

DOI: 10.17516/1998-2836-0261

УДК 661.832.2:544.723

## Composition and Structure of Ethanol-Lignins of Coniferous and Deciduous Wood and Products of their Catalytic Telomerization with 1,3-Butadiene

**Maxim A. Lutoshkin<sup>a</sup>,  
Franck Rataboul<sup>b</sup>, Laurent Djakovitch<sup>b</sup>,  
Yuriy N. Malyar<sup>a,c</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a,c</sup>**  
*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology  
SB RAS  
Krasnoyarsk, Russian Federation  
<sup>b</sup>IRCELYON  
Lyon, France  
<sup>c</sup>Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 29.10.2021, received in revised form 15.11.2021, accepted 30.11.2021

**Abstract.** The composition and structure of ethanol-lignins of coniferous (abies, pine) and deciduous (aspen, birch) wood and products of their catalytic telomerization with 1,3-butadiene has been studied with use of the methods <sup>31</sup>P-NMR, gel-permeation chromatography, scanning electron microscopy and elemental analysis. Data on the nature and content of hydroxyl groups in ethanol-lignins were obtained using phosphorylation of lignins with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane. The studied lignins differ from each other in the content of aliphatic, phenolic and carboxyl groups. The total content of hydroxyl groups increases in the series of ethanol-lignins: birch < aspen < pine < abies. For the modification of ethanol-lignins, the reaction of catalytic telomerization with 1,3-butadiene was used at 70 °C and 90 °C in the presence of a complex of palladium (II) diacetate with the sodium salt of triphenylphosphine trisulfate. By comparing the number of aliphatic, phenolic and carboxyl OH- groups in the initial and telomerized ethanol-lignins, it was found that only aliphatic and phenolic hydroxyl groups participate in the telomerization reaction. Telomerization of ethanol-lignins with 1,3-butadiene increases their average molecular weight and reduces polydispersity. The morphology of telomerized and initial samples of ethanol-lignins varies significantly.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: maximsfu@yahoo.com

**Keywords:** ethanol-lignin, abies, pins, aspen, birch, OH-groups, content,  $^{31}\text{P}$ -NMR, catalytic telomerization, 1,3-butadiene.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21–13–00250), using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

*Citation:* Lutoshkin, M. A., Rataboul, F., Djakovitch, L., Malyar, Yu. N., Kuznetsov, B. N. Composition and structure of ethanol-lignins of coniferous and deciduous wood and products of their catalytic telomerization with 1,3-butadiene, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 539–551. DOI: 10.17516/1998-2836-0261

## **Состав и строение этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном**

**М. А. Лутошкин<sup>а</sup>, Ф. Ратабул<sup>б</sup>,  
Л. Дьякович<sup>б</sup>, Ю. Н. Маляр<sup>а,в</sup>, Б. Н. Кузнецов<sup>а,в</sup>**

*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии*

*ФИЦ КНЦ СО РАН*

*Российская Федерация, Красноярск*

*<sup>б</sup>IRCELYON*

*Lyon, France*

*<sup>в</sup>Сибирский федеральный университет*

*Российская Федерация, Красноярск*

**Аннотация.** Методами  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, гель-проникающей хроматографии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа изучены состав и строение этаноллигнинов хвойной (пихта, сосна) и лиственной (осина, береза) древесин и продуктов их каталитической теломеризации 1,3-бутадиеном. Данные о природе и количестве гидроксильных групп в этаноллигнинах получены с использованием фосфорилирования лигнинов 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфоланом. Изученные этаноллигнины отличаются друг от друга содержанием алифатических, фенольных и карбоксильных групп. Общее количество гидроксильных групп увеличивается в ряду этаноллигнинов: березы / осины / сосны / пихты. Для модификации свойств этаноллигнинов использована реакция каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном при 70 и 90 °С в присутствии комплекса диацетата палладия (II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина. Путем сопоставления количества алифатических, фенольных и карбоксильных OH-групп в исходных и теломеризованных этаноллигнинах установлено, что в реакции теломеризации участвуют только алифатические и фенольные гидроксильные группы. Теломеризация этаноллигнинов 1,3-бутадиеном увеличивает их среднюю молекулярную массу и снижает полидисперсность. Морфология теломеризованных и исходных образцов этаноллигнинов существенно различается.

