

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 547.992.3+674.81

DOI: 10.64430/1993-0135-2026-3-135-144

Хвойные бореальной зоны. 2026. Т. XLIV, № 3. С. 135–144

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИКОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ

А. В. Артёмов¹, В. Г. Буриндин¹, А. С. Ершова¹, А. Е. Шкуро¹,
Ю. Л. Юрьев¹, С. Н. Пазникова²

¹Уральский государственный лесотехнический университет
Российская Федерация, 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
E-mail: artemovav@m.usfeu.ru

²Уральский государственный институт ГПС МЧС России
Российская Федерация, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22

Целью работы являлось исследование электронной структуры и детальный анализ реакционных центров модельных фрагментов лигнина H-типа методом теории функционала плотности (DFT). Это позволило оценить распределение электронной плотности и определить наиболее реакционноспособные позиции в молекулах данного типа лигнина, что необходимо для выявления взаимосвязи между структурными особенностями и реакционной способностью в процессах его химической активации. Полученные результаты легли в основу установления закономерностей формирования лигноцеллюлозных пластиков без связующих (ПБС) на основе растительного (травянистого) сырья. Анализ возможных механизмов участия химических активаторов в активации природного лигнина показал, что их выбор критически влияет на структуру формируемых ПБС и должен учитывать электронную природу реакционных центров лигнина исходного растительного сырья.

Ключевые слова: природный лигнин, H-лигнин, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности (DFT), растительное сырьё, композиционные материалы, лигноцеллюлозный пластик, без связующего.

Conifers of the boreal area. 2026, Vol. XLIV, No. 3, P. 135–144

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISMS OF LIGNOCELLULOSE PLASTICS FORMATION WITHOUT RESINS

A. V. Artyomov¹, V. G. Buryndin¹, A. S. Yershova¹, A. E. Shkuro¹,
Yu. L. Yuryev¹, S. N. Paznikova²

¹The Ural State Forest Engineering University
37, Sibirskiy trakt, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation
e-mail: artemovav@m.usfeu.ru

²The Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia
22, Mira str., Yekaterinburg, 620062, Russian Federation

The aim of the work was to study the electronic structure and to carry out a detailed analysis of the reaction centers of model fragments of H-type lignin by the density functional theory (DFT). This made it possible to estimate the distribution of the electron density and to determine the most reactive positions in the molecules of this type of lignin, which is necessary to reveal the relationship between structural features and reactivity in the processes of its chemical activation. The results obtained formed the basis for establishing the patterns of formation of lignocellulose plastics without resins (PWR) based on plant (herbaceous) raw materials. An analysis of the possible mechanisms of chemical activators' participation in the activation of natural lignin has shown that their choice critically affects the structure of the formed PWR and should take into account the electronic nature of the lignin reaction centers in the initial plant raw material.

Keywords: natural lignin, H-lignin, quantum chemical modeling, density functional theory (DFT), plant raw materials, composite materials, lignocellulose plastic, without resins.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно подробно изучены процессы делигнификации в различных процессах варки целлюлозы. При этом происходит деструкция лигнина и перевод его в растворимое состояние [1–4].

Отличительной особенностью при формировании лигноцеллюлозных пластиков без связующих веществ (ПБС) является химическая активация лигноуглеводного комплекса (ЛУК) с образованием функциональных групп способных участвовать в реакциях поликонденсации с образованием трехмерной структуры [5].

На основании литературного анализа [6–9] и проведенных ранее исследований сотрудниками кафедры ТЦБПиПП УГЛТУ [10–12] установлено, что для такой трансформации ЛУК распространение получили химические активаторы как уротропин (гексаметилентетрамин), карбамид (мочевина) и пероксид водорода.

Каждый из представленных выше химических активаторов обладает своим уникальным механизмом взаимодействия с компонентами конкретного растительного сырья, включая хвойную и лиственную древесину, а также травянистые растения.

В литературных и ранее полученных экспериментальных данных, были рассмотрены следующие механизмы взаимодействия и/или активации компонентов растительного сырья (в первую очередь лигнина) с рассматриваемыми химическими активаторами.

Так, например, уротропин в условиях пьезотермобработки влажного лигноуглеводного сырья разлагается с образованием формальдегида, который при взаимодействии с растительным лигнином образует сшитый трехмерный полимер [10].

Карбамид, в свою очередь, вступает в реакцию с лигнином по принципу реакции нуклеофильного замещения. Реакция идет в двух конкурирующих направлениях: 1 – деструкция – разрушение связей между глобулами лигнина и 2 – поликонденсация – образование новых С–С-связей между макромолекулами лигнина за счёт взаимодействия функциональных групп в различных структурных единицах одной и той же макромолекулы. При меньшей температуре доминирует процесс деструкции лигнина, при температуре выше 170 °С – поликонденсация [9].

Пероксид водорода и перуксусная кислота применяются при варке древесины органосольветным способом. Воздействие пероксида водорода на растительное сырье в таком случае соответствует процессам делигнификации. Представляет научный интерес влияние пероксида водорода на процесс химической активации ЛУК. От количества пероксида будет зависеть степень деструкции лигнина, которая сопровождается открытием структуры и реакционной способности его функциональных групп [11; 12].

Таким образом, выбор химического активатора растительного лигнина зависит не только от условий пьезотермической обработки растительного сырья и требуемых физико-механических свойств ПБС, но и от вида используемого растительного сырья (хвойная и лиственная древесина, травянистые растения), которое определяет массовое содержание лигнина, а также тип и соотношение этих лигнинов.

Для активации определенного типа лигнина, обладающего в данном растительном сырье, важно учитывать химический состав и свойства каждого вида лигнина. Растительные формы содержат разное количество лигнина в зависимости от происхождения и принадлежности, при этом обладают разными структурными особенностями и характеристиками. Это можно объяснить тем, что лигнин построен из субъединиц трех типов: п-гидроксифенильных (Н), гваяцильных (G) и сиренгильных (S) [13].

