

Э.И. Евстигнеев

ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ЛИГНИНА (ОБЗОР)

Введение. Лигнин – второй по распространенности на Земле биополимер после целлюлозы. Он был и остается постоянным объектом фундаментальных и прикладных исследований, начиная с 1813 г., когда швейцарский ботаник де Кандоль впервые выделил вещество, позднее названное лигнином.

В соответствии с существующими представлениями предшественники лигнина образуются в ходе последовательных превращений шикимовой кислоты до коричной кислоты и далее до кислот фенилпропанового ряда, которые в ходе ферментативных реакций превращаются в соответствующие альдегиды, а те уже восстанавливаются до, собственно, монолигнолов (рис. 1).

В связи с развитием методов исследования, включая использование методов генной инженерии, за последние годы наблюдается определенная эволюция взглядов на биосинтез и строение лигнина. Так, исследование лигнинов, выделенных из трансгенных и мутантных деревьев, а также травянистых растений, показало, что помимо канонических монолигнолов (кониферилового, синапового и кумарового спиртов), в биосинтезе лигнина могут участвовать и другие соединения (рис. 2).

Как оказалось, биосинтез монолигнолов очень пластичен, что позволяет растениям заменять монолигнолы, когда функционирование одного или нескольких генов нарушено, так что состав и количество лигнина часто одновременно изменяются. Например, подавление одного из генов у гибридного тополя привело к снижению содержания лигнина на 60%, а также сдвигу биосинтеза в сторону образования гидроксифенилпропановых единиц. По существу, любые совместимые фенольные соединения, присутствующие в месте полимеризации в клеточной стенке, являются «кандидатами» на радикальный перенос, радикально-радикальное связывание и полимеризацию лигнина.

Образование макромолекул лигнина из монолигнолов предшественников в настоящее время рассматривают как дегидрогенизационную

полимеризацию под действием пероксидаз, лакказ и пероксида водорода. На рис. 3 показано образование стабилизированного резонансом фенок-сильного радикала из кониферилового спирта по реакции одноэлектронного переноса.

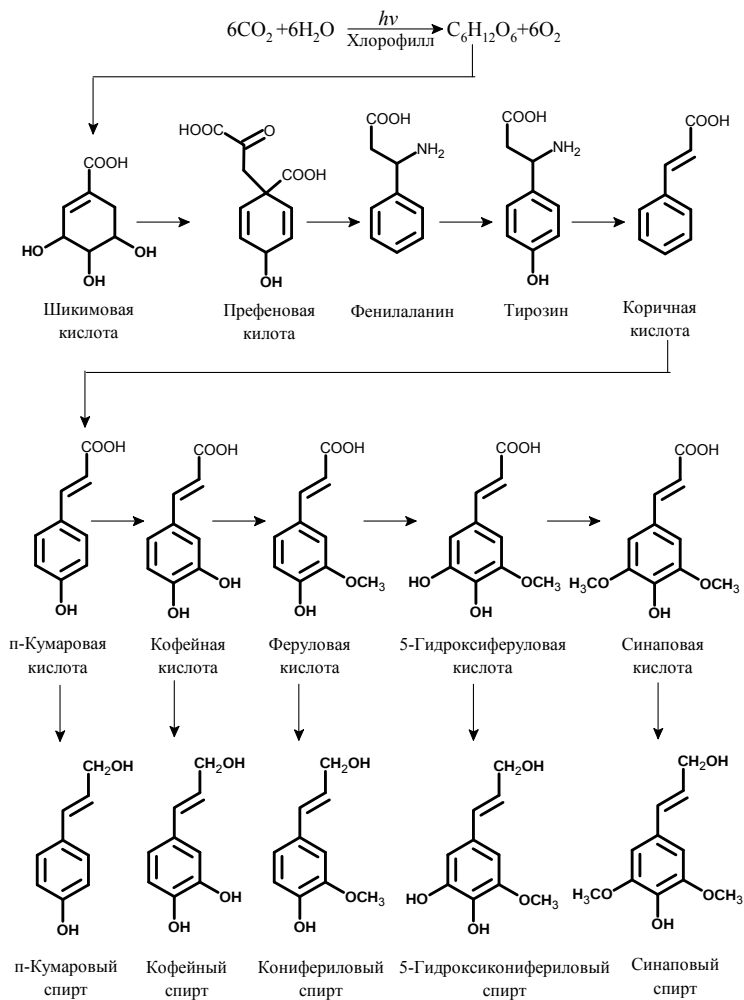


Рис. 1. Упрощенная схема биосинтеза монолигнолов [Фенгел, Бергенер, 1988]

Fig. 1. Simplified scheme of biosynthesis of monolignols

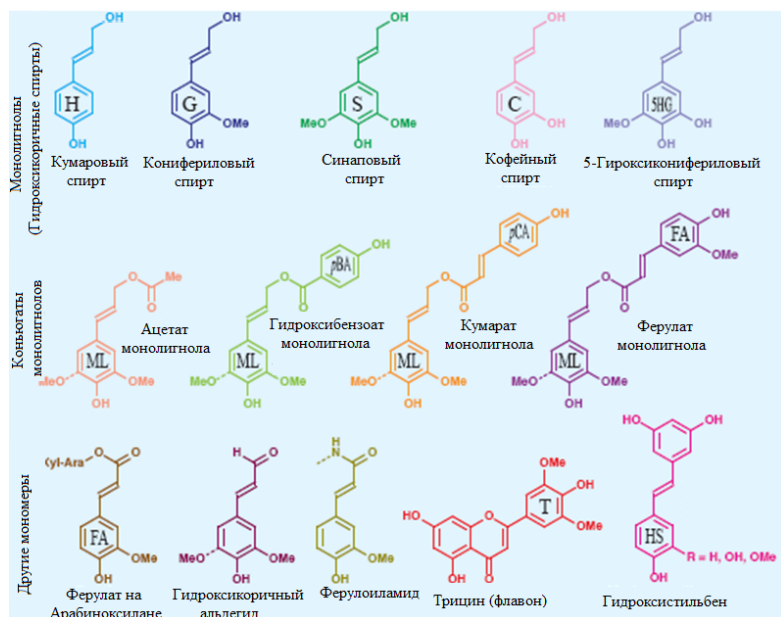


Рис. 2. Канонические монилигнолы и другие соединения, способные участвовать в биосинтезе лигнина [Ralph et al., 2019]

Fig. 2. Canonical monolignols and other compounds able to participate in the lignin biosynthesis [Ralph et al., 2019]

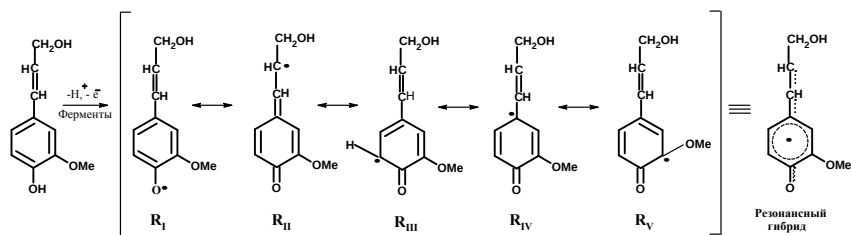


Рис. 3. Образование резонансно-стабилизированного феноксильного радикала из кониферильного спирта [Фенгел, Вегенер, 1988]

Fig. 3. Formation of resonance-stabilized phenoxyl radical from coniferyl alcohol [Фенгел, Вегенер, 1988]

Частота участия в реакциях рекомбинации различных положений фенопропановых единиц (ФПЕ) зависит от относительного распределения

спиновой электронной плотности и вклада резонансных структур в резонансный гибрид. На основании квантово-химических расчетов резонансные структуры феноксильного радикала по частоте участия в реакциях рекомбинации можно расположить в следующий ряд:

$$R_I > R_{II} > R_{III} > R_{IV}.$$

В соответствии с этим рядом преимущественно будут образовываться связи β -O-4 – основной вид связей в лигнине, а также связи β -5 и β - β . Кроме них, будут образовываться и другие связи за счет различных сочетаний резонансных структур феноксильного радикала (табл. 1) Процесс, по существу, является комбинаторным, возможны все доступные способы сочетания, но они не равновероятны.

Таблица 1

Основные способы сочетания резонансных структур феноксильного радикала [Фенгел, Вегенер, 1988]

Basic methods of combining resonance structures of phenoxyl radical [Фенгел, Вегенер, 1988]

Способ сочетания	Образующаяся связь	Способ сочетания	Образующаяся связь
$R_I + R_I$	Неустойчивый пероксид	$R_{II} + R_{III}$	β -5
$R_I + R_{II}$	β -O-4	$R_{II} + R_{IV}$	β -1
$R_I + R_{III}$	4-O-5	$R_{III} + R_{III}$	5-5
$R_I + R_{IV}$	4-O-1	$R_{III} + R_{IV}$	5-1
$R_{II} + R_{II}$	β - β	$R_{IV} + R_{IV}$	1-1

В силу особенностей процесса биосинтеза, лигнин отличается разнообразием типов связей между фенилпропановыми единицами ФПЕ (рис. 4). В клетке ведется тщательный контроль за подачей монолигнолов и условиями полимеризации. Однако этот контроль не следует путать с контролем сборки полимера лигнина. Реальная структура макромолекулы лигнина контролируется только вовлеченными химическими реакциями, наличием доступных мономеров, способностью генерировать радикалы и условиями в клеточной стенке. На сегодняшний день нет убедительных доказательств какого-либо контроля над первичной структурой лигнина с помощью организованного процесса сборки.