**Ключевые слова:** этанолигнин, пихты, сосны, осины, березы, ОН-группы, содержание,  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, каталитическая теломеризация, 1,3-бутадиен.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21–13–00250) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Лутошкин, М. А. Состав и строение этанолигнинов хвойной и лиственной древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном / М. А. Лутошкин, Ф. Ратабул, Л. Дьякович, Ю. Н. Маляр, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 539–551. DOI: 10.17516/1998-2836-0261

## Введение

Огромные ресурсы возобновляемой лигниноцеллюлозной биомассы представлены древесиной, которая состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы [1]. Традиционные технологии химической переработки древесины направлены на получение целевых продуктов преимущественно из целлюлозы, при этом лигнин остается крупнотоннажным отходом [2].

Перспективные технологии глубокой переработки древесины ориентированы на использование всех основных компонентов биомассы [3–5]. Одной из наиболее актуальных задач является разработка высокотехнологичных методов утилизации лигнина.

Лигнин – ароматический полимер, содержание которого в древесине достигает 30 мас.%. Он состоит из гваяцильных, сирингильных и гидроксифенилпропановых мономерных единиц, связанных между собой углерод-кислородными и углерод-углеродными связями. Лигнины хвойных пород в основном состоят из структур гваяцильного типа с небольшим количеством структур сирингильного и р-гидроксифенильного типов. Лигнины лиственных пород преимущественно содержат структуры сирингильного типа и небольшое количество гваяцильных компонентов.

В настоящее время исследуются различные пути переработки лигнина в ценные химические продукты, основные из них деполимеризация до мономерных соединений и химическая модификация. [7–11] Химическая модификация лигнинов используется для получения новых функциональных полимеров, например биологически активных сульфатированных лигнинов [10]. При этом предпочтение отдается использованию органосольVENTных лигнинов, образующихся при получении целлюлозы в среде органических растворителей [12]. ОрганосольVENTные лигнины в отличие от традиционных технических лигнинов не содержат серы и неорганических примесей, имеют менее конденсированную структуру и обладают повышенной реакционной способностью.

Введение новых функциональных групп в структуру органосольVENTных лигнинов позволяет изменять их растворимость, гидрофобность, биологическую активность и другие свойства. В частности, гидроксильные группы лигнина могут участвовать в реакциях сополимеризации (теломеризации) с непредельными легкими углеводородами, например с пропандиеном или 1,3-бутадиеном.

На примере полисахаридов (крахмала) было показано, что свойства продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном могут существенно отличаться от свойств исходных

полимеров [13, 14]. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о процессах теломеризации лигнинов с диенами.

Целью настоящей работы являлось изучение состава и строения этаноллигнинов различных пород древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны этаноллигнины, выделенные из опилок различных видов древесины – сосны, пихты, осины, березы. Этаноллигнины получали обработкой древесных опилок 60%-ным водным раствором этанола в автоклаве при температуре 180 °С в течение 2 ч по методике [15].

Теломеризацию этаноллигнинов 1,3-бутадиеном проводили следующим образом.

Навеску этаноллигнина (0,35 г) растворяли в 70 мл дистиллированной воды с добавлением 0,35 г гидроксида натрия. Катализатор готовили, добавляя в приготовленный раствор этаноллигнина 69 мг натриевой соли трисульфата трифенилфосфина и 13 мг диацетата палладия. Раствор переносили в стальной реактор объемом 100 см<sup>3</sup>, после чего свободный объем заполняли аргоном или 1,3-бутадиеном. Масса бутадиена в каждом случае составляла 2,5±0,1 г. Реакцию теломеризации проводили в течении 2 ч при температурах 70 и 90 °С при интенсивном перемешивании. После завершения реакции теломеризованный лигнин осаждали из раствора 10%-ным раствором соляной кислоты. Осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой.

Для съемки <sup>31</sup>P-ЯМР-спектров образец (0,01–0,03 г) растворяли в смеси дейтерированных растворителей ДМФ/пиридин(1:1v/v) с добавлением циклогексанола в качестве стандарта. Для фосфорилирования образцов лигнина использовали 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфалан, который добавляли в количестве 0,1 г (рис. 1). Также к смеси добавляли дейтерированный хлороформ.