Распределение структурных единиц различных типов для растений различного биологического происхождения [14; 15], (S:G:H, %): хвойные породы 0-1:90-95:0,5-3,4, лиственные породы 50-75:20-50: следы, травянистые 25-50:25-50:10-25.

Превращения лигнина целесообразно подразделять на два типа: реакции структурных фрагментов и реакции полимерной цепи [16]. В числе главных реакций структурных фрагментов, играющих важную роль в процессах делигнификации, следует назвать: а) нуклеофильное замещение; б) нуклеофильное присоединение; в) β-элиминирование. К реакциям полимерной цепи относятся: а) деструкция полимерной цепи; б) реакции конденсации. Под реакциями конденсации обычно принято понимать превращения лигнина в присутствии кислот и оснований, приводящие к образованию в макромолекуле новых углерод-углеродных связей.

Помимо реакционноспособных положений в ароматическом кольце, реакционными центрами для химической полимеризации в структуре лигнина являются фенольные и алифатические гидроксильные группы (рис. 1) [17].

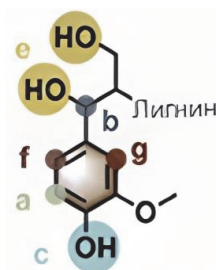


Рис. 1. Примеры распространённых способов химической полимеризации лигнина с помощью сшивания [17]: гидроксиметилирование (а), сульфонирование (а), нитрование (а), азо-сшивки (а), метилирование (а), фенолят (b), пропиленоксид, полиэтиленгликоль, поли-диглицидиловый эфир (с, е), формальдегид (f, g)

На сегодня выполнено ряд исследований [18–20] методами квантовой химии посвященных изучению сложной структуры лигнинов и влияния этой структуры на их реакционную способность, механизмов полимеризации молекул монолигнолов. Имеются работы по изучению строения и свойств предшественников лигнина. Были предприняты попытки с помощью квантовой химии выявить реакционноспособные участки в монолигнолах, чтобы предсказать, как протекает процесс полимеризации.

В исследовании [21] теоретически были исследованы синапиловый спирт, п-кумариловый спирт и

кониFERиловый спирт. Молекулярная геометрия и молекулярные структурные параметры монолигнолов определяли с использованием метода теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с базисным набором 6-31G (d, p). Также этим методом были рассчитаны масштабированные колебательные частоты и химические сдвиги монолигнолов. Молекулярные структуры монолигнолов в основном состоянии были оптимизированы с использованием метода Гаусса 09. Была рассчитана энергетическая щель между LUMO (низшая свободная молекулярная орбиталь) и HOMO (высшая занятая молекулярная орбиталь). Трехмерные графики LUMO и HOMO для монолигнолов показаны на рис. 2.

Особенности энергетической щели (разрыва между HOMO и LUMO) позволяют делать выводы о свойствах молекулы:

- большая энергетическая щель свидетельствует о прочности молекулярной структуры и низкой поляризуемости (такие молекулы относят к «твёрдым» с точки зрения химической активности). Для их возбуждения требуется значительное количество энергии;

- малая энергетическая щель или её отсутствие указывает на хрупкость структуры (низкая кинетическая стабильность) и высокую химическую активность молекулы. Такие соединения относят к «мягким» и характеризуют повышенной поляризуемостью.

В синапиловом, кониFERиловом и п-кумариловом спиртах величина энергетической щели HOMO-LUMO составила 4,63, 4,70 и 4,79 эВ соответственно, что свидетельствует о том, что перенос заряда происходит в большей степени внутри синапиловых спиртов. Индекс электрофильности синапиловом, кониFERиловом и п-кумариловом спиртах составил – 1,647, 1,93, 2,089. П-кумариловый спирт обладает наиболь-

шим значением индекса электрофильности. Поэтому он наиболее склонен к участию в реакциях электрофильного замещения или присоединения, т. е. увеличение числа метоксигрупп в молекуле уменьшает её электрофильность, поскольку они эффективно рассеивают положительный заряд, снижая вероятность реакций электрофильного характера [21].

Таким образом, п-кумариловый спирт (монолигнол Н-типа), преобладающе содержащийся в травянистых растениях, проявляет наибольшую реакционную способность в электрофильных процессах среди рассмотренных соединений. Это делает его наиболее вероятным участником начальных стадий полимеризации лигнина, протекающих по механизму электрофильного замещения в ароматическом кольце [22].

На основании полученных данных можно заключить, что реакционная способность природного лигнина напрямую зависит от степени замещения ароматического кольца. Наличие свободных орто-положений (характерное для п-кумариловых фрагментов) создает условия для эффективной химической активации молекулы. Благодаря сильному электронодонорному эффекту фенольного гидроксила, данные позиции ароматического кольца приобретают высокий уровень электронной плотности. Это активирует данные позиции для электрофильной атаки химическими активаторами и последующей инициации процессов конденсации или полимеризации.

Основная цель работы заключается в исследовании и сравнительном анализе структурных и электронных характеристик модельных фрагментов лигнина Н-типа с различными типами заместителей методом теории функционала плотности (DFT) для определения реакционной способности лигнина Н-типа при взаимодействии с химическими активаторами.