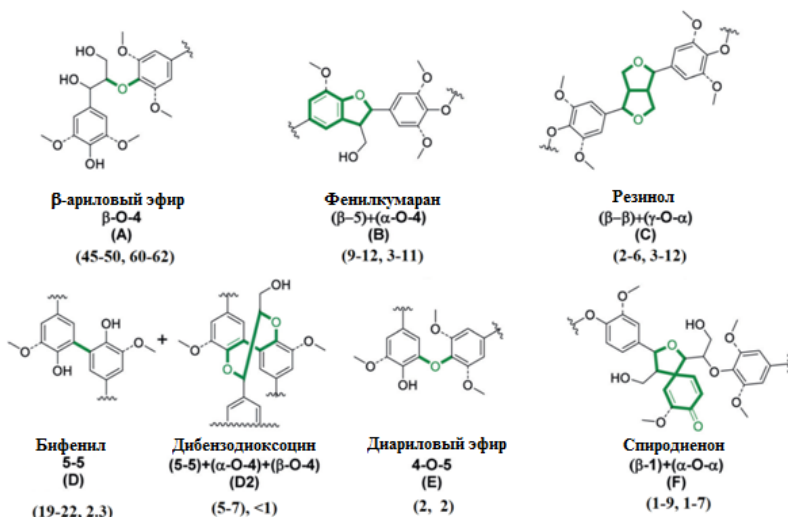


Рис. 4. Типы связей в лигнине [Rinaldi et al., 2016]. Для структуры **D** данные взяты из работ [Sakakibara, 1991; Nimz, 1995]. В скобках – содержание связей, соответственно, в хвойном и лиственном лигнине (n/100 ФПЕ)

Fig. 4. Binding motifs between phenylpropane units in lignin [Rinaldi et al., 2016]. Data for structure **D** were taken from [Sakakibara, 1991; Nimz, 1995]. alues in parentheses are the number of bonds in coniferous and hardwood lignin, respectively (n/100 PPU)

Комбинаторный характер процесса биосинтеза приводит к тому, что лигнин не является индивидуальным соединением, а представляет собой смесь соединений родственного строения. Поэтому его структуру отражают с помощью схем, а не структурных формул, используемых при описании целлюлозы, белков и других биополимеров. На сегодняшний день, вероятно, наиболее полно согласуется с известными данными о строении лигнина схема, предложенная [Balakshin et al., 2020] (рис. 5). Молекулярные массы и полидисперсность выделенных препаратов лигнина приведены в табл. 2, содержание функциональных групп – в табл. 3.

В сочетании с вышеприведенной схемой на рис. 5 эти данные показывают, что лигнин представляет собой полифункциональный, полидисперсный, нерегулярный гетерополимер. Топологическая структура лигнина остается предметом дискуссий: его рассматривают и как линейный (рис. 6), и как разветвленный (рис. 7), и как поперечно связанный полимер. По мнению [Balakshin et al., 2020], макромолекула лигнина является значительно разветвленной и поперечно связанной.

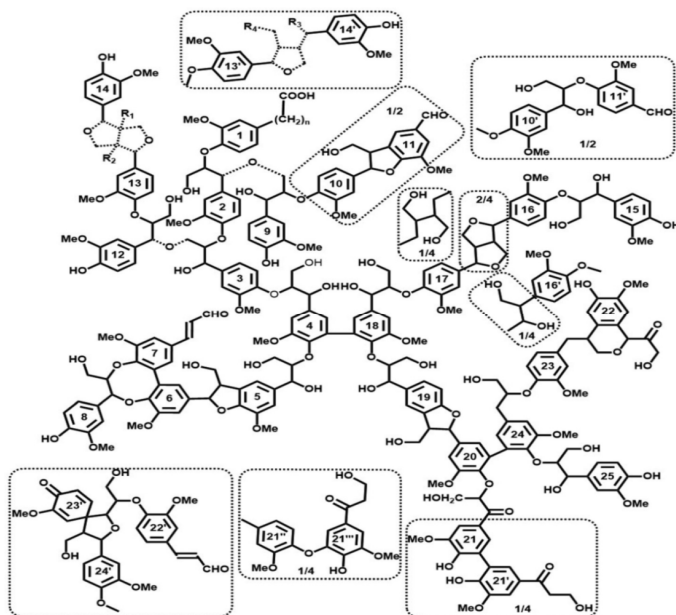


Рис. 5. Схема строения лигнина [Balakshin et al., 2020]

Fig. 5. Scheme of lignin structure [Balakshin et al., 2020]

Таблица 2

Молекулярные массы и полидисперсность (D) препаратов лигнина, выделенных из древесины и другого растительного сырья по методу Бьеркмана [Tolbert et al., 2014]

Average molecular weights and polydispersity from milled wood lignin of various biomasses [Tolbert et al., 2014]

Источник лигнина	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	D
Ель	6400	23500	3,7
Пихта Дугласа	2500	7400	3,0
Красное дерево	2400	5900	2,5
Пихта одноцветная	2800	8300	3,0
Эвкалипт	2600	6700	2,6
Сосна	4700	14900	3,2

Таблица 3

**Содержание функциональных групп и связей в лигнине
Бьеркмана у ели (в расчете на 100 ФПЕ) [Sakakibara, 1991]
Types of bonds and functional groups in mill wood lignin of spruce
[Sakakibara, 1991]**

Типы функциональных групп и связей	Содержание	Типы функциональных групп и связей	Содержание
Алифатические ОН	93-109	α -О- γ (открытые)	6
<i>n</i> -Гидроксibenзильные ОН	5-6	β -О-4	49-51
<i>n</i> -Алкоксибензильные ОН	10-15	β -5	9-14
Фенольные ОН	26-33	фенилкумарановые	11
Карбонильные общие	20	нециклические	3
α C=O	6-7	β -6, β -2	2.5-3
Несопряженные C=O	10	β - β	13
Ar-CH=CH-CHO	3-4	пинорезинольные	2-10
Ar-CH=CH-CH ₂ OH	3	β -1	2-15
Ar-CHOH-CHOH-CH ₂ OH	2	5-5, 5-6	19-22
Ar-C-C-CH ₃	4	4-O-5, 4-O-1	7-8
α -О-4 (открытые)	6-13	Конденсированные единицы	45-50
<i>n</i> -Гидроксibenзиларил- эфирные (открытые)	2-4		
<i>n</i> -Алкоксибензиларил-эфирные (открытые)	5-9		

По моему мнению, имеется несколько причин таких различий во взглядах. Очевидно, что любой выделенный препарат лигнина представляет собой продукты деструкции природного лигнина (лигнина в древесине), которые в сумме составляют только его часть. Так, выход лигнина механического размола (ЛМР) ели, считающегося наиболее близким к природному, составляет 25-30% от лигнина в древесине, выход лигнина Пеппера – 37,8%, а выход лигнина Фрейденберга – 80%.

Кроме того, в зависимости от метода и условий выделения природный лигнин в той или иной степени подвергается механической и химической деструкции. О степени деструкции свидетельствует содержание основных связей между ФПЕ лигнина, связей алкил-О-арил (сумма связей α -О-4 и β -О-4) (табл. 4).

Можно заметить, что по сравнению с природным лигнином среди мягковыделенных препаратов в наибольшей степени деструктирован лигнин

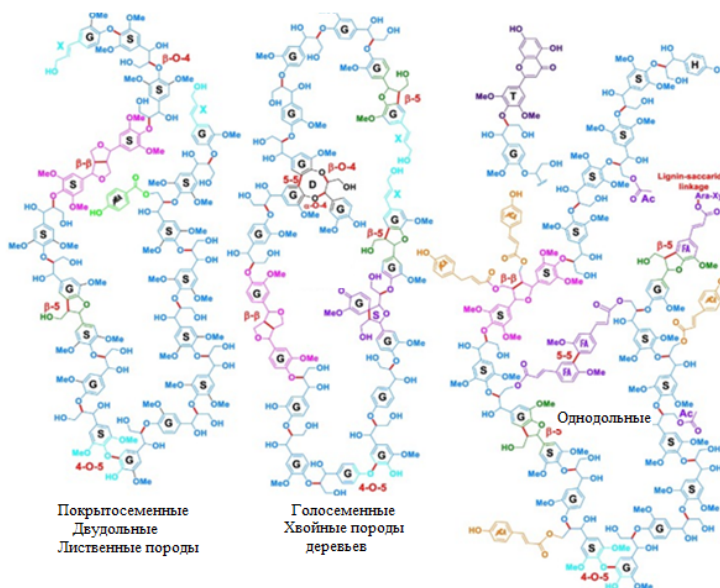


Рис. 6. Схема строения лигнина [Ralph et al., 2019]
Fig. 6. Scheme of lignin structure [Ralph et al., 2019]

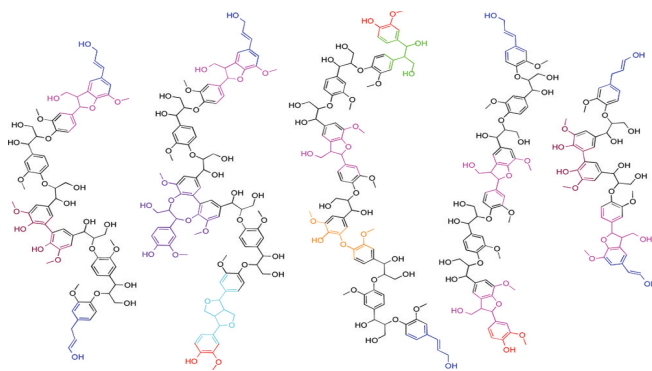


Рис. 7. Схема строения лигнина [Crestini et al., 2011]
Fig. 7. Scheme of lignin structure [Crestini et al., 2011]

Таблица 4

**Содержание фенольных гидроксиллов и связей алкил-О-арил
в препаратах лигнина ели [Evstigneyev et al., 2017]**

**Contents of phenolic hydroxyl groups and Alkyl-O-Aryl bonds
in spruce lignin preparations [Evstigneyev et al., 2017]**

Препарат лигнина	ОН _{фен}		Связи алкил-О-арил		
	ммоль/г	n/100 ФПЕ	ммоль/г	n/100 ФПЕ	n/100 Аг(ЯМР)
Природный лигнин	0,73	13	4,34	79	–
Лигнин Фрейденберга	1,18	22±4	3,89	71	–
Лигнин Бьеркмана	1,75	32±3	3,32	61	64
Лигнин Пеппера	2,66	49±3	2,41	44	41
Натронный лигнин	3,13	57±4	1,94	36	42
Натронно-АХ лигнин	3,78	69±2	1,29	24	26
Сульфатный лигнин	3,81	70±4	1,26	23	34
Сульфатно-АХ лигнин	3,90	71±3	1,17	22	34

Наконец, при изучении пространственной структуры макромолекул важную роль играет использованный метод определения. В настоящее время в химии лигнина используются различные методы, такие как гелепроникающая хроматография, седиментация, диффузия, светорассеяние и др., каждый из которых имеет свои возможности и ограничения.

Еще одной важной и нерешенной проблемой являются лигноуглеводные связи в древесине. Если их существование не вызывает сомнений, то характер связей остается предметом дискуссий. В выделенных лигноуглеводных комплексах (ЛУК) предполагается наличие следующих типов связей: простых эфирных, сложноэфирных, фенилгликозидных и некоторых других (рис. 8). Не исключено, что связи между лигнином и углеводами являются не ковалентными, а водородными.