ЯМР-спектры (включая двухмерные) были записаны при 25 °С на спектрометре Bruker AVANCEIII (600 MHz (<sup>1</sup>H) и 155 MHz (<sup>13</sup>C), 240 MHz (<sup>31</sup>P)) Красноярского центра коллективного пользования. Концентрацию ОН-групп рассчитывали по интегральной интенсивности соответствующих областей, сравнивая их с площадью пика стандарта – циклогексанола.

Молекулярно-массовое распределение образцов определяли на многодетекторной системе GPC / SEC Agilent 1200 Infinity II с тройным детектированием: рефрактометром (PL), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на двух колонках Aquagel-OH Mixed-M (300 × 7,5 мм, 8 мкм), используя хлороформ в качестве подвижной фазы. Колонку

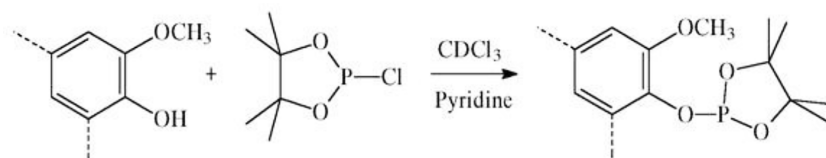


Рис. 1. Фосфорилирование лигнинов

Fig. 1. Phosphorylation of lignins

калибровали по стандартам полиэтиленгликоля (Agilent, Санта-Клара, Калифорния, США). Скорость потока элюента составляла 1 мл / мин, а объем пробы – 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в подвижной фазе (1 мг / мл) и фильтровали через гидрофильный мембранный фильтр из PTFE0,22 мкм (Agilent). Сбор и обработка данных выполнялись с помощью программного обеспечения Agilent GPC / SEC MDS.

Элементный анализ лигнинов выполнен на элементном анализаторе FlashEA-1112 (ThermoQuest, Италия).

### Результаты и обсуждение

#### *Определение содержания гидроксильных групп в этанолигнинах*

Данные элементного анализа древесных этанолигнинов приведены в табл. 1.

В структуре лигнина содержатся разнообразные ОН-группы, способные участвовать в реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном. С использованием метода  $^{31}\text{P}$ -ЯМР установлена природа и содержание различных гидроксильных групп в этанолигнинах лиственной и хвойной древесины.

Таблица 1. Элементный состав древесных этанолигнинов\*

Table 1. Elemental composition of wood ethanol-lignins\*

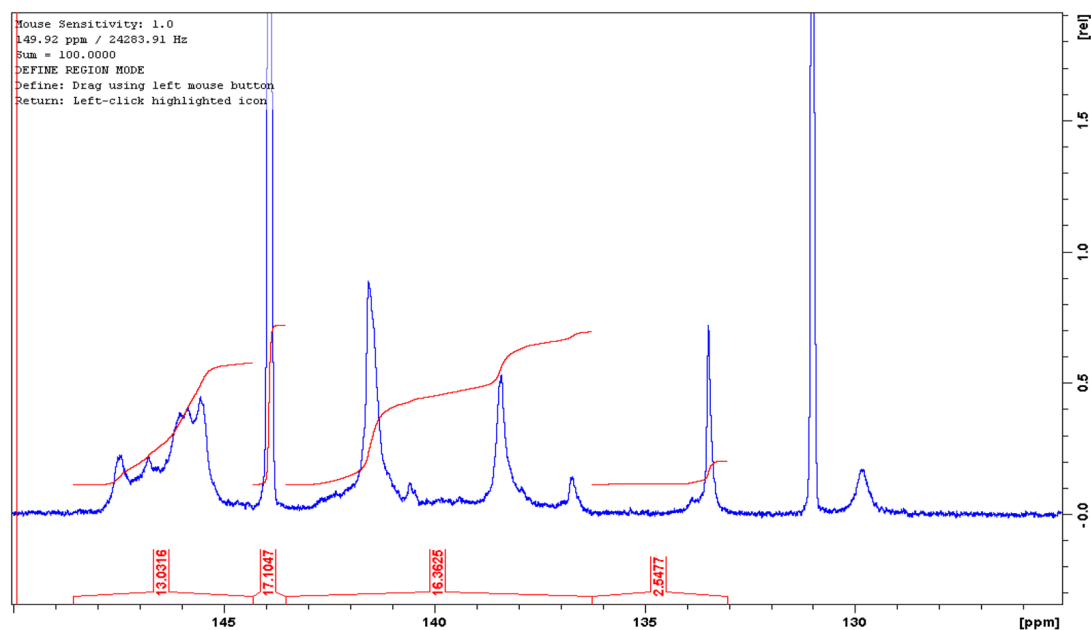
Этанолигнин	С (% мас.)	Н (% мас.)	O <sub>diff</sub> (% мас.)
Пихты	66,34	5,94	27,54
Сосны	65,28	6,06	29,49
Осины	63,01	6,26	30,73
Березы	63,62	6,04	30,34

\* – содержание кислорода рассчитано по разнице.

Интегрирование площадей пиков в ЯМР-спектре позволяет дифференцировать различные типы ОН-групп и рассчитывать их содержание в этанолигнинах. Типичный  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр изображен на рис. 2.

В спектре можно выделить несколько областей, соответствующих различным ОН-группам: область от 150 до 145,5 ppm соответствует алифатическим ОН-группам, пик при 139 ppm принадлежит циклогексанолу, используемому в качестве стандарта, область при 144,7–136,6 ppm соответствует фенольным ОН-группам, при 133,6–136,6 – карбоксильным группам [16]. Информация о соответствии различных областей в  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектрах этанолигнинов различным видам связей приведена в табл. 2.

Интегрирование этих областей с учетом концентрации стандарта (циклогексанол) позволяет вычислить содержание в этанолигнинах основных типов гидроксильных групп: алифатических (спиртовых), фенольных и карбоксильных. Фенольные группы в свою очередь могут быть дифференцированы на некоторые подтипы (–β-5, –4-О-5, –5–5 связи). Также в ЯМР-спектрах могут быть выделены гваяцильные и катехильные группы. В табл. 3 приведены данные о содержании различных фракционных групп в этанолигнинах.

Рис. 2.  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр этаноллигнина пихтыFig. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of abies ethanol-ligninТаблица 2. Соответствие областей в  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектрах лигнина различным видам связейTable 2. Correspondence of regions in the lignin  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra to different types of bonds

Тип ОН-групп	Интервал, ppm
Алифатические	150,0–145,5
Фенольные	144,7–136,6
Пара-ОН-фенольные и гваяцильные	137,3–140,0
C5 замещенные, включая:	140,0–144,7
-β-5	142,8–144,7
-4-O-5	141,7–142,8
-5-5	140,2–141,7
Гваяцильные	139,0–140,0
Катехильные	138,0–139,0
Пара-гидрокси-фенольные	138,0–137,3
Карбоксильные	133,6–136,6

Исследуемые этаноллигнины содержат от 6,1 до 5,5 ммоль ОН-групп на 1 г полимера. Фенольные гидроксогруппы вносят наибольший вклад в общее содержание ОН-групп для всех изучаемых этаноллигнинов. Максимальное содержание ОН-групп наблюдается для этаноллигнина пихты, минимальное – для этаноллигнина березы. Общее количество ОН-групп увеличивается в ряду этаноллигнинов: березы < осины < сосны < пихты.

Таблица 3. Содержание различных ОН-групп в этанолигнинах (ммоль/г)

Table 3. Content of different OH-groups in ethanol-lignins (mmol/g)

Типфункциональных групп	Этаноллигнины			
	пихты	сосны	осины	березы
Алифатические	2,27±0,03	2,53±0,17	2,3 ± 0,2	1,77±0,11
Фенольные-ОН	3,45±0,05	2,88±0,08	2,8 ± 0,2	3,29±0,02
C5-замещенные, включая:	0,81±0,02	0,74±0,02	1,9±0,1	2,18±0,02
-β-5	0,15±0,03	0,11±0,01	0,17±0,02	0,16±0,02
-4-O-5	0,19±0,01	0,164±0,005	0,36±0,02	0,66±0,10
-5-5	0,39±0,01	0,36±0,02	1,3±0,1	1,3±0,1
Гваяцильные	0,415±0,002	0,36±0,01	0,18±0,01	0,22±0,03
Катехильные	1,5±0,1	1,6±0,1	0,61±0,01	0,72±0,03
<i>Para</i> -гидрокси – фенольные	0,44±0,04	0,13±0,01	0,23±0,01	0,14±0,01
Карбоксильные	0,33±0,01	0,29±0,01	0,48±0,02	0,40±0,01

#### *Изучение термической устойчивости растворенных этанолигнинов*

Проведена серия экспериментов по изучению термической устойчивости этанолигнинов в водно-щелочной среде в отсутствие и в присутствии катализатора теломеризации (комплекс диацетатапалладия(II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина). Для этого проведено сопоставление содержания различных гидроксильных групп в исходных и термообработанных этанолигнинах (табл. 4).

Практически для всех термообработанных образцов наблюдается снижение содержания алифатических и фенольных ОН-групп и возрастание концентрации карбоксильных групп после выдержки исходных этанолигнинов в водно-щелочной среде при температурах 70 и 90 °С. Следует отметить, что минимальным изменениям при термообработке подвергается этанолигнин березы.

Результаты изучения термической устойчивости растворенных этанолигнинов свидетельствуют о сохранении достаточного количества ОН-групп, способных участвовать в реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном при температурах 70 и 90 °С.

#### *Изучение теломеризации этанолигнинов с 1,3-бутадиеном*

О протекании реакции теломеризации судили по содержанию гидроксильных групп в исходных этанолигнинах и продуктах их теломеризации.

Как следует из полученных результатов (табл. 5), содержание алифатических, фенольных и карбоксильных ОН-групп в исходных и теломеризованных этанолигнинах может существенно различаться.

По сравнению с исходными этанолигнинами пихты и осины продукты их теломеризации содержат меньше алифатических и фенольных ОН-групп. При теломеризации этанолигнина сосны содержание этих групп мало изменяется, а в случае этанолигнина березы может возрасти. Содержание карбоксильных групп в продуктах теломеризации всех видов этанолигнинов больше, чем в исходных этанолигнинах. На содержание различных видов ОН-групп

Таблица 4. Содержание OH-групп в этанолигнинах после их выдержки в растворе 2 % NaOH при 70 и 90 °С (ммоль/г)

Table 4. Content of OH-groups in ethanol-lignins after their exposure in a solution of 2 % NaOH at 70 and 90 °C (mmol/g)

Этанолигнин пихты					
Гидроксильные группы	В отсутствие катализатора ( $\pm 0,05$ )		В присутствии катализатора ( $\pm 0,05$ )		Исходный этанолигнин
	70	90	70	90	
					-
Алифатические	1,75	1,76	1,69	1,62	2,27 $\pm$ 0,03
Фенольные	3,50	2,63	2,82	2,36	3,45 $\pm$ 0,05
Карбоксильные	0,58	0,55	0,54	0,65	0,33 $\pm$ 0,01
Всего	5,83	4,94	5,05	4,63	6,10 $\pm$ 0,05
Этанолигнин сосны					
Гидроксильные группы	В отсутствие катализатора ( $\pm 0,05$ )		В присутствии катализатора ( $\pm 0,05$ )		Исходный этанолигнин
	70	90	70	90	
					-
Алифатические	1,90	2,19	1,83	2,36	2,53 $\pm$ 0,17
Фенольные	2,44	3,20	3,27	3,31	2,88 $\pm$ 0,08
Карбоксильные	0,52	0,68	0,43	0,62	0,29 $\pm$ 0,01
Всего	4,85	6,07	5,53	6,28	5,70 $\pm$ 0,23
Этанолигнин осины					
Гидроксильные группы	В отсутствие катализатора ( $\pm 0,05$ )		В присутствии катализатора ( $\pm 0,05$ )		Исходный этанолигнин
	70	90	70	90	
					-
Алифатические	1,96	1,68	1,94	1,66	2,30 $\pm$ 0,2
Фенольные	1,92	1,90	2,21	2,69	2,80 $\pm$ 0,2
Карбоксильные	0,74	0,54	0,68	0,60	0,48 $\pm$ 0,02
Всего	4,60	4,10	4,80	4,95	5,60 $\pm$ 0,3
Этанолигнин березы					
Гидроксильные группы	В отсутствие катализатора ( $\pm 0,05$ )		В присутствии катализатора ( $\pm 0,05$ )		Исходный этанолигнин
	70	90	70	90	
					-
Алифатические	1,92	1,55	1,88	2,17	1,77 $\pm$ 0,11
Фенольные	3,30	3,42	2,93	3,28	3,29 $\pm$ 0,02
Карбоксильные	0,76	0,72	0,72	0,86	0,40 $\pm$ 0,01
Всего	5,98	5,69	5,54	6,31	5,46 $\pm$ 0,12

в теломеризованных этанолигнинах оказывает влияние и температура реакции теломеризации (табл. 5). Так, продукт теломеризации этанолигнина березы при 90 °С содержит больше алифатических и фенольных OH-групп (2,48 и 4,15 ммоль/г), чем исходный этанолигнин (1,77 и 3,29 ммоль/г), причем их содержание существенно уменьшается (до 1,89 и 2,79 ммоль/г) при снижении температуры теломеризации до 70 °С. Повышение количества OH-групп в продуктах теломеризации этанолигнина березы при 90 °С может быть связано с протеканием реакции гидролиза эфирных связей лигнина в водно-щелочной среде.



Таблица 5. Содержание различных ОН-групп в исходных и теломеризованных этаноллигнинах (ммоль/г)  
 Table 5. Content of different OH-groups in the initial and telomerized ethanol-lignins (mmol/g)

Этаноллигнин пихты			
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломеризации ( $\pm 0,02$ )	
T, °C	-	70	90
Алифатические	$2,27 \pm 0,03$	1,95	1,82
Фенольные	$3,45 \pm 0,05$	2,17	3,05
Карбоксильные	$0,33 \pm 0,01$	0,59	0,80
Всего	$6,10 \pm 0,05$	4,71	5,67
Этаноллигнин сосны			
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломеризации ( $\pm 0,02$ )	
T, °C	-	70	90
Алифатические	$2,53 \pm 0,17$	2,16	2,43
Фенольные	$2,88 \pm 0,08$	2,61	2,86
Карбоксильные	$0,29 \pm 0,01$	0,53	0,67
Всего	$5,70 \pm 0,23$	5,30	5,96
Этаноллигнин осины			
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломеризации ( $\pm 0,02$ )	
T, °C	-	70	90
Алифатические	$2,30 \pm 0,20$	1,13	1,69
Фенольные	$2,80 \pm 0,20$	0,92	1,41
Карбоксильные	$0,48 \pm 0,02$	0,49	0,51
Всего	$5,60 \pm 0,30$	2,50	3,60
Этаноллигнин березы			
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломеризации ( $\pm 0,02$ )	
T, °C	-	70	90
Алифатические	$1,77 \pm 0,11$	1,89	2,48
Фенольные	$3,29 \pm 0,02$	2,79	4,15
Карбоксильные	$0,40 \pm 0,01$	0,69	0,55
Всего	$5,46 \pm 0,12$	5,37	7,18

Методом гель-проникающей хроматографии изучено молекулярно-массовое распределение (ММР) исходных и теломеризованных этаноллигнинов пихты и осины (рис. 3). Таблица 6 содержит данные о средних молекулярных массах и полидисперсности образцов исходных и теломеризованных этаноллигнинов. В случае теломеризованных этаноллигнинов пихты и осины наблюдается увеличение средней молекулярной массы и снижение полидисперсности по сравнению с исходными этаноллигнинами. Также в случае теломеризованных этаноллигнинов наблюдается исчезновение пика низкомолекулярной фракции, присутствующего на кривых ММР исходных этаноллигнинов.

Отсутствие низкомолекулярных фракций в теломеризованных этаноллигнинах может свидетельствовать о «сшивании» макромолекул лигнина между собой через присоединившиеся молекулы 1,3-бутадиена, что приводит к увеличению их молекулярной массы. Кривые

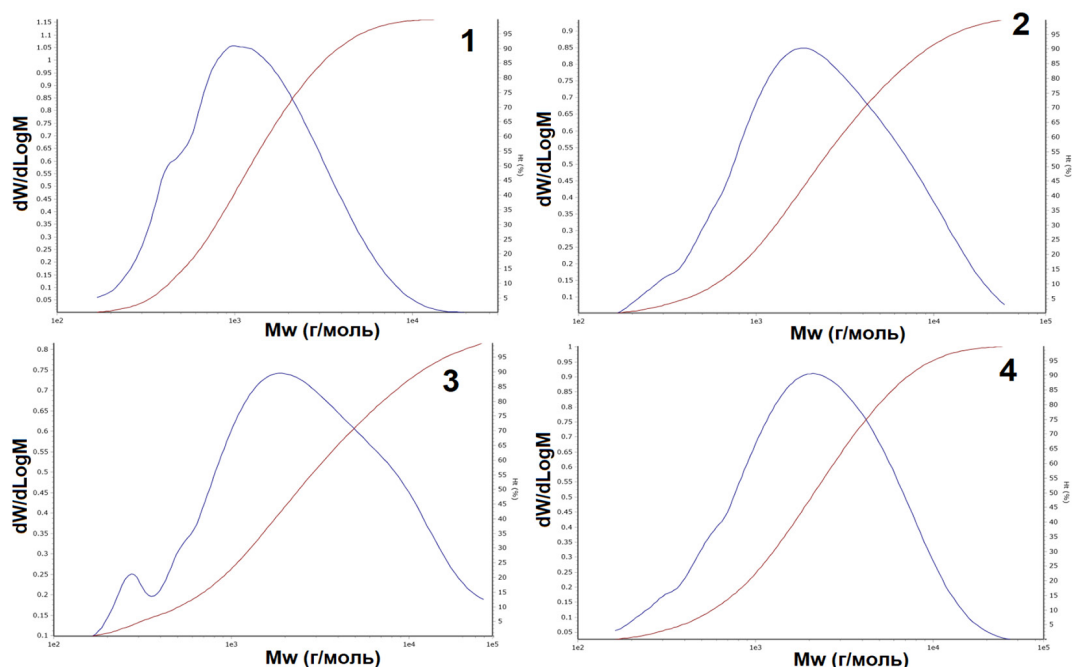


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения для этанолигнинов пихты (1 – до, 2 – после теломеризации) и осины (3 – до, 4 – после теломеризации)

Fig. 3. Molecular mass distribution curves for abies ethanol-lignin (1 – before, 2 – after telomerization) and foraspen ethanol-lignin (3 – before, 4 – after telomerization)

Таблица 6. Средние молекулярные массы ( $M_n$ ,  $M_w$ ) и полидисперсность ( $D$ ) исходных и теломеризованных этанолигнинов

Table 6. Average molecular mass ( $M_n$ ,  $M_w$ ) and polydispersity ( $D$ ) of the initial and telomerized ethanol-lignins

Образец	$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$D$
Этанолигнин пихты (исходный)	950	1830	1,95
Этанолигнин пихты (после теломеризации)	1350	2320	1,73
Этанолигнин осины (исходный)	1104	1436	1,50
Этанолигнин осины (после теломеризации)	1583	2480	1,32

молекулярно-массового распределения теломеризованных этанолигнинов сосны и березы не удалось получить из-за малой растворимости этих лигнинов в элюенте.

Данные о морфологии исходного и теломеризованного этанолигнина пихты получены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4).

В процессе теломеризации этанолигнина с 1,3-бутадиеном существенно изменяется его морфология, а именно его изначально аморфная структура трансформируется в более пористую и более четко фрагментированную. Аналогичная картина наблюдается и при теломеризации этанолигнинов сосны, осины и березы.

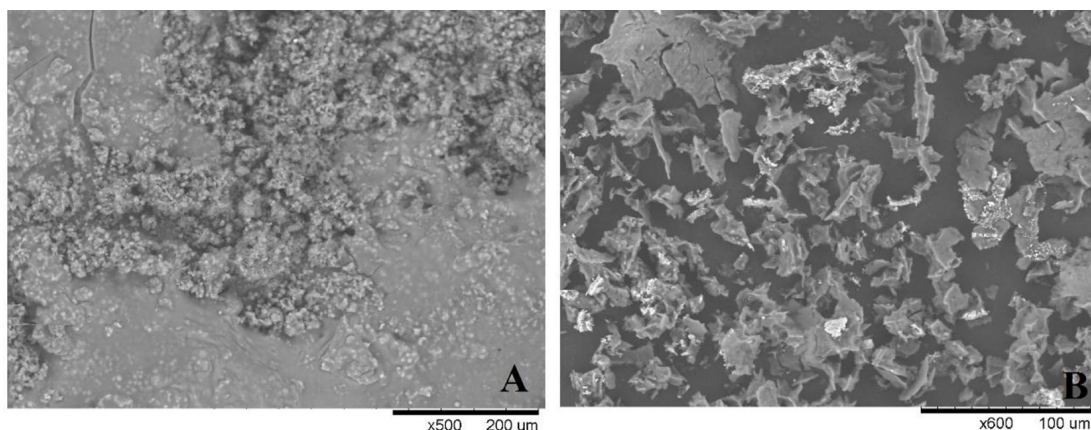


Рис. 4. СЭМ-изображения исходного (А) и теломеризованного (В) этанолигнина пихты

Fig. 4. SEM images of initial (A) and telomerized (B) abiesethanol-lignin

### Заключение

Методами  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, гель-проникающей хроматографии и сканирующей электронной микроскопии охарактеризованы этанолигнины, выделенные из древесины пихты, сосны, осины и березы.

По данным ЯМР, изученные этанолигнины отличаются друг от друга содержанием различных функциональных групп. Однако общее содержание в них алифатических, фенольных и карбоксильных групп различается незначительно (5,46–6,10 ммоль/г).

Этанолигнины были модифицированы теломеризацией 1,3-бутадиеном при 70 и 90 °С в присутствии катализатора – комплекса диацетата Pd(II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина. Холостыми экспериментами в атмосфере аргона установлено, что при этих температурах происходит снижение в растворенных этанолигнинах содержания алифатических и фенольных гидроксильных групп и возрастание количества карбоксильных OH-групп, однако их общее содержание мало изменяется.

Сопоставление содержания различных OH-групп в исходных этанолигнинах и в продуктах их теломеризации показало, что в реакции теломеризации участвуют алифатические и фенольные гидроксильные группы.

Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что в случае теломеризованных этанолигнинов пихты и осины наблюдается увеличение средней молекулярной массы и снижение полидисперсности по сравнению с исходными этанолигнинами.

По данным сканирующей электронной микроскопии, изначально аморфная структура этанолигнинов трансформируется при теломеризации в более пористую и более четко фрагментированную.

Теломеризованные этанолигнины являются более гидрофобными по сравнению с исходными и имеют перспективы использования в качестве сорбентов, гидроизоляционных материалов, в косметической промышленности, при получении композитных материалов.

## Список литературы / References

1. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. Vol. 173(1). P. 75–98.
2. Rowell R. M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Madison: CRC Press, Boca Raton, 2012. 592 p.
3. Sixta H. *Handbook of pulp*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006. 1352 p.
4. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Ivanchenko N. M., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials. *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52. P. 1377–1394.
5. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Drissen T., Koelewijn S.F., Renders T., De Meester B., Huijgen W.J.J., Dehaen W., Courtin C.M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B.F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy Environ Sci*. 2015. Vol. 8. P. 1748–1763.
6. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today*. 2021. Vol. 375. P. 132–144.
7. Heithes Ed. C., Dimmel D.R. Schemidt. *Lignin and Lignans*. Advances in Chemistry, CRS Press, Taylor and Francis Group. 2010. 651 p.
8. Xu C., Arancon R.A.D., Labidi J., Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. P. 7485–7500.
9. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T., Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115. P. 11559–11624.
10. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckham G. T., Sels B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47 (3). P. 852–908.
11. 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. Vol. 54. P. 365–38.
12. Stephanie Laurichesse, Luc Averous. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39(7). P. 1266–1290.
13. Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P. Organosolv pulping – methods and pulp properties. *Biomass*. 1987. Vol 13(1). P. 45–65.
14. Sandrine Bouquillion, Jacques Muzart, Catherine Pinel, Franck Rataboul; Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with polyols from mono to polysaccharies. *Top Curr Chem*. 2010. Vol. 295, P. 93–119.
15. Julien Mesnager, Claude Quettier, Anne Lambin, Frank Rataboul, Alain Perrard and Catrine Pinel. Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfactants. *Green Chemistry*. 2010. Vol. 12. P. 475–482
16. Kazachenko A. S., Baryshnikov S. V., Chudina A. I., Malyar Yu.N., Sychev V. V., Taran O. P., Dyakovich L., Kuznetsov B.N Hydrogenation of wood and ethanolignins with molecular oxygen in

supercritical ethanol on a bifunctional catalyst Ru/C. *Chemistry of plant raw materials*. 2019. Vol. 12(4). P. 15–26.

17. Yunqiao Pu, Shilin Cao and Arthur J. Ragauskas. Application of quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4, P. 3154–3166.