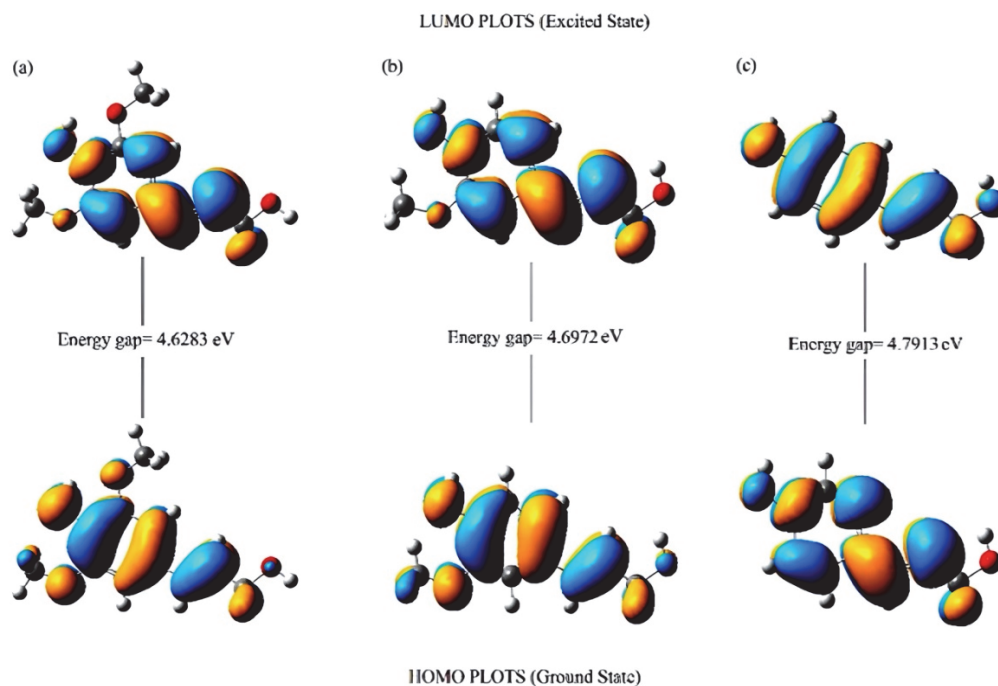


Рис. 2. Граничные молекулярные орбитали (LUMO и HOMO) и энергетическая щель для синапилового (а), кониFERилового (b) и п-кумарилового спиртов (с) [21]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химический анализ фрагментов лигнина Н-типа в составе ЛУК, представляющих собой более сложные и разветвлённые структуры по сравнению с монолигнолами, был выполнен с применением теории DFT.

Основной задачей проведенного квантово-химического анализа являлось:

- определение влияния природы заместителей (алкильных и/или ароматических) на электронные и геометрические характеристики модельных фрагментов лигнина Н-типа;
- оценка относительной реакционной способности различных структурных звеньев в присутствии различных химических активаторов;
- прогнозирование механизмов взаимодействия активирующих химических активаторов с природным лигнином;
- идентификация факторов, влияющих на эффективность химического преобразования лигнина в условиях активации.

Исходные структуры лигнина Н-типа представляли собой модельные фрагменты, содержащие различные комбинации заместителей (рис. 3):

- алкил-арильные фрагменты (Alk – Ar);
- арил-арильные фрагменты (Ar – Ar)

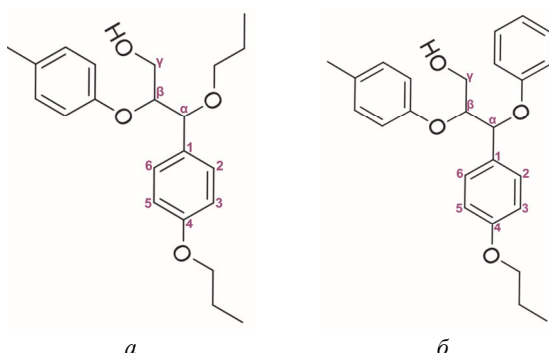


Рис. 3. Структурные фрагменты звеньев лигнина Н-типа с различными типами заместителей:
а – алкил-арильный; б – арил-арильный

Структуры лигнина (его модельных фрагментов) различными типами заместителей Alk – Ar и Ar – Ar) подготавливались с помощью программы Open Babel,

которая позволяют эффективно обрабатывать и оптимизировать молекулярные системы различной степени сложности [23].

Расчёты электронной структуры выполнялись в пакете ORCA 6.0.0 на уровне теории DFT PBE0/def2-TZVP [24–26]. При проведении работ был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

В качестве химических активаторов изучаемых соединений лигнина были рассмотрены уротропин (гексаметилентетрамин), карбамид (мочевина) и пероксид водорода.

Сопоставление осуществлялось между самими фрагментами звеньев лигнина Н-типа с разными типами заместителей Alk – Ar и Ar – Ar, а также между этими фрагментами и выбранными химическими активаторами (уротропином, карбамидом и пероксидом водорода).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были рассмотрены и проанализированы структурные фрагменты лигнина Н-типа (ФЛ-Н) с различными заместителями – алкильными (Alk) и/или ароматическими (Ar) (рис. 3).

Сравнительный анализ изучаемых модельных фрагментов лигнина представлен в табл. 1.

Структурные особенности ФЛ-Н демонстрируют существенные различия в зависимости от типа заместителя: ФЛ-Н Ar – Ar характеризуется более высокой степенью конденсации за счёт дополнительного арильного заместителя.

Данные структуры предварительно минимизировались по энергии с целью нахождения равновесной конформации, что обеспечивало получение физически обоснованных результатов расчетов. Оптимизация молекулярной геометрии модельных ФЛ-Н с различными типами заместителей показана на рис. 4 с использованием схемы нумерации атомов.

Координаты атомов различаются по пространственному расположению и обе молекулы имеют сложную структуру. Алкильные и арильные заместители создают объёмную структуру, способствующую образованию трёхмерной сетки в лигнине. Различия в пространственной организации (асимметрия молекулярной структуры) и в функциональных группах влияют на межмолекулярные взаимодействия и вносят основной вклад в различие реакционной способности центров для одного типа лигнина [27].

Таблица 1
Сравнительный анализ модельных ФЛ-Н с различными типами заместителей

Функциональные группы	Тип связи	Фрагмент		Примечание
		Alk – Ar	Ar – Ar	
Метоксильные группы (–OCH ₃)	C3–OCH ₃ / C5–OCH ₃	Отсутствуют	Отсутствуют	лигнин Н-типа
Гидроксильные группы (–OH) (фенольная)	C4–OH	C4–O–Alk	C4–O–Alk	в виде простой эфирной связи
Карбонильные группы (–C=O) (кетонная)	Cα=O	Cα – O – Alk	Cα – O – Ar	в виде простой эфирной связи
	Cβ=O	Cβ – O – Ar	Cβ – O – Ar	в виде простой эфирной связи
Гидроксильные группы (–OH) (спиртовая)	Cγ–OH	Cγ – CH ₂ –OH	Cγ – CH ₂ –OH	–

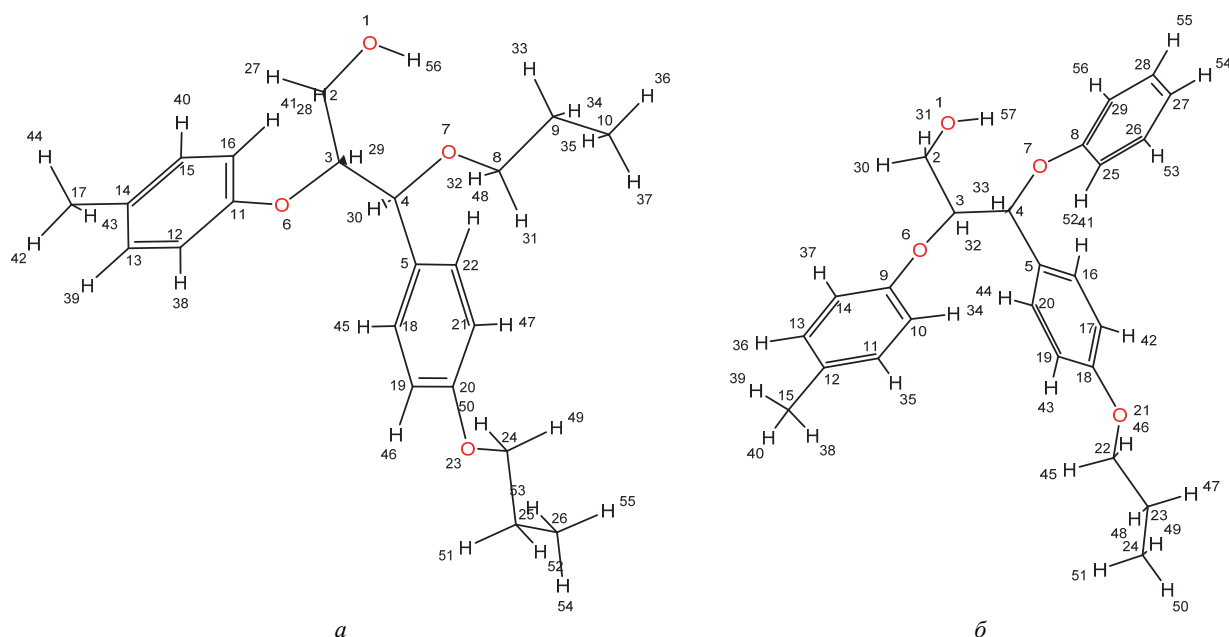
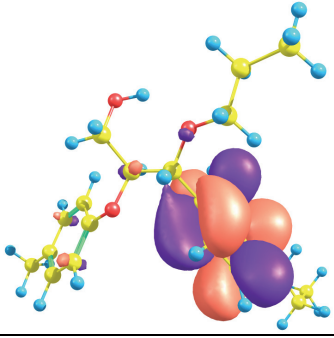
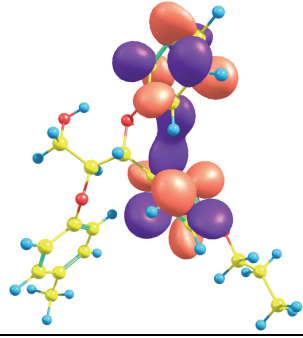
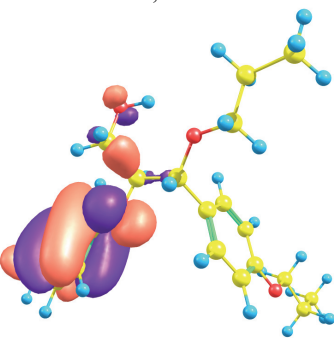
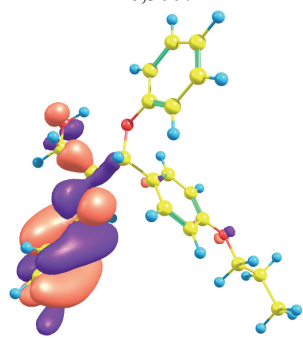


Рис. 4. Оптимизированные молекулярные модели ФЛ-Н с различными типами заместителей:
a – алкил-арильный; *б* – арил-арильный

Таблица 2

Энергетические характеристики молекулярных орбиталей соединений ФЛ-Н

Параметр	Фрагмент	
	Alk – Ar –0,3183	Ar – Ar –0,4329
LUMO, эВ		
HOMO, эВ		
ΔE, эВ	5,7626	5,8678

Анализ энергетических уровней HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) позволяет прогнозировать свойства молекул и их поведение при химических реакциях. Теоретический анализ электронной структуры рассматриваемых соединений в данной работе основан на расчёте энергий HOMO и LUMO и

величины энергетической щели ΔE. Выбранный уровень теории позволяет с высокой степенью достоверности интерпретировать полученные данные по энергии HOMO-LUMO [28; 29].

HOMO и LUMO, образуют пару так называемых фронтальных (пограничных) молекулярных орбиталей (FMO), которые определяют реакцию способ-

ность молекулы. НОМО, выступая в роли донора электронов, характеризует способность молекулы отдавать электроны, тогда как LUMO, функционируя как акцептор электронов, отражает способность молекулы принимать электроны.

Разница между показателями НОМО и LUMO является важным параметром, определяющим химическую стабильность молекулы. Энергетические значения НОМО и LUMO, а также величина энергетической щели между ними, влияют на кинетическую стабильность молекулы, характер химических реакций, в которых участвует соединение, на поляризуемость молекулы, химическую твердость или мягкость соединения.

Результаты расчетов энергии и распределения электронной плотности граничных молекулярных орбиталей (трехмерные графики LUMO и НОМО), а также ширины запрещенной зоны (ΔE) рассматриваемых соединений показаны в табл. 2.

Согласно табл. 2, с точки зрения донорной способности, основанной на НОМО, свидетельствует о том, что ФЛ-Н Alk – Ar является лучшим донором электронной плотности, в то время как ФЛ-Н Ar – Ar занимает более низкую позицию. В отношении акцепторной способности, оцениваемой по LUMO, ФЛ-Н Ar – Ar более эффективно принимает электронную плотность и лучше подходит для нуклеофильных атак. Таким образом, ФЛ-Н Ar – Ar имеет более низкую энергию по LUMO, что делает его менее эффективным донором, но более подходящим акцептором.

Величина энергетической щели НОМО-LUMO для ФЛ-Н Alk – Ar составила – 5,77 эВ. Поскольку чем меньше эта величина, тем легче осуществляется перенос электронов, ФЛ-Н Alk – Ar обладает повышенной реакционной способностью и способна быстрее и эффективнее вступать в реакции, связанные с переносом заряда. Это особенно важно для соединений типа лигниновых эфиров, для которых характерны именно такие процессы, включая окисление-восстановление и донорно-акцепторные взаимодействия [30]. Таким образом, если рассматривать общую химическую «мягкость» и потенциальную реакционную способность на основании ΔE , ФЛ-Н Alk – Ar является наиболее реакционноспособным в целом, тогда как ФЛ-Н Ar – Ar проявляет большую устойчивость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Химическая активация уротропином

Для фенольных соединений, входящих в состав природного лигнина, уротропин служит источником метиленовых групп (связи $-\text{CH}_2-$). В реакциях с фенолами, имеющими свободную орто-позицию, уротропин инициирует образование межмолекулярных связей между фенольными молекулами посредством метиленовых мостиков.

Формальдегид (образующийся при термическом разложении уротропина) способен участвовать в реакции электрофильного замещения S_E . Для рассматриваемых ФЛ-Н наиболее вероятны две ключевые зоны реакции с уротропином:

– ароматические положения орто- и пара-положений по отношению к фенольному кислороду (ОН) и метоксильным/эфирным заместителям (ОР);

– бензильные атомы углерода рядом с О.

Реакция поликонденсации протекает аналогично получению фенолоформальдегидных смол (рис. 5).

По ожидаемой склонности химической активации ФЛ-Н Alk – Ar > ФЛ-Н Ar – Ar, поскольку первая структура обладает более выраженными донорными свойствами и, следовательно, легче подвергается атаке электрофильными метилирующими агентами.

2. Химическая активация карбамидом

Карбамид обладает амидной группой, которая может действовать как слабый нуклеофил. В водных растворах карбамид подвергается гидролизу, высвобождая аммиак. Аммиак, будучи сильным нуклеофилом, вступает в реакцию с электрофильными центрами лигнина, такими как альдегидные и кетонные группы.

Следовательно, в рассматриваемых структурах карбамид будет взаимодействовать прежде всего с:

- гидроксильным О1 и его протоном,
- эфирными О6, О7, О23,
- дополнительными С12, С15, С16, С19, С21, С22

у более функционализированных участков.

Аммиак вступает в последующие химические взаимодействия с компонентами лигнина, что приводит к формированию новых функциональных групп и изменению химического состава исходных соединений. В результате реакции с аммиаком образуются амины, амины или другие азотосодержащие компоненты (рис. 6).

По силе такого взаимодействия ФЛ-Н Alk – Ar $\approx$ ФЛ-Н Ar – Ar.

3. Химическая активация пероксидом водорода

Из-за слабой связи атомов кислорода молекула H_2O_2 термодинамически неустойчива и может самопроизвольно разлагаться с образованием воды и кислорода. Согласно литературным данным, в кислой среде пероксид водорода разлагается при температуре до 180 °С по схеме: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Для фенольных лигниновых структур H_2O_2 в кислой среде действует через гидропероксид-анион HO_2^- . Основными процессами являются окислительное расщепление эфирных связей между фенольными единицами, гидроксильное ароматических ядер с образованием дополнительных фенольных гидроксильных групп, а также окислирование боковых цепей с образованием кетонных, альдегидных и карбоксильных групп.

Для рассматриваемых ФЛ-Н наиболее вероятные зоны атаки H_2O_2 :

- фенольный узел О1;
- активированные орто/пара-позиции кольца;
- бензильные атомы углерода рядом с эфирным кислородом.

Под воздействием пероксида водорода в кислой среде происходит окислительное преобразование лигнина, сопровождающееся образованием реакционноспособных продуктов (рис. 7). Пьезотермическая обработка ускоряет процессы окислительной деструкции с последующей поликонденсацией, способствуя созданию сетчатых структур из продуктов окисления лигнина.

По ожидаемой восприимчивости к окислению: ФЛ-Н Ar – Ar > ФЛ-Н Alk – Ar (из-за наиболее низкого LUMO).

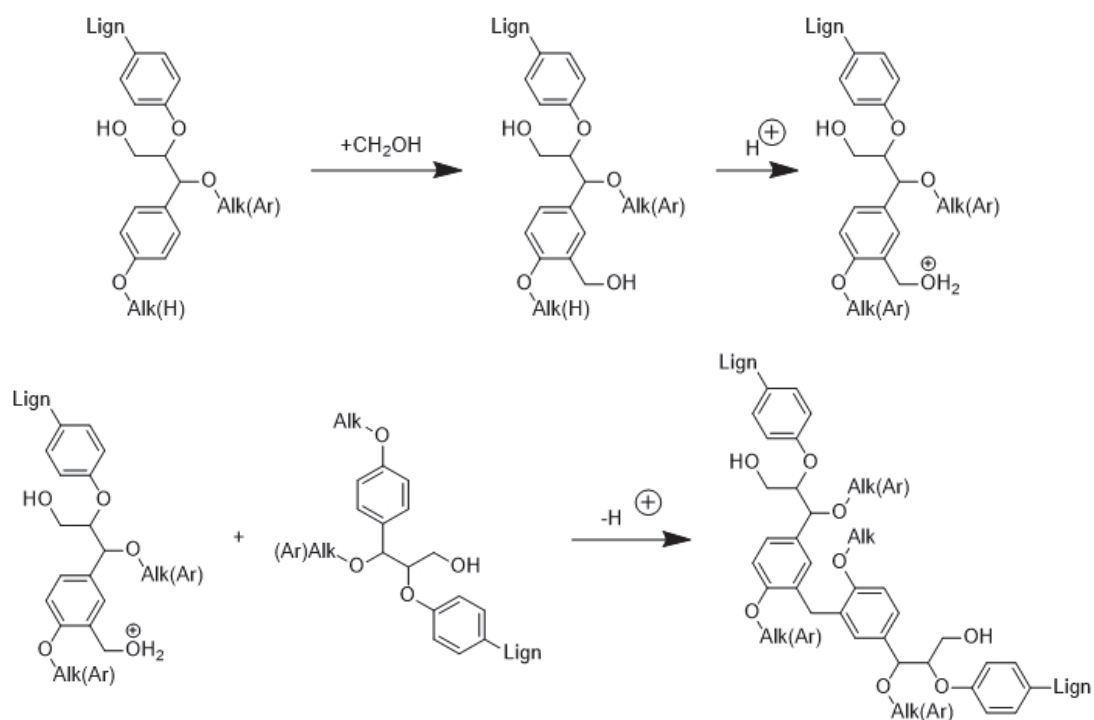


Рис. 5. Схема поликонденсации формальдегида и лигнина в кислой среде

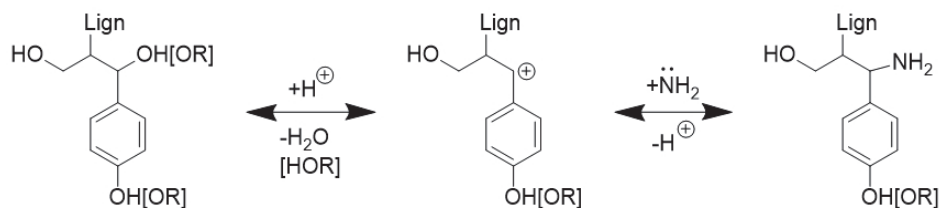


Рис. 6. Схема реакции лигнина с нуклеофилами в кислой среде

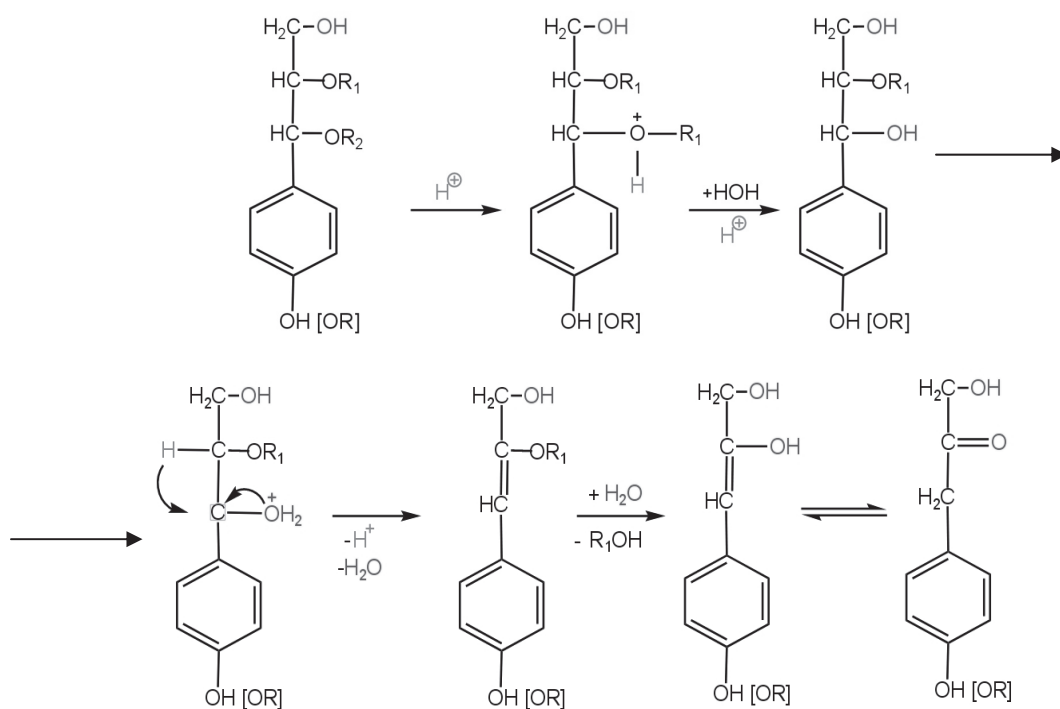


Рис. 7. Начальная стадия химической активации лигнина пероксидом водорода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование направлено на установление закономерностей процесса формирования ПБС на основе растительного (травянистого) сырья в присутствии химических активаторов. Возможные механизмы участия химических активаторов в активации природного лигнина такого сырья, обуславливают их критический выбор и оказывают значительное влияние на формирование структуры ПБС.

Методом DFT была исследована электронная структура и реакционные центры модельных фрагментов лигнина Н-типа. Различные виды фрагментов изучаемого типа лигнина проявляют разные электронные свойства, что определяется разным положением энергетических уровней НОМО и LUMO.

Результаты показывают, что энергетические характеристики граничных орбиталей (НОМО – LUMO) чувствительны к структуре молекулы. Композиционно и структурно схожие соединения демонстрируют различия в энергиях этих орбиталей. Это показывает, что реакционная способность определяется особенностями строения и наличием функциональных групп.

ФЛ-Н Alk – Ag характеризуется лучшими донорными свойствами и повышенной реакционной способностью в электрофильных реакциях. Причина заключается в более высоком уровне НОМО (–6,08 эВ) и меньшей энергетической щели ΔE (5,76 эВ) по сравнению с другим рассматриваемым видом ФЛ-Н Ag – Ag (табл. 2). Высокое положение НОМО облегчает отдачу электронов, делая молекулу эффективным донором электронной плотности. ФЛ-Н Alk – Ag предпочтителен для реакций электрофильного замещения и аминометилирования, поскольку обладает большей склонностью отдавать электроны электрофилам.

ФЛ-Н Ag – Ag проявляет лучшие акцепторные свойства. Его повышенная акцепторная активность обусловлена низким уровнем LUMO (–0,43 эВ). Низкое положение LUMO способствует легкому принятию электронов от нуклеофильных реагентов. Следовательно, ФЛ-Н Ag – Ag оптимален для реакций, включающих атаку нуклеофильным агентом по акцепторному центру, а также для процессов, требующих легкой окислительной активации. Благодаря низкой энергии LUMO, такие системы легче вступают в реакции окисления и взаимодействия с нуклеофилами.

Исходя из состава продуктов термогидролитического разложения рассматриваемых химических активаторов и активных центров изучаемых фрагментов лигнина, для уротропина оптимальный тип ФЛ-Н Alk – Ag (донорный, с высоким НОМО), для карбамида и пероксид водорода – оптимальный тип ФЛ-Н Ag – Ag (акцепторный, с низким LUMO).

Донорный эффект фенольного гидроксила, характерный для лигнина Н-типа, приводит к повышению электронной плотности в орто- и пара- положениях бензольного кольца. Это активизирует соответствующие реакционные центры для электрофильной атаки, в частности – протонированным формальдегидом. Наблюдаемая закономерность служит дополнительным подтверждением участия формальдегида в процессах конденсации при формировании структуры ПБС на основе растительного сырья (рис. 5).

Таким образом, проведенное исследование и полученные результаты создают основу для установления закономерностей формирования ПБС на основе разнотипного растительного сырья. Полученные данные позволяют перейти от эмпирического подбора химических активаторов к их научно обоснованному выбору, что позволит учитывать реакционную способность различных типов лигнина для получения ПБС с прогнозируемыми физико-механическими свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пен Р. З., Каретникова Н. В., Шапиро И. Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2020. № 4. С. 331–349. DOI 10.14258/jcprm.2020048119
2. Pérez A. D., Fiskari J., Schuur B. Delignification of Low-Energy Mechanical Pulp (Asplund Fibers) in a Deep Eutectic Solvent System of Choline Chloride and Lactic Acid // *Frontiers in Chemistry*. 2021. 9:688291. Doi: 10.3389/fchem.2021.688291
3. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосольвентным способом / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Э. В. Мертин, Г. В. Астратова // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 11-3. С. 586–592.
4. Denisova M. N., Kukhlenko A. A., Orlov S. E. Investigation into the Process of Hydrotropic Delignification of Oat Straw in the Universal Thermo-baric Unit // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 52, No. 4. P. 661–663. DOI: 10.1134/S0040579518040073
5. Zhang D., Zhang A., Xue L. A. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism // *Wood Science and Technology*. 2015. 49:661–679. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0728-6>
6. Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М. Влияние предгидролитической обработки древесины березы на физико-механические характеристики композитного материала, получаемого на ее основе // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2022. Т. 26. № 4. С. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-4-103-112
7. Базарнова Н. Г., Галочкин А. И., Крестьянников В. С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидро-термической обработке // *Химия растительного сырья*. 1997. № 1. С. 17–21.
8. Модифицированные древесные пластики без добавления связующих / В. Г. Дедюхин, В. Г. Бурындин, Н. М. Мухин, О. У. Гайнутдинова // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы Всерос. семинара, Барнаул, 28–29 марта 2002 года*. Барнаул : Алтайск. гос. ун-т, 2002. С. 258–263.
9. Баяндин М. А. Повышение деформативности хвойной древесины с целью гнутья : специальность 05.21.05 «Древесиноведение, технология и оборудование деревопереработки» : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Баяндин Михаил Андреевич. Красноярск, 2010. 16 с.
10. Артемов А. В. Разработка технологии получения изделий экструзией из древесных отходов без добавления синтетических связующих : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химиче-

ской переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Артемов Артём Вячеславович. Екатеринбург, 2010. 16 с.

11. Савиновских А. В. Получение пластиков из древесных растительных отходов в закрытых пресс-формах : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : дис. ... канд. техн. наук / Савиновских Андрей Викторович, 2016. 107 с.

12. Кривоногов П. С. Получение и свойства новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : дис. ... канд. техн. наук / Кривоногов Павел Сергеевич, 2020. 130 с.

13. Структура и биомедицинские свойства лигнинов (обзор) / А. П. Карманов, А. В. Ермакова, О. В. Раскоша, Л. А. Башлыкова, Н. Г. Рачкова, Л. С. Кочева // Химия растительного сырья. 2023. № 4. С. 5–28. DOI: 10.14258/jcprm.20230412560

14. Valorization of lignin into phenolic compounds via fast pyrolysis: Impact of lignin structure / J. M. Yuan, H. Li, L. P. Xiao, T. P. Wang, W. F. Ren, Q. Lu, R. C. Sun // Fuel. 2022. Vol. 319. Article 123758.

15. Wang J., Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 227. Pp. 1002–1022.

16. Резников В. М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Химия древесины. 1977. № 3. С. 3–23.

17. Yan, L. Lignin polymerization: towards high-performance materials / L. Yan, A. J. Huertas-Alonso, H. Liu, L. Dai, C. Si, M. H. Sipponen // Chemical Society Reviews. 2025. № 54. Pp. 6634–6651. DOI: 10.1039/d4cs01044b.

18. Urbaniak A., Molski M., Szlag M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-p-coumaric acid and trans-sinapinic acid // Computational methods in science and technology. 2012; 18(2):117–128. DOI: <http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128>

19. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of p-coumaric and caffeic acids // Journal of Molecular Structure. 2015; 1085:242–248. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064>

20. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина / О. Х. Каримов, Г. Ю. Колчина, Г. А. Тептерева [и др.] // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, № 4. С. 7–13. DOI 10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13

21. Akman F. A density functional theory study based on monolignols: molecular structure, HOMO-LUMO analysis, molecular electrostatic potential // Cellulose chemistry and technology. 2019. 53. 243–250. 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.24

22. Lignin polymerization: towards high-performance materials / L. Yan, A. J. Huertas-Alonso, H. Liu, L. Dai, C. Si, M. H. Sipponen // Chemical Society Reviews. 2025. 54(14):6634–6651. Doi: 10.1039/d4cs01044b

23. Open Babel: An open chemical toolbox / N. M. O'Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison // Journal of cheminformatics. 2011. 3:33. Doi: 10.1186/1758-2946-3-33

24. Neese F. The SHARK integral generation and digestion system // Journal of Computational Chemistry. 2023. 44(3). P. 381–396. DOI: 10.1002/jcc.26942

25. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0 // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2022. DOI: 10.1002/wcms.1606

26. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange / F. Neese, F. Wennmo, A. Hansen, U. Becker // Chemical Physics. 2009. Vol. 356. No. 1-3. P. 98–109. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.036

27. Механизмы и кинетика деструкции органического вещества в водной среде / Б. М. Долгонос, Т. Н. Губернаторова, Б. М. Долгонос, Т. Н. Губернаторова ; Российская академия наук, Институт водных проблем. М. : URSS, 2010. 5 с.

28. Electronic Spectra of ortho-Substituted Phenols: An Experimental and DFT Study / S. Tetteh, R. Zugle, J. P. K. Adotey, A. Quashie // Journal of Spectroscopy, (2018). 1, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/4193657>

29. DFT Based Electrophilicity Index and QSAR study of Phenols as AntiLeukaemia Agent / F. A. Pasha, H. K. Srivastava, Y. Beg, P. P. Singh // American Journal of Immunology, 2(1), 23–28 (2006). <https://thescpub.com/pdf/ajisp.2006.23.28.pdf>

30. Евстигнеев Э. И. Электрохимические реакции лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 5–42.

REFERENCES

1. Pen R. Z., Karetnikova N. V., Shapiro I. L. Kataliziruemaya delignifikaciya rastitel'nogo sy'r'ya peroksidom vodoroda i peroksisiklotami (obzor) // Ximiya rastitel'nogo sy'r'ya. 2020. № 4. S. 331–349. DOI 10.14258/jcprm.2020048119

2. Pérez A. D., Fiskari J., Schuur B. Delignification of Low-Energy Mechanical Pulp (Asplund Fibers) in a Deep Eutectic Solvent System of Choline Chloride and Lactic Acid // Frontiers in Chemistry. 2021. 9:688291. Doi: 10.3389/fchem.2021.688291

3. Poluchenie cellyulozy` shhelochno-okislitel'no-organosol'ventny'm sposobom / A. V. Vurasko, B. N. Drinker, E'. V. Mertin, G. V. Astratova // Fundamental'ny'e issledovaniya. 2012. № 11-3. S. 586–592.

4. Denisova M. N., Kukhlenko A. A., Orlov S. E. Investigation into the Process of Hydrotropic Delignification of Oat Straw in the Universal Thermobaric Unit // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52, No. 4. P. 661–663. DOI: 10.1134/S0040579518040073

5. Zhang D., Zhang A., L. Xue A. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism // Wood Science and Technology. 2015. 49: 661–679. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00222-015-0728-6>

6. Skury'din Yu. G., Skury'dina E. M. Vliyanie predgidroliticheskoy obrabotki drevesiny` berezy` na fiziko-mexanicheskie xarakteristiki kompozitnogo materiala, poluchaemogo na ee osnove // Lesnoj vestnik / Forestry Bulletin, 2022. T. 26, № 4. S. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-4-103-112

7. Bazarnova N. G., Galochkin A. I., Krest'yannikov V. S. Vliyanie mocheviny na svoystva pressovannykh materialov iz drevesiny, