц оказывает определяющее влияние на структуру углеродных гелей. Размер частиц-глобул возрастает с повышением содержания лигнина в составе органического таннин-лигнин-формальдегидного ксерогеля, что приводит к формированию менее упорядоченной структуры углеродного геля.



а – углеродный ТФ ксерогель

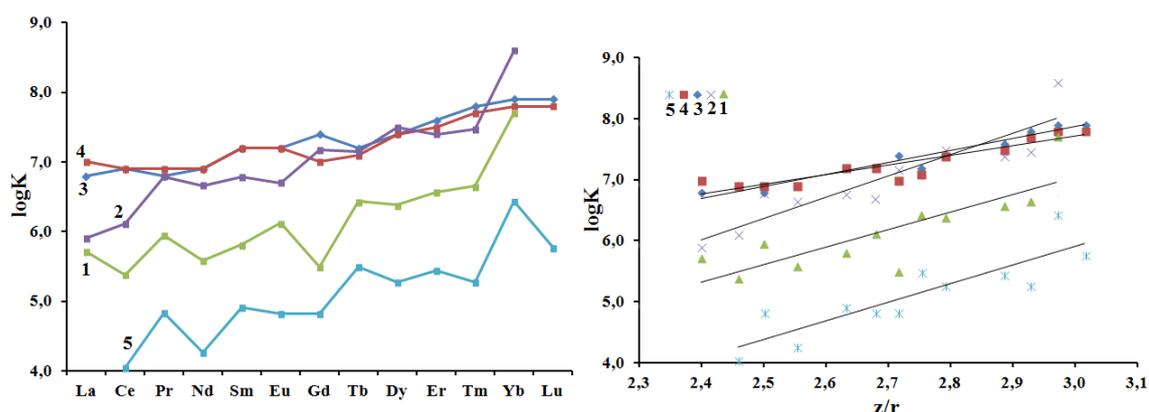
б – углеродный ТЛФ ксерогель

**Рисунок 6** – СЭМ-изображения образцов таннин-формальдегидного (а) и таннин-лигнин-формальдегидного (б) углеродных гелей при увеличении 10<sup>5</sup> раз (Т/Л = 1:0,5)

Полученные органические ксерогели являются негорючими и их можно использовать в качестве термостойких и огнезащитных материалов. Углеродные гели могут найти применение в качестве сорбентов, подложек катализаторов и изоляционных материалов.

## 5. Изучение взаимодействия флавоноидов и редкоземельных металлов в водных растворах

Определены термодинамические параметры комплексов, образуемых флавоноидами и ионами редкоземельных металлов и предложены их возможные структуры. Изучены системы металл-флавоноид с двумя индивидуальными флавоноидами (морин и кверцетин) и их сульфо-и бромпроизводными. На рисунке 7 изображены графики, визуализирующие полученные данные.



**Рисунок 7** – График зависимости логарифма констант устойчивости от природы редкоземельного металла (слева) и от величины ионного потенциала ( $z/r$ , справа). **1**–кверцетин; **2** – кверцетин-5'-сульфоная кислота; **3** – морин; **4** – морин-5'-сульфоная кислота; **5** – б-бромокверцетин.

Установлено, что кулоновская модель электростатического взаимодействия в наилучшей степени описывает изучаемые системы. На рисунке 8 визуализирован полученный массив данных о константах устойчивости, а также их зависимости от ионного потенциала.

На основе расчетов методом DFT предложены наиболее вероятные

структуры образующихся комплексов флавоноидов с редкоземельными металлами. Полученные данные могут быть использованы для разработки методов экстракции редкоземельных металлов и синтеза новых ионообменных смол с привитыми флавоноидами, способными селективно взаимодействовать с лантаноидами.

### Выводы

1. Впервые методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР установлено содержание и характер распределения различных гидроксильных групп (фенольных, карбоксильных и алифатических) в этаноллигнинах сосны, пихты, березы, осины и крафт-лигнине. Показано, что общее содержание ОН-групп в изученных лигнинах варьируется в пределах от 5,46 до 6,10 ммоль/г.

Методом ТГ/ДТГ установлено, что максимум скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этаноллигнина осины сдвинут в сторону меньших температур по сравнению с этаноллигнином пихты на 22,4 °С в инертной и на 13 °С в окислительной (воздух) средах. Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости сиригильных структур лиственного лигнина по сравнению с гваяцильными структурами хвойного лигнина.

2. Разработан новый метод сульфатирования этаноллигнина пихты, основанный на использовании нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента. Впервые определены оптимальные условия сульфатирования этаноллигнина пихты смесью сульфаминовая кислота – мочевины в 1,4-диоксане (температура 90–100 °С), мольное соотношение лигнин:сульфатирующий комплекс 1:2-1:3, продолжительность 1,5–3 ч, которые позволяют получить сульфатированный этаноллигнин с высоким выходом и содержанием серы. Методом 2D ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  установлено, что с сульфаминовой кислотой преимущественно реагируют спиртовые группы этаноллигнина пихты. Методом гель-проникающей

хроматографии установлено, что сульфатированный этаноллигнин пихты имеет более высокую молекулярную массу и пониженную степень полидисперсности по сравнению с исходным этаноллигнином.

3. Впервые показана возможность химической модификации этаноллигнинов, модифицированных путем теломеризации с 1,3-бутадиеном с использованием в качестве катализатора комплекса диацетата палладия(II) с трисульфатом трифенилфосфина. По данным  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектроскопии в реакциях теломеризации участвуют фенольные и спиртовые гидроксильные группы, а карбоксильные группы являются мало реакционноспособными.

4. Разработан новый метод синтеза органических ксерогелей, основанный на конденсации таннинов и этаноллигнинов пихты с формальдегидом. Показана возможность регулирования плотности и пористости ксерогелей путем варьирования соотношения таннины/этаноллигнин в исходной смеси. Полученные органические ксерогели являются негорючими и их можно использовать в качестве термостойких и огнезащитных материалов.

Карбонизацией органических ксерогелей при температуре 900 °С получены пористые углеродные гели, характеристики которых (плотность, удельная поверхность, размер и объем пор) можно регулировать путем вариации соотношения таннины / лигнин в исходном ксерогеле. Углеродные гели могут использоваться в качестве сорбентов, подложек, катализаторов и изоляционных материалов.

5. Определены константы устойчивости комплексов различных флавоноидов с ионами редкоземельных металлов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) в водной среде, при различных ионной силе и рН. Показано доминирование электростатического взаимодействия в связи металл-флавоноид. На основе расчетов методом DFT были предложены наиболее вероятные структуры образующихся комплексов.

## Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

### *Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2021. – V. 11. – P. 1565–1573.
2. Лутошкин М.А., Ратабоул Ф., Дьякович Л., Маляр Ю.Н., Кузнецов Б.Н. Состав и строение этаноллигниновхвойной и лиственной древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном // *Журнал СФУ. Химия*. – 2021. – № 4. – С. 539–551.
3. Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Malyar Yu. N., Skvortsova G.P., Lutoshkin M.A. Optimization of the process of abies ethanol lignin sulfation by sulfamic acid–urea mixture in 1,4-dioxane medium // *Wood Science and Technology*. – 2020. – V. 54. – N 2.– P. 365–381.
4. Микова Н.М., Жижаев А.М., Иванов И.П., Лутошкин М.А., Кузнецов Б.Н. Изучение строения и свойств углеродных гелей из лигнина и таннинов пихты // *Журнал СФУ. Химия*. – 2020.– Т. 13. – N. 1. – С. 109–121.
5. Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Kuznetsov B.N., Kazachenko A.S. Aqueous Complexation of Morin and Its Sulfonate Derivative with Lanthanum(III) and Trivalent Lanthanides // *Journal of Solution Chemistry*. – 2019. – V. 48.– N 5.– P. 676–688.
6. Lutoshkin M.A., Levdanskiy V.A., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N. A spectrophotometric and DFT study of the behavior of 6-bromoquercetin in aqueous solution // *Chemical Papers*. – 2019. – V. 73. – N 5.– P. 1731–1741.
7. Кузнецов Б.Н., Васильева Н.Ю., Казаченко А.С., Скворцова Г.П., Левданский В.А., Лутошкин М.А. Разработка метода сульфатирования этаноллигнина древесины пихты с использованием сульфаминовой кислоты // *Журнал СФУ. Химия*. – 2018. – Т. 11. – N. 3. – С. 122–130.

8. Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N., Levdansky V.A. Complexation of rare earth metals by quercetin and quercetin-5'-sulfonic acid in acidic aqueous solution // Main Group Chemistry. – 2018. – V. 17. – N 1. – P. 17–25.

*Тезисы докладов*

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Казаченко А.С., Лутошкин М.А., Ратабоул Ф., Дьякович Л. Новые продукты получения малотоннажных химических продуктов из биомассы лиственницы. XXXI Международная научно-техническая конференция "Реактив-2018", Минск Беларусь, 2-4 октября 2018 г, С. 544.
2. Лутошкин М.А. Изучение реакции теломеризации 1,3-бутадиеном различных видов лигнинов с использованием метода  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектроскопии. Сборник тезисов школы молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Красноярск, Россия 1-4 октября 2019 г, С. 35.
3. Лутошкин М.А. Изучение взаимодействия редкоземельных металлов с флавоноидами. XXII Сборник материалов конференции молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН, 18 апреля 2020 г, С. 26.