Можно предположить, что лигнин и полисахариды в ЛУК связаны не химической, а «механической» связью. Имеются в виду соединения, образующие структуры типа катенана и ротаксана (рис. 9а, b). Разделить молекулы в таких структурах, не прибегая к деструкции, по понятной причине невозможно.

Биосинтез лигнина протекает в матрице из окружающих полисахаридов, поэтому нельзя исключать возможность взаимного проникновения и переплетения образующихся молекул лигнина и цепей гемицеллюлоз.



Рис. 8. Основные типы лигноуглеводных связей [Фенгел, Бегенер, 1988]

Fig. 8. Main types of lignin–carbohydrate linkages in lignin–carbohydrate complexes (LCC) [Фенгел, Бегенер, 1988]

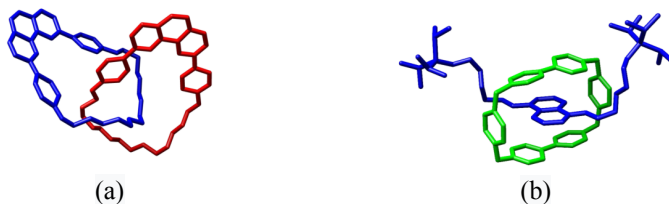


Рис. 9. Соединения, образованные молекулами без химических связей:
(a) катенан [Catenane, 2007]; (b) ротаксан [Rotaxane, 2016]

Fig. 9. Compounds formed by molecules without chemical bonds:
(a) catenane [Catenane, 2007]; (b) rotaxane [Rotaxane, 2016]

Сведения о количестве связей лигнина с гемицеллюлозами в ЛУК достаточно противоречивы. Опубликованные данные на этот счет трудно сравнивать. Например, количество таких связей оценивается как очень небольшое – приблизительно одна на каждую индивидуальную полисахаридную цепь. В табл. 5 данные приведены в расчете на 100 ароматических колец лигнина. Если принять модель, строения лигнина, предложенную [Balakshin et al., 2020] (рис. 5), в соответствии с которой молекула лигнина состоит в среднем из 25 ФПЕ, то значения в табл. 5 нужно уменьшить в четыре раза.

Валоризация лигнина. За последние годы проявляется повышенный интерес к проблеме биорефайнинга растительного сырья, в том числе валоризации лигнина. Если для валоризации полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) разработаны технологии переработки и существует рынок востребованных продуктов, то для лигнина на этом пути еще предстоит решить ряд проблем.

Таблица 5

Содержание лигноуглеводных связей в ЛУК [Tarasov et al., 2018]
Quantification of lignin-carbohydrate linkages in LCC [Tarasov et al., 2018]

Источник ЛУК	Количество лигноуглеводных связей на 100 Аг		
	α -Простые эфирные	Фенилгликозидные	γ -Сложноэфирные
Хвойные породы			
Сосна	4,3	6,8	4,5
Ель	3,8	4,4	–
Лиственные породы			
Береза	0,7	5,4	5,6
Эвкалипт	0,3-0,9	5,0-7,9	–

Прежде всего, необходимо выбрать многотоннажный источник лигнина, пригодный для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. В принципе, в качестве такого источника может выступать нативный лигнин (в древесине), однако в этом случае необходима последующая утилизация полисахаридов. Например, в работе [Wu et al., 2018] (рис. 10) на первой стадии нативный лигнин подвергали каталитической фотохимической деструкции при комнатной температуре, а из полисахаридов в результате кислотного и ферментативного гидролиза выделили, соответственно, ксилозу с выходом 84% и глюкозу с выходом 91%.

Существует ряд технических лигнинов, представляющих собой побочные продукты целлюлозно-бумажной промышленности: сульфатный лигнин, лигносульфонаты, органосолVENTный лигнин (рис. 11). Ежегодно в мире производится приблизительно 55 млн т сульфатного лигнина, но только 2% из них используются для получения диспергирующих и связующих агентов, а остальное сжигается в системе регенерации варочных реагентов. Производство лигносульфонатов составляет около 1 млн т в год и постоянно уменьшается. ОрганосолVENTный способ варки в настоящее время еще не является полномасштабным процессом.

Одним из направлений биорефайнинга растительного сырья является кислотный гидролиз древесины с получением биоэтанола. Широкому развитию этой технологии препятствует образование в качестве отхода больших количеств гидролизного лигнина. Из 1 т хвойной древесины при гидролизе получают 160-175 кг (45-49 галлонов) этанола, при этом образуется 350-400 кг лигнина в качестве побочного продукта. В России запасы гидролизного лигнина оцениваются приблизительно в 95 млн т.

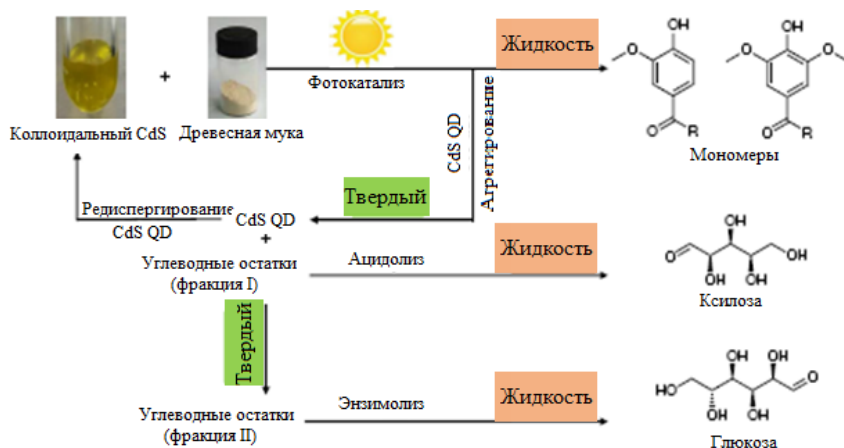


Рис. 10. Схема процесса валоризации лигнина за счет солнечной энергии [Wu et al., 2018]

Fig. 10. Schematic of the whole process for solar energy-driven lignin-first valorization of woodmeal [Wu et al., 2018]



Рис. 11. Источники валоризации лигнина

Fig. 11. Sources of lignin valorization

Еще одним аспектом обсуждаемой проблемы является выбор стратегии валоризации лигнина. Возможны два направления получения из лигнина продуктов с высокой добавленной стоимостью – переработка технического лигнина в целом или выделение и использование продуктов его разрушения, например, мономерных соединений.

Выбор направления валоризации зависит от строения и свойств технических лигнинов (рис. 12). Существует довольно много направлений валоризации. Рассмотрим на наш взгляд наиболее интересные и перспективные.



Рис. 12. Основные направления валоризации лигнина
[Mastrolitti et al., 2021]

Fig. 12. Main directions of lignin valorization [Mastrolitti et al., 2021]

Гидрогели лигнина. Гидрогели представляют собой полимерные поперечно сшитые трехмерные структуры, обладающие высокой способностью к набуханию в воде, чувствительные к изменению pH, температуры и других факторов. Гидрогели, в том числе гидрогели лигнина, обладают избирательной сорбционной способностью по отношению к различным классам соединений, поэтому они используются как в медицине, в качестве матрицы для доставки лекарственных препаратов, так и в системах очистки воды. Известно несколько способов получения гидрогелей лигнина, однако все они имеют одни и те же недостатки: многостадийность, продолжительность и использование токсичных реагентов.

Недавно предложен новый способ получения гидрогелей лигнина, отличающийся тем, что гидрогель формируется *in situ* при взаимодействии лигнина с сорбатом (рис. 13). Гидрогели лигнина по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, отличаются высокой сорбционной способностью, составляющей в зависимости от содержания кислых групп в лигнине и молярной массы сорбата ~ 25-50% от массы лигнина, в связи с чем их можно использовать для очистки сточных вод химических предприятий.

Предложена схема межмолекулярных связей в точке образования гидрогеля лигнина (рис. 13), в соответствии с которой смежные молекулы лигнина связываются между собой тремя типами связей: ионной между карбоксильными группами лигнина и катионами металла, координационной между катионами металла и молекулами воды, входящими в координационную сферу, и водородными, связывающими все компоненты системы в единое целое.

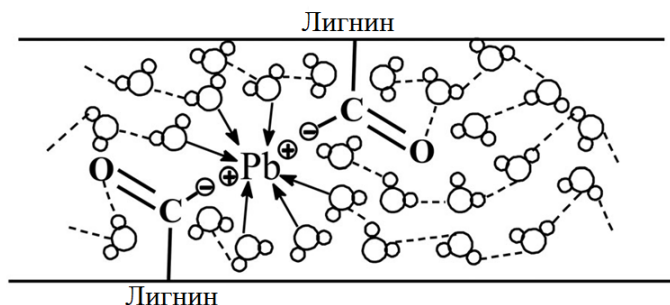


Рис. 13. Предполагаемая схема межмолекулярных связей в гидрогелях лигнина [Evstigneyev et al., 2021]

Fig. 13. The proposed scheme of intermolecular bonds in lignin hydrogels [Evstigneyev et al., 2021]

Медицина. Примером использования лигнина в медицине является Полифепан. Он представляет собой энтеросорбент и применяется для лечения желудочно-кишечных заболеваний различной природы, аллергий, атеросклероза и других заболеваний. Положительное влияние лигнина на лечение некоторых болезней связывают с наличием в нем фенольных гидроксильных групп, элиминирующих свободные радикалы (активные формы кислорода), т. е. лигнин действует как антиоксидант. При этом отмечается, что избыток свободных радикалов обнаружен при лечении многих заболеваний, таких как сахарный диабет, атеросклероз, старение, алкогольный цирроз, гипертония, гиперлипидемия, повреждение почек и рак.

Судя по данным, приведенным в табл. 6, лигнин обладает антиоксидантной, антимуtagenной, противоопухолевой, противовирусной (включая ВИЧ), антимикробной и иммуномодулирующей активностью. Однако еще предстоит выяснить, какие именно молекулы оказывают влияние на тот или иной патологический процесс: лигнин, отдельные фракции лигнина, производные лигнина (например, лигнофенолы, лигносульфонаты), лигноуглеводные комплексы, или продукты деструкции лигнина (например, сиреневая и ванилиновая кислоты), или имеет место синергизм различных соединений.

Таблица 6

Основные виды биологической и фармакологической активности лигнина [Martínez et al., 2012]

Types of biological and pharmacological activity of lignin [Martínez et al., 2012]

Происхождение образца	Тип образца	Биологическая / Фармакологическая активность	Модель для исследования
Антиоксидант, защита против окислительного стресса			
Коммерческие лигнины	Багасса, лигно-сульфонат	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Коммерческие лигнины	Лигнин	Удаление свободных радикалов	Клетки HeLa S3, крысы линии Wistar
Рисовая шелуха	Лигнин	Удаление свободных радикалов	<i>In vitro</i>
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i> L.)	Багасса	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Бамбук (<i>Bambusa</i> sp.)	Лигнофенолы	Предотвращение пероксид-индуцированной смерти клеток	Клеточная линия нейробластомы SHSY5Y
Бук (<i>Fagus crenata</i> Blume)	Лигнофенолы	Антиапоптотический эффект	Клетки PC12
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Подавление окислительного стресса в почках	Индуцированные диабетические крысы
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Сосудистый окислительный стресс и ослабление воспаления	Индуцированные диабетические крысы
Лигноцеллюлоза	Сиреневая и ванилиновая кислоты, полученные из лигноцеллюлозы	Гепатопротекторный эффект против ConA- и CCl ₄ индуцированного повреждения печени	Мыши линии BALB/c, крысы линии Sprague-Dawley
Лиственная древесина	Лигнин	Уменьшение окислительных повреждений ДНК в яйцах	Крысы линии Sprague-Dawley
Антимутагенная и противоопухолевая активность			
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов	Клеточные линии: V79, CaCo-2
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов в гепатоцитах крысы	Крысы линии Sprague-Dawley
Сосновые шишки различных ботанических видов сосны	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши
Сосна (<i>Pinus parviflora</i> Sieb. et Zucc.) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши

Окончание табл. 6

Происхождение образца	Тип образца	Биологическая / Фармакологическая активность	Модель для исследования
Противовирусная и антимикробная активность			
Японский лесной гриб (<i>Lentinula edodes</i> (Berk.) Penger), выращенный на сахарном тростнике	Лигнофенолы	Противовирусная активность против ВИЧ	ВИЧ-инфицированные клетки МТ-4, клетки костного мозга
Анис (<i>Pimpinella anisum</i> L.)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность: ВПГ-1 -2; ЦМВ; вирус кори	Клетки Vero и MRC
Черноголовка обыкновенная (<i>Prunella vulgaris</i> L.)	Лигноуглеводные комплексы	Противогерпетическая активность	Мыши линии Balb / с, морские свинки
Сосна (<i>Pinus parviflora</i> Siebold & Zucc.) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусные эффекты против ВИЧ-1, вируса гриппа и ВПГ	Мыши
Какао (<i>Theobroma cacao</i> L.)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность	Клетки RAW264.7 и J774.1
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Антимикробная активность	Различные микроорганизмы (<i>Escherichia coli</i> GN2411 и др.)
Иммуномодулирующие эффекты			
Анис (<i>Pimpinella anisum</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Клетки RAW264.7
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Мыши
Кишечная активность			
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i>)	Багасса	Противодиарейный препарат	Свиньи
Хвойные и лиственные породы	Лигносультфонаты	Модуляция кишечной микро среды	Крысы линии Sprague-Dawley

3D-печать. Появление 3D-печати связано с необходимостью изготовления изделий сложной формы с точными размерами и необходимыми эксплуатационными характеристиками, являющихся либо частью какого-то механизма, либо любого другого объекта, включая биологические имплантаты. Среди всех методов получения таких изделий наиболее популярным является формирование отложением из расплава (FDM).

Полимерные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) в определенных условиях, в присутствии пластификаторов, могут переходить из стеклообразного релаксационного состояния, в котором они

находятся в обычных условиях, в высокоэластическое, но не способны плавиться. Поэтому их используют большей частью как вспомогательные материалы в составе композитов на основе полимеров, образующих расплавы. По мнению некоторых исследователей, для разработки полимерных композиций для 3D-печати предпочтительнее использовать лиственный лигнин, поскольку в нем доминируют связи β -O-4 и имеются длинные алифатические боковые цепи, которые обеспечивают гибкость в сегментах лигнина. В качестве примера на рис. 14 приведен пример изделия, полученного методом 3D-печати с использованием лигнина.



Рис. 14. Изделие, полученное методом 3D-печати из композиции, содержащей 40% органосолвентного лиственного лигнина, в форме дубового листа [Nguyen et al., 2018]

Fig. 14. 3D printed product from a composite containing 40% hardwood lignin in the shape of an oak leaf [Nguyen et al., 2018]

Углеродные волокна. Движущей силой развития производства углеродных волокон являются все возрастающие требования по снижению выбросов CO_2 , существенный вклад в которые вносят выбросы автомобилей. Так, если в 2012 г. средняя эмиссия диоксида углерода автомобилей концерна Фольксваген составляла 130 г $\text{CO}_2/\text{км}$, то в 2020 г. требования для всей Германии составляют 95 г $\text{CO}_2/\text{км}$, а в перспективе (2050 г.) они должны снизиться до 20 г $\text{CO}_2/\text{км}$. В Евросоюзе, США и Японии в 2020 г. выбросы должны уменьшиться до, соответственно, 95, 114 и 113 г $\text{CO}_2/\text{км}$.

Основным ресурсом достижения указанных нормируемых показателей является уменьшение массы отдельных частей автомобиля на ~ 50% при сохранении его эксплуатационных и прочностных характеристик, поэтому все большее использование в автомобилестроении находят углеродные волокна, позволяющие снижать вес изделий вплоть до 60% при той же функциональности. Однако для получения углеродных волокон используется дорогое сырье – полиакрилонитрил (PAN), на долю которого приходится более 50% стоимости продукции, в связи с чем в качестве альтернативного источника сырья рассматривается лигнин. К тому же из лигнина не образуются таких токсичных соединений, сопровождающих высокотемпературную переработку PAN, как синильная кислота.

Наиболее распространенным способом производства полимерных волокон является прядение из расплава, в соответствии с которым расплав пропускают через небольшие отверстия (фильеры) и вытягивают в тонкие волокна.

Основная проблема использования лигнина для получения углеродных волокон состоит в том, что имеется очень узкое «окно» между температурой стеклования и температурой его деструкции. Иными словами, температура деструкции может оказаться ниже температуры, необходимой для прядения волокна из расплава. С целью снижения температуры стеклования используется модификация технических лигнинов, главным образом с помощью этерификации. Процесс получения углеродных волокон включает в себя следующие стадии: прядение волокна, стабилизация волокна, карбонизация волокна.

В качестве примера на рис. 15 показаны волокна, полученные из листового лигнина. Можно заметить, что лигниновые волокна достаточно гибкие, поскольку их можно наматывать на катушку. После прядения сформированные полимерные волокна подвергаются стабилизации, которую осуществляют, нагревая волокна до 200–300°C на воздухе. На следующем этапе стабилизированные волокна, способные выдерживать высокие температуры, карбонизируются при температуре 800–1400°C в атмосфере инертного газа (азота или аргона). Стабилизированное и карбонизированное волокно из лигнина показано на рис. 16а, б. Углеродные волокна широко используются не только в автомобильной, но также в спортивной и аэрокосмической промышленности, поэтому данное направление валоризации лигнина имеет неплохие перспективы.

Еще одним направлением является получение из лигнина биотоплива. Использование технических лигнинов в качестве топлива и их газификация известны уже давно. В последние годы разработаны новые методы деструкции лигнина с получением жидких продуктов, которые можно рассматривать как биотопливо либо как источник прекурсоров для химического синтеза.



Рис. 15. Лигниновые волокна, сформированные в виде полотна методом прядения из расплава [Mainkaa et al., 2015]

Fig. 15. Lignin fibers formed into a web by melt spinning [Mainkaa et al., 2015]

Пиролиз технических лигнинов (сульфатного, органосолventного, лигносульфонатов, гидролизного и некоторых других) в присутствии муравьиной кислоты и спирта позволяет получать жидкие продукты (bio-oils) с выходом выше 80%, представляющие собой сложную смесь низкомолекулярных соединений (рис. 17). Предполагается, что муравьиная кислота служит как донором водорода, так и реакционной средой в процессе пиролиза / сольволиза. По мнению авторов [Gellerstedt et al., 2008], очень низкое содержание кислорода и химический состав позволяют использовать получаемое био-масло в качестве одного из компонентов моторного топлива.

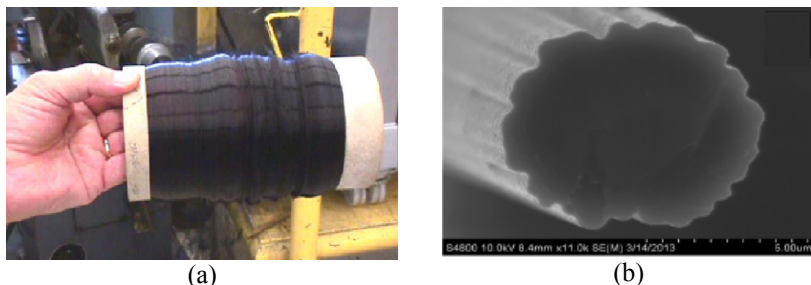


Рис. 16. (a) лигниновое волокно, полученное из смеси сульфатного хвойного лигнина и полиэфира методом прядения из расплава [Griffith et al., 2003]; (b) углеродное волокно из ацелированного сульфатного хвойного лигнина [Zhang, Ogale, 2016]

Fig. 16. (a) Lignin fiber obtained from a mixture of sulfate coniferous lignin and polyester by melt spinning [Griffith et al., 2003]; (b) Carbon fiber from acetylated sulfate softwood lignin [Zhang, Ogale, 2016]

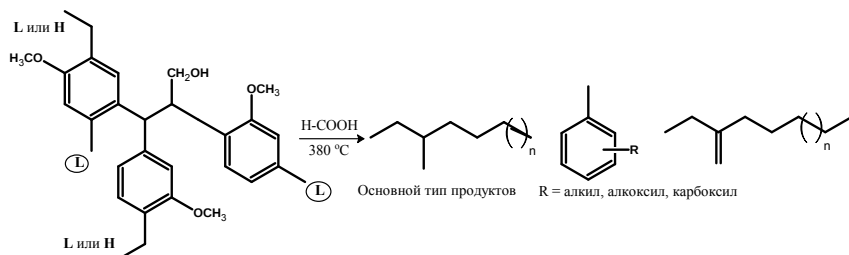


Рис. 17. Продукты, образующиеся при пиролизе лигнина в присутствии муравьиной кислоты [Gellerstedt et al., 2008]

Fig. 17. Products formed during lignin pyrolysis in the presence of formic acid [Gellerstedt et al., 2008]

Основным направлением получения из лигнина продуктов с высокой добавленной стоимостью считается выделение и использование мономерных соединений. Для селективной деструкции лигнина до мономеров используются каталитические методы, позволяющие расщеплять связи α -O-4 и β -O-4. К ним относятся гидрогенолиз, окисление, электрохимическое восстановление и окисление, фотохимическая и ферментативная деструкция, дериватизация с последующим восстановительным расщеплением (DFRC) и восстановительное расщепление. Здесь приводятся только наиболее значимые с точки зрения выхода мономеров публикации. Для оценки эффективности того или иного метода деструкции необходимо было определить максимально возможный (теоретический) выход в таких реакциях. Проблема в том, что фенилпропановые звенья лигнина связаны между собой двумя типами связей – гидролизуемой (простой эфирной) и негидролизуемой (углерод-углеродной). В результате проведенных исследований было установлено, что максимально возможный выход ароматических мономерных соединений составляет для нативного лигнина древесины хвойных пород 23%, а для лиственных пород – 51%. Экспериментальная проверка полученных значений проводилась при сопоставлении с данными опубликованных работ. Результаты проверки приведены в табл. 7.

Выход мономеров из выделенных препаратов лигнина значительно ниже, чем из нативного лигнина. Это объясняется частичной деструкцией арилэфирных связей в процессе выделения лигнина из древесины. Если в нативном лигнине содержание алкиларильных простых эфирных связей составляет 79/100 ФПЕ, то, например, в сульфатном – только 23/100 ФПЕ (табл. 4). В результате гидрогенолиза сульфатного лигнина образуется 4% мономерных продуктов, что в несколько раз ниже по сравнению с нативным лигнином.

Таблица 7

Выход мономерных продуктов гидрогенолиза нативного лигнина древесины [Evstigneyev, 2018]**Yield of monomeric products from hydrogenolysis of native wood lignin [Evstigneyev, 2018]**

№	Образец древесины	Процесс	Выход мономерных продуктов деструкции, масс. % к лигнину
Хвойные породы			
1	Ель (<i>Picea glauca</i> Moench (Voss))	Диоксан/вода (1:1) Pd/C, 468 К, 5 ч, 3,4 МПа H ₂	24
2	Ель (<i>Picea excelsa</i> (Lam.) Link.)	Бензол, CO ₂ (CO) ₈ , 443 К, 24 ч, 10 МПа H ₂ /CO (1:1)	24,5
3	Сосна (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 С°, 1 ч	23
4	Сосна (<i>Pinus radiata</i> D.Don)	Диоксан/вода (1:1) Pd/C, 468 К, 24 ч, 3,45 МПа H ₂	21
5	Сосна	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3,4 МПа H ₂	19
6	Сосна	Вода, H ₃ PO ₄ , LiTaMoO ₆ , Ru/C, 503 К, 24 ч, 6 МПа H ₂	21,2
Лиственные породы			
7	Береза (<i>Betula pendula</i> Roth)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 С°, 1 ч	49
8	Береза (<i>Betula pendula</i>)	Метанол, Ru/C, 523 К, 3 ч, 1 МПа H ₂	47,2
9	Береза (<i>Betula platyphylla</i> Sukaczew)	Диоксан/вода, H ₃ PO ₄ , Pt/C, 473 К, 4 ч, 4 МПа H ₂	46,4
10	Береза	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3,4 МПа H ₂	55
11	Береза	Вода, Ni-W ₂ C/AC, 508 К, 4 ч, 6 МПа H ₂	46,5
12	Береза	Метанол, Ni/C, 473 К, 6 ч, аргон	54

При каталитическом окислении лигнина наблюдаются те же закономерности, что и при гидрогенолизе: выход мономеров при окислении модельных соединений и нативного лигнина приближается к теоретическому, тогда как при окислении выделенных препаратов и технических лигнинов он значительно ниже. Наиболее отчетливо эти закономерности проявляются при каталитическом окислении лигнина кислородом и нитробензолом (табл. 8).

Таблица 8

Сравнение выхода ванилина при окислении нативного и технических лигнинов молекулярным кислородом и нитробензолом в щелочной среде [Tarabanko, Tarabanko, 2017]

Comparison of the yield of vanillin during the oxidation of native and technical lignins with molecular oxygen and nitrobenzene in an alkaline medium [Tarabanko, Tarabanko, 2017]

№	Тип лигнина	Окислитель, катализатор	Выход, массовый %
Хвойная древесина (нативный лигнин)			
1	Древесина ели (28% лигнина)	Воздух, без катализатора	11,4
2	Древесина ели	Воздух, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 10% от массы древесины	18,9
3	Древесина ели	Воздух, MnO_2 , 10% от массы древесины	18,2
4	Древесина ели	Нитробензол	20-27
5	Древесина сосны	Кислород, без катализатора	12,9
6	Древесина сосны	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$	23,1
7	Древесина сосны, пораженная бурой гнилью	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,8
Лиственная древесина (нативный лигнин)			
8	Древесина осины	Кислород, CuO , Проточный реактор	36*
9	Древесина осины	Нитробензол	43,6*
10	Древесина березы	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$	43*
11	Древесина березы	Нитробензол	47*
Хвойная древесина (технические лигнины)			
12	Хвойные лигносульфонаты	Воздух, без катализатора	5-7
13	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$	12
14	Хвойные лигносульфонаты	Нитробензол	16
15	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, $\text{Co}(\text{OH})_3$, Mn_2O_4	10-15,5
16	Сульфатный лигнин	Кислород, без катализатора	4,5-10,8
17	Сульфатный лигнин	Нитробензол	13,1
Лиственная древесина (технические лигнины)			
18	Лигносульфонаты из эвкалипта	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$	13,4*
19	Гидролизный лигнин из быстрорастущего тополя	Кислород, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	15*

Примечание: * – объединенный выход ванилина и сиреневого альдегида

Максимальный выход ванилина при окислении нативного хвойного лигнина кислородом составляет 23,1% (опыт №6), т. е. практически столько же, сколько составляет теоретический выход мономеров при гидрогенолизе (23%). Для листового нативного лигнина эти значения составляют, соответственно, 43% и 51%. Для всех технических лигнинов выход ванилина заметно ниже в сравнении с нативным лигнином.

Необходимо отметить, что в настоящее время только один мономерный продукт деструкции лигнина, а именно ванилин, получаемый в результате каталитической окислительной деструкции лигносульфонатов, имеет коммерческое значение и выпускается фирмой Borregaard. В 2010 г. мировая потребность в ванилине составляла 16000 т и увеличивалась на 2-4% в год. Сегодня около 85% ванилина синтезируется из продуктов переработки нефти и только 15% – окислением лигносульфонатов.

Углеродные квантовые точки (CDs) представляют собой полупроводниковые материалы, размер которых, как правило, не превышает 100 нанометров, ядро состоит из sp^2 и sp^3 гибридизованных атомов углерода, поверхность образована различными органическими функциональными группами: аминными, эпоксидными, карбонильными, альдегидными и гидроксильными (рис. 18). Наличие определенной функциональной группы зависит от метода синтеза и приводит к изменению люминесцентных свойств.

Главная особенность углеродных квантовых точек в том, что они могут поглощать и затем излучать свет, то есть люминесцировать в диапазоне от синего до красного и даже инфракрасного излучения. Углеродные квантовые точки растворимы в воде, биосовместимы и обладают низкой токсичностью.

Наиболее распространенный метод получения углеродных квантовых точек – это гидротермальная обработка различных прекурсоров, в том числе лигнина, при температуре до 300°C. В качестве примера на рис. 18 приведена схема синтеза квантовых точек из щелочного лигнина (L-CD). Длина волны полосы излучения зависит от условий их формирования и типов легирующих примесей. Оптимальная длина волны излучения трех синтезированных L-CD, легированных N, находилась на 395 нм, 515 нм и 602 нм, что соответствовало флуоресценции синего, зеленого и оранжевого цветов соответственно (рис. 19).

L-CD могут найти применение в различных областях, таких как фотокатализ, биомедицина, оптоэлектронные устройства, датчики, шифрование информации и композитные функциональные материалы.

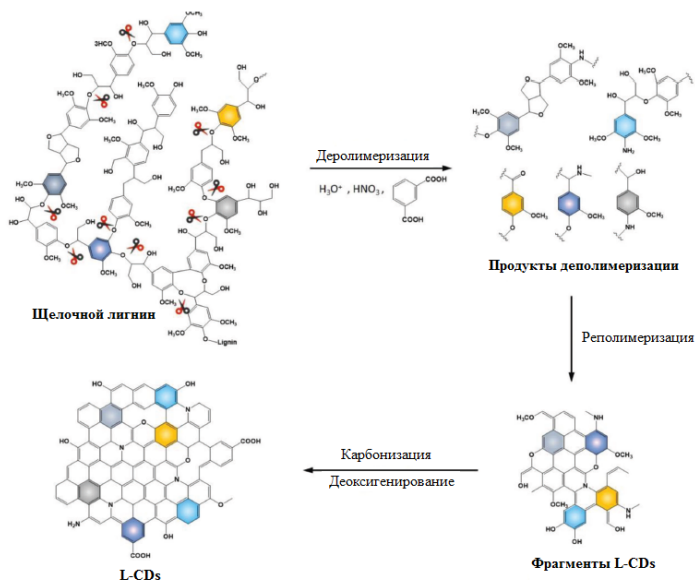


Рис. 18. Схема образования углеродных квантовых точек из лигнина (L-CDs) [Gan et al., 2023]

Fig. 18. Illustration of the formation mechanism of L-CDs through hydrothermal reaction after acid treatment [Gan et al., 2023]

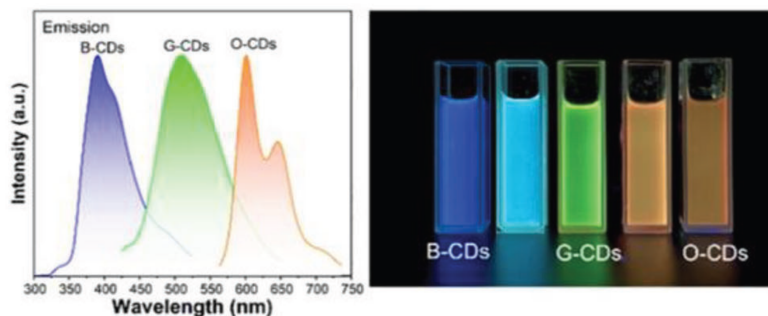


Рис. 19. Люминесценция L-CDs из щелочного лигнина разного строения [Gan et al., 2023]

Fig. 19. Luminescence of L-CDs from alkali lignin of different structures [Gan et al., 2023]

Валоризация окисленного гидролизного лигнина. Неоднородность структуры, нерастворимость в известных растворителях и низкая реакционная способность делают необходимой предварительную химическую обработку гидролизного лигнина (ГЛ). Найдено решение, позволившее увеличить как растворимость, так и реакционную способность ГЛ (рис. 20., табл. 9). При окислении гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде получен препарат лигнина, полностью растворимый в воде в присутствии небольшого количества щелочи.

Окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ) обладает физико-химическими свойствами, позволяющими использовать его в ряде областей промышленности и в медицине (рис. 21). Еще одним преимуществом ОГЛ является то, что он сам и реактивы, используемые для его производства, являются экологически безопасными, поскольку конечными продуктами разложения пероксида водорода являются вода и кислород.

Способность лигнина к гелеобразованию уже обсуждалась. Здесь отметим только, что по сорбционной способности по отношению к тяжелым металлам ОГЛ не уступает сульфатному лигнину.

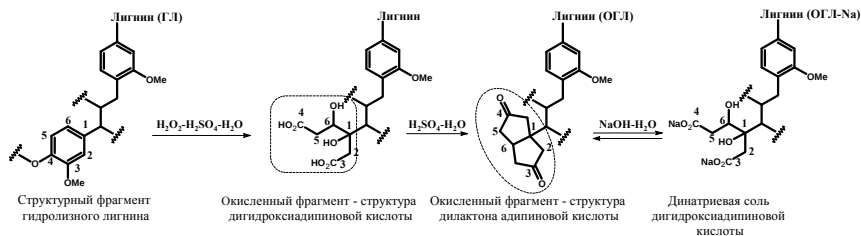


Рис. 20. Схема превращений гидролизного лигнина при окислении и образовании натриевой соли ОГЛ (Na-ОГЛ) [Zakusilo et al., 2023]

Fig. 20. Proposed scheme of oxidation of industrial hydrolysis lignin and the formation of sodium salt of OHL (Na-OHL) [Zakusilo et al., 2023]

По поверхностно-активным свойствам ОГЛ превосходит лигносульфонаты и на фоне постоянного снижения их выпуска может стать им заменой. На основании сравнительных экспериментальных исследований установлено, что ОГЛ является эффективным регулятором реологических и фильтрационных свойств глинистых растворов и может быть использован в качестве реагента-разжижителя буровых растворов при бурении нефтяных и газовых скважин.

Таблица 9

Химический и функциональный состав гидролизного лигнина и окисленного гидролизного лигнина, % [Zakusilo et al., 2023]

Chemical and functional composition of hydrolysis lignin and oxidized hydrolysis lignin, % [Zakusilo et al., 2023]

Лигнин	Лигнин Класона	Углеводы	OMe	COOH	ОН _{фен}	C=O	Ash
ГЛ	89,52 (0,28) ^a	6,79	11,97	4,49	3,00	4,15	3,37
ОГЛ	87,35 (2,66) ^a	5,07	5,52	10,28	2,07	5,13	0,96

Примечание: ^a – в скобках указано содержание кислоторастворимого лигнина

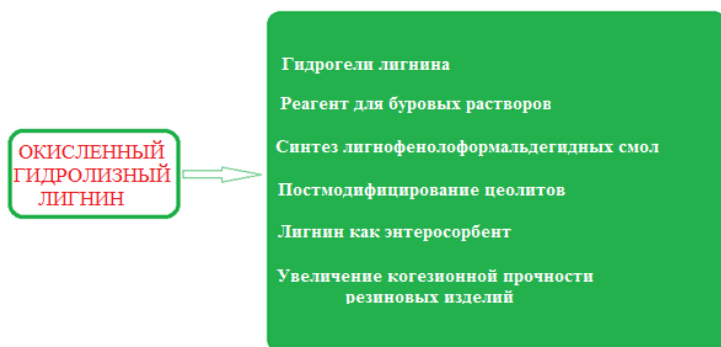


Рис. 21. Возможные направления валоризации окисленного гидролизного лигнина

Fig. 21. Possible directions of valorization of oxidized hydrolysis lignin

ОГЛ испытан в качестве замены токсичного фенола в синтезе фенолоформальдегидных смол. Древесностружечные плиты, полученные с использованием лигнофенолоформальдегидных смол на основе ОГЛ, обладают высокими физико-механическими характеристиками и соответствующей гидрофобностью. Плиты, изготовленные со смолой с 30% фенола, замещенного на лигнин, обладают лучшими показателями по всем параметрам и значительно превосходят по своим характеристикам образцы, изготовленные из базовой смолы на основе лигносульфоновых кислот (ЛСК).

Интересные результаты получены при исследовании влияния ОГЛ на формирование структуры известного класса катализаторов – цеолитов. Установлено, что добавка ОГЛ увеличивает мезопористость катализатора, и за счет этого увеличиваются степень превращения и селективность реакции циклизации сложного эфира *O*-арил-3-арилпропиновой кислоты до кумарина.

Сорбционные свойства ОГЛ определяли по количеству адсорбированного метиленового синего по методике, принятой для оценки сорбционной способности известного энтеросорбента – Полифепана. Сорбционная емкость ОГЛ составила $101,81 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а Полифепана, измеренная в этих же условиях – $57,59 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что ОГЛ представляет собой перспективное сырье для получения новых энтеросорбентов. Предварительные исследования показали, что сам ОГЛ является абсолютно нетоксичным и безопасным веществом.

Определенные перспективы имеет еще одно направление валоризации ОГЛ, а именно его использование в составе сырых резиновых смесей на основе синтетического изопренового каучука в количестве 1-2,5% для увеличения когезионной прочности резиновых изделий.

Экономические аспекты валоризации лигнина. В заключение необходимо кратко остановиться на экономических аспектах валоризации. Для полномасштабной оценки экономической целесообразности валоризации лигнина в настоящее время еще недостаточно данных, а именно стоимости исходного сырья биомассы, капитальных и эксплуатационных затрат, а также размера рынка и цены реализации целевых продуктов. Несмотря на то, что за последние 30 лет исследователи вложили значительные усилия в изучение вопросов, связанных с технологиями, такими как извлечение, характеристика и применение технических лигнинов, использование лигнина по-прежнему ограничивается производством энергии и некоторыми узкими приложениями.

Суммарное количество сульфатного лигнина, выпускаемого всеми производителями, составляет 157 кт/г , а рыночная цена – $\$260\text{-}500/\text{т}$. Для лигносульфонатов опубликованы следующие данные: выпускается всеми производителями 1508 кт/г ; рыночная цена в 2024 г. составила в США $725 \text{ \$/т}$, в Китае – $270 \text{ \$/т}$, в Саудовской Аравии – $730 \text{ \$/т}$.

В табл. 10 приведены размер рынка и цены продуктов, получаемых из лигнина и востребованных на рынке. Содержание табл. 10 позволяет определить наиболее перспективные направления валоризации как с точки зрения объема рынка, так и стоимости продукции. Несомненными лидерами являются авиационное топливо и углеродное волокно. Эта таблица требует некоторых комментариев.

Авиационное топливо из лигнина получают расщеплением углерод-углеродных и простых эфирных связей между фенилпропановыми единицами с последующей гидродеоксигенацией (HDO) до циклических углеводородов (рис. 22). Судя по составу, синтетическое авиационное топливо на основе лигнина состоит преимущественно из дициклических парафинов (табл. 11).

Таблица 10

Основные результаты технико-экономической оценки валоризации лигнина
[Mastrolitti et al. 2021]

Main results of the techno-economic assessment of lignin valorization
[Mastrolitti et al. 2021]

Главный продукт на основе лигнина	Оценочный выход, % (кг/кг лигнина)	Размер рынка (кг/г)	Цена продажи продукта (€/т)
Частицы коллоидального лигнина	100	5,000-20,000	800-1,500
Ванилин	8	16	14,000
Пирокатехин	2.6-28	15-20	985-2,000
Пропилгваякол	12	–	–
ВТХ	10-25	40,200/19,800/42,500	1,200
Авиационное топливо	–	246,000	500
РНА	–	1,700	3,000-5,000
Углеродное волокно	–	100.5	38,000
Полиуретановые пены (в виде полиола)	–	20,000	1,500
Эвгенол	3	37	8,000

Примечание: ВТХ – бензол, толуол, ксилол; РНА – полигидроксиспирт

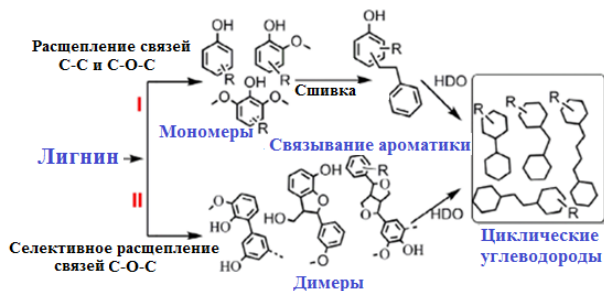


Рис. 22. Предполагаемые направления деполимеризации и гидродеоксигенации (HDO) лигнина до состава углеводородов уровня «авиационное топливо» [Wang et al., 2015]

Fig. 22. Proposed routes of the depolymerization and hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons [Wang et al., 2015]

Таблица 11

Состав синтетических авиационных топлив [Wang et al., 2015]

Composition of synthetic aviation fuels

Компоненты	Среднее значение по миру	На основе угля	На основе лигнина
Парафины	58,8	0,6	6,2
Моноциклопарафины	10,9	46,4	3,9
Дициклопарафины	9,25	47	60,9
Трициклопарафины	1,08	4,6	1,9
Алкилбензолы	13,4	0,3	0
Инданы и тетралины	4,9	1,1	<0,1
Нафталин	0,13	<0,2	<0,1
Замещенные нафталины	1,55	<0,2	<0,7

ВТХ. Существует несколько методов получения ВТХ (бензол, толуол, ксилол): гидротермальное ожижение в воде в сверхкритических условиях (374°C); быстрый пиролиз (около 600°C); каталитический быстрый пиролиз (для дезоксигенации и ароматизации пиролизных масел из лигнина); восстановительно-каталитическое фракционирование, направленное на получение кислородсодержащих фенольных мономеров на начальном этапе предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы (рис. 23).

Полимеры и химикаты на основе ВТХ в основном используются в качестве исходного сырья для широкого спектра продукции в различных отраслях промышленности.

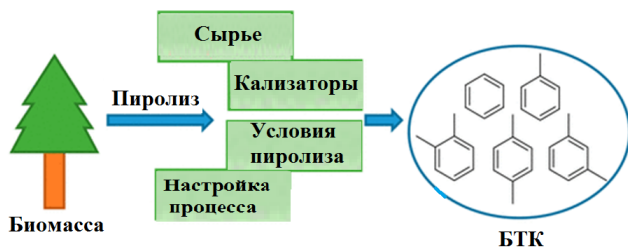
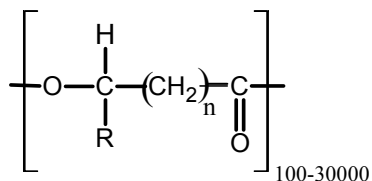


Рис. 23. Схема получения БТК (бензол, толуол, ксилол) методом быстрого пиролиза биомассы [Wu et al., 2023]

Fig. 23. Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) production from catalytic fast pyrolysis of biomass [Wu et al., 2023]

Полигидроксиалканоаты (PHA) являются примером биовалоризации лигнина, поскольку представляют собой биологически синтезированные полиэфиры следующего строения:



Они могут состоять из разнообразного набора повторяющихся структурных единиц. Эти биологически синтезированные полиэфиры обладают множеством привлекательных свойств и используются в производстве массовых пластиков, рыболовных лесок и в медицинских целях. PHA также привлекают большое внимание как биоразлагаемые полимеры, которые могут быть получены из биовозобновляемых ресурсов, в том числе лигнина (рис. 24).

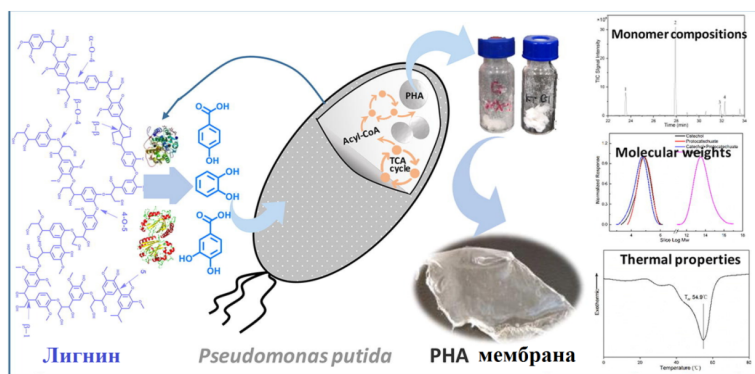


Рис. 24. Схема получения полигидроксиалканоатов из лигнина с использованием *Pseudomonas putida* NX-1 [Xu, Jin, 2021]

Fig. 24. Polyhydroxyalkanoate production from lignin by *Pseudomonas putida* [Xu, Jin, 2021]

Адибиновая кислота является еще одним примером биовалоризации лигнина. Для синтеза адибиновой кислоты из лигнина на первом этапе получили *цис*, *цис*-муконат с помощью модифицированного *P. putida*, выращенного

на выделенном из биомассы, обогащенном лигнином потоке, что демонстрирует комплексную стратегию по превращению лигнина в важный товарный химикат. Цис, цис-муконовая кислота была выделена с высокой чистотой (>97%) и выходом (74%) путем обработки активированным углем и кристаллизации (5°C, pH 2). Далее цис, цис-муконовую кислоту гидрировали на высокоактивном катализаторе, Pd/C, и получили адипиновую кислоту (рис. 25) с высокой конверсией (>97%) и селективностью (>97%).

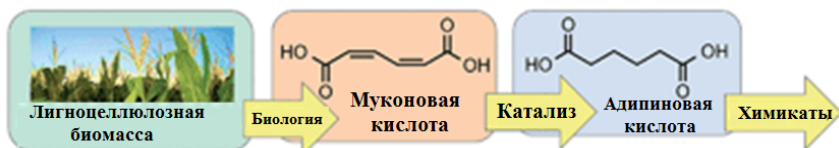


Рис. 25. Схема получения адипиновой кислоты из лигнина [Vardon et al., 2015, 2016]

Fig. 25. Adipic acid production from lignin [Vardon et al., 2015, 2016]

В 2022 г. мировое производство адипиновой кислоты составило 5,1 млн т, а цена 1 т составила \$1,692 [Adipic..., 2026]. Основные направления потребления адипиновой кислоты – получение нейлона и полиуретана (рис. 26).

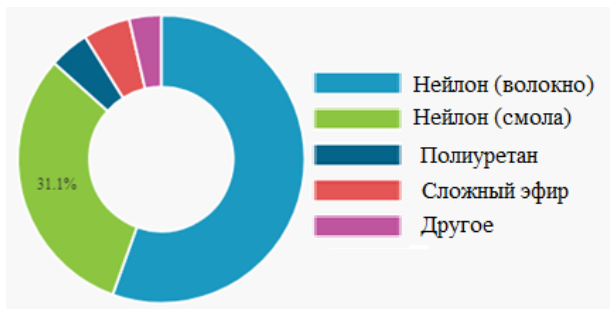


Рис. 26. Мировой рынок адипиновой кислоты в 2024 г. [Adipic..., 2026]

Fig. 26. Global adipic acid market, 2024 [Adipic..., 2026]

В заключение необходимо отметить, что дальнейший прогресс в этой области химии лигнина связан, на мой взгляд, с практической реализацией результатов многочисленных исследований валоризации технических

лигнинов, разработкой конкретных технологий и выпуском инновационной продукции, в том числе получением: углеродных волокон для автомобильной, авиационной и космической промышленности; гидро- и аэрогелей для биоэлектроники (биосенсоров, биоэлектродов); материалов для накопления и преобразования солнечной энергии; композиционных материалов для 3D-печати, используемых для изготовления изделий сложной формы, включая биологические имплантаты; поверхностно-активных соединений, включая реагенты для обработки буровых растворов, а также получением бионефти и сорбентов для очистки сточных вод.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.

Adipic Acid Market Size, Share // Fortune Business Insights: Consulting & Growth Advisory Services. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/adipic-acid-market-110336> (дата обращения: 10.09.2025).

Balakshin M., Capanema E.A., Zhu X., Sulaeva I., Potthast A., Rosenau T., Rojas O.J. Spruce milled wood lignin: linear, branched or cross-linked? // Green Chemistry. 2020. Vol. 22. P. 3985–4001. DOI: 10.1039/D0GC00926A.

Catenane // Wikimedia Commons. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catenane_ChemComm_244_1985.jpg (дата обращения: 26.08.2025).

Crestini C., Melone F., Sette M., Saladino R. Milled wood lignin: A linear oligomer // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12. P. 3928–3935. DOI: 10.1021/bm200948r.

Evstigneyev E.I. Selective depolymerization of lignin: Assessment of yields of monomeric products // J. Wood Chem. Technol. 2018. Vol. 38. P. 409–415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.

Evstigneyev E.I., Kalugina A.V., Ivanov A.Yu., Vasilyev A.V. Contents of α -O-4 and β -O-4 bonds in native lignin and isolated lignin preparations // J. Wood Chem. Technol. 2017. Vol. 37. P. 294–306. DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.

Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations // J. Wood Chem. Technol. 2021. Vol. 41, iss. 2, 3. P. 73–82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.

Gan J., Chen L., Chen Z., Zhang J., Yu W., Huang C., Wu Y., Zhang K. Lignocellulosic Biomass-Based Carbon Dots: Synthesis Processes, Properties, and Applications // Small. 2023. Vol. 19. Art. no. 2304066. DOI: 10.1002/smll.202304066.

Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. Chemical structures present in biofuel obtained from lignin // Energy & Fuels. 2008. Vol. 22. P. 4240–4244. DOI: 10.1021/ef800402f.

Griffith W.L., Compere A.L., Leitten C.F., Shaffer J.T. Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications // 35th ISTC Conference. Dayton, OH, 2003. P. 1-8.

Mainkaa H., Tägera O., Körnera O., Hilfert L., Busseb S., Edelmannb F.T., Herrmanns A.S. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber // J. Mater. Res. Technol. 2015. Vol. 4. P. 283-296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.

Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview // Current Organic Chem. 2012. Vol. 16. P. 1863-1870. DOI: 10.2174/138527212802651223.

Mastrolitti S., Borsella E., Giuliano A., Petrone M.T., De Bari I., Gosselink R.J.A., van Erven G., Annevelink E., Triantafyllidis K.S., Stichnothe H. Sustainable lignin valorization. IEA Bioenergy, 2021. 194 p. DOI: 10.13140/RG.2.2.34874.67520.

Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K. A path for lignin valorization via additive manufacturing of high-performance sustainable composites with enhanced 3D printability // Sci. Adv. 2018. Vol. 4. P. 1-15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.

Nimz H.H. Analytical methods in wood, pulping and bleaching chemistry // Proc. of 8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, 1995. Vol. 1. P. 1-32.

Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering // Current Opinion in Biotechnology. 2019. Vol. 56. P. 240-249. DOI: 10.1016/j.cop-bio.2019.02.019.

Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 8164 – 8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.

Rotaxane // Wikipedia. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Rotaxane_Crystal_Structure_EurJOrgChem_page2565_year1998.png (дата обращения: 26.08.2025).

Sakakibara A. Chemistry of lignin // Wood and Cellulosic Chemistry. NYC, 1991. P. 111-175.

Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // Int. J. Mol. Sci. 2017. Vol. 18. P. 2421-2450. DOI: 10.3390/ijms18112421.

Tarasov D., Leitch M., Fatehi P. Lignin-carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review // Biotechnol. Biofuels. 2018. Vol. 11. Art. no. 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.

Tolbert A., Akinoshio H., Khunsupat R., Naskar A.K., Ragauskas A.J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2014. Vol. 8. P. 836-856. DOI: 10.1002/bbb.1500.

Vardon D.R., Franden M.A., Christopher W., Johnson C.W., Karp E.M., Michael T., Guarnieri M.T., Linger J.G., Salm M.J., Timothy J., Strathmann T.J., Beckham G.T. Adipic acid production from lignin // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 617–628. DOI: 10.1039/C4EE03230F.

Vardon D.R., Rorrer N.A., Salvachúa D., Settle A.E., Johnson C.W., Menart M.J., Cleveland N.S., Ciesielski P.N., Steirer K.X., Dorgan J.R., Beckham G.T. cis, cis-Muconic acid: separation and catalysis to bioadipic acid for nylon-6,6 polymerization // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. P. 3397–3413. DOI: 10.1039/C5GC02844B.

Wang H., Ruan H., Pei H., Wang H., Chen X., Tucker M.P., Cort J.R., Yang B. Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation // *Green Chem.* 2015. Vol. 7, iss. 12. P. 5131–5135. DOI: 10.1039/C5GC01534K.

Wu X., Fan X., Xie S., Lin J., Cheng J., Zhang Q., Chen L., Wang Y. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions // *Nature Catalysis*. 2018. Vol. 1. P. 772–780. DOI: 10.1038/s41929-018-0148-8.

Wu Y., Yang J., Wu G., Gao W., Silva Lora E.E., Isa Y.M., Subramanian K.A., Kozlov A., Zhang S., Huang Y. Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023. №32. P. 11700–11718. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c01202.

Xu Z., Jin M. Polyhydroxyalkanoate production from lignin by *Pseudomonas putida* NX-1 // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 319. Art. no. 124210. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124210.

Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Yu., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasiliev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin // *J. Wood Chem. Technol.* 2023. Vol. 43, iss. 2. P. 103–115. DOI: 10.1080/02773813.2023.2187064.

Zhang M., Ogale A.A.J. Effect of temperature and concentration of acetylated-lignin solutions on dry-spinning of carbon fiber precursors // *Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133. Art. no. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.

References

Adipic Acid Market Size, Share. *Fortune Business Insights: Consulting & Growth Advisory Services*. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/adipic-acid-market-110336> (accessed September 10, 2025).

Balakshin M., Capanema E.A., Zhu X., Sulaeva I., Potthast A., Rosenau T., Rojas O.J. Spruce milled wood lignin: linear, branched or cross-linked? *Green Chemistry*, 2020, vol. 22, pp. 3985–4001. DOI: 10.1039/D0GC00926A.

Catenane. *Wikimedia Commons*. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Catenane_ChemComm_244_1985.jpg (accessed August 26, 2025).

Crestini C., Melone F., Sette M., Saladino R. Milled wood lignin: A linear oligomer. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, pp. 3928–3935. DOI: 10.1021/bm200948r.

Evstigneyev E.I. Selective depolymerization of lignin: Assessment of yields of monomeric products. *J. Wood Chem. Technol.*, 2018, vol. 38, pp. 409-415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.

Evstigneyev E.I., Kalugina A.V., Ivanov A.Yu., Vasilyev A.V. Contents of α -O-4 and β -O-4 bonds in native lignin and isolated lignin preparations. *J. Wood Chem. Technol.*, 2017, vol. 37, pp. 294-306. DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.

Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations. *J. Wood Chem. Technol.*, 2021, vol. 41, iss. 2, 3, pp. 73-82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.

Fengel D., Wegener G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Moscow: Lesn. prom-st', 1988. 512 p. (In Russ.)

Gan J., Chen L., Chen Z., Zhang J., Yu W., Huang C., Wu Y., Zhang K. Lignocellulosic Biomass-Based Carbon Dots: Synthesis Processes, Properties, and Applications. *Small*, 2023, vol. 19, art. no. 2304066. DOI: 10.1002/smll.202304066.

Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. Chemical structures present in biofuel obtained from lignin. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 4240-4244. DOI: 10.1021/ef800402f.

Griffith W.L., Compere A.L., Leitten C.F., Shaffer J.T. Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications. *35th ISTC Conference*. Dayton, OH, 2003, pp. 1-8.

Mainkaa H., Tägera O., Körner O., Hilfert L., Busseb S., Edelmann F.T., Herrmann A.S. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *J. Mater. Res. Technol.*, 2015, vol. 4, pp. 283-296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.

Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview. *Current Organic Chem.*, 2012, vol. 16, pp. 1863-1870. DOI: 10.2174/138527212802651223.

Mastrolitti S., Borsella E., Giuliano A., Petrone M.T., De Bari I., Gosselink R.J.A., van Erven G., Annevelink E., Triantafyllidis K.S., Stichnothe H. Sustainable lignin valorization. IEA Bioenergy, 2021. 194 p. DOI: 10.13140/RG.2.2.34874.67520.

Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K. A path for lignin valorization via additive manufacturing of high-performance sustainable composites with enhanced 3D printability. *Sci. Adv.*, 2018, vol. 4, pp. 1-15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.

Nimz H.H. Analytical methods in wood, pulping and bleaching chemistry. *Proc. of 8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem.* Helsinki, 1995, vol. 1, pp. 1-32.

Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, vol. 56, pp. 240-249. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.

Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.

Rotaxane. *Wikipedia*. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Rotaxane_Crystal_Structure_EurJOrgChem_page2565_year1998.png (accessed August 26, 2025).

Sakakibara A. Chemistry of lignin. *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York, 1991, pp. 111-175.

Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *Int. J. Mol. Sci.*, 2017, vol. 18, pp. 2421-2450. DOI: 10.3390/ijms18112421.

Tarasov D., Leitch M., Fatehi P. Lignin-carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. *Biotechnol. Biofuels*, 2018, vol. 11, art. no. 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.

Tolbert A., Akinosho H., Khunsupat R., Naskar A.K., Ragauskas A.J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2014, vol. 8, pp. 836-856. DOI: 10.1002/bbb.1500.

Vardon D.R., Franden M.A., Christopher W., Johnson C.W., Karp E.M., Michael T., Guarnieri M.T., Linger J.G., Salm M.J., Timothy J., Strathmann T.J., Beckham G.T. Adipic acid production from lignin. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 617-628. DOI: 10.1039/C4EE03230F.

Vardon D.R., Rorrer N.A., Salvachúa D., Settle A.E., Johnson C.W., Menart M.J., Cleveland N.S., Ciesielski P.N., Steirer K.X., Dorgan J.R., Beckham G.T. cis, cis-Muconic acid: separation and catalysis to bioadipic acid for nylon-6,6 polymerization. *Green Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 3397-3413. DOI: 10.1039/C5GC02844B.

Wang H., Ruan H., Pei H., Wang H., Chen X., Tucker M.P., Cort J.R., Yang B. Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation. *Green Chem.*, 2015, vol. 7, iss. 12, pp. 5131-5135. DOI: 10.1039/C5GC01534K.

Wu X., Fan X., Xie S., Lin J., Cheng J., Zhang Q., Chen L., Wang Y. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions. *Nature Catalysis*, 2018, vol. 1, pp. 772-780. DOI: 10.1038/s41929-018-0148-8.

Wu Y., Yang J., Wu G., Gao W., Silva Lora E.E., Isa Y.M., Subramanian K.A., Kozlov A., Zhang S., Huang Y. Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, no. 32, pp. 11700-11718. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c01202.

Xu Z., Jin M. Polyhydroxyalkanoate production from lignin by *Pseudomonas putida* NX-1. *Bioresource Technology*, 2021, vol. 319, art. no. 124210. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124210.

Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Yu., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasiliev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 2023, vol. 43, iss. 2, pp. 103-115. DOI: 10.1080/02773813.2023.2187064.

Zhang M., Ogale A.A.J. Effect of temperature and concentration of acetylated-lignin solutions on dry-spinning of carbon fiber precursors. *Appl. Polym. Sci.*, 2016, vol. 133, art. no. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.

Материал поступил в редакцию 26.10.2025

Евстигнеев Э.И. Достижения и проблемы химии лигнина (обзор) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2026. Вып. 259. С. 422–459. DOI: 10.21266/2079-4304.2026.259.422-459

В обзоре рассмотрено современное состояние вопросов биохимии, химии, строения и валоризации второго на Земле после целлюлозы биополимера – лигнина. Отмечается эволюция взглядов на формирование макромолекул этого полимера. Как оказалось, биосинтез монолигнолов очень пластичен, что позволяет растениям заменять монолигнолы, когда функционирование одного или нескольких генов нарушено, так что состав и количество лигнина часто одновременно изменяются. Помимо канонических монолигнолов (кониферилового, синапового и кумарового спиртов), в биосинтезе лигнина могут участвовать и другие соединения. В клетке ведется тщательный контроль за подачей монолигнолов и условиями полимеризации, однако этот контроль не следует путать с контролем сборки полимера лигнина. Приводятся наиболее перспективные направления валоризации технических лигнинов: гидрогели лигнина, использование лигнина в медицине и фармакологии, 3D-печать, углеродные волокна, биотопливо и биоуголь, наноматериалы из лигнина, композиционные материалы и производные лигнина, углеродные квантовые точки, реагент для буровых растворов, синтез лигнофенолоформальдегидных смол. В заключение рассмотрены экономические проблемы валоризации лигнина.

Ключевые слова: лигнин, биосинтез, строение, валоризация.

Evstigneyev E.I. Achievements and problems of lignin chemistry. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2026, iss. 259, pp. 422–459 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2026.259.422-459

This review examines the current state of the biochemistry, chemistry, structure, and valorization of lignin, the second most abundant biopolymer on Earth after cellulose. The evolution of views on the formation of this polymer's macromolecules is noted. As it turns out, monolignols are highly flexible in their biosynthesis, allowing plants to replace monolignols when the functioning of one or more genes is disrupted, so the composition and quantity of lignin often change simultaneously. In addition to the canonical monolignols (coniferyl, sinapic, and coumaric alcohols), other compounds can participate in lignin biosynthesis. The supply of monolignols and polymerization conditions are carefully controlled within the cell, but this control should not be

confused with the control of lignin polymer assembly. The most promising areas for the valorization of technical lignins are presented: lignin hydrogels, the use of lignin in medicine and pharmacology, 3D printing, carbon fibers, biofuels and biochar, lignin nanomaterials, composite materials and lignin derivatives, carbon quantum dots, a reagent for drilling fluids, and the synthesis of lignophenol-formaldehyde resins. In conclusion, the economic problems of lignin valorization are considered.

Key words: lignin, biosynthesis, structure, valorization.

ЕВСТИГНЕЕВ Эдуард Иванович – профессор кафедры технологии химической переработки биомассы дерева Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: edward_evst@mail.ru

EVSTIGNEYEV Eduard I. – DSc (Chemical), Professor, Department of Technology of Chemical Processing of Wood Biomass, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ed-ward_evst@mail.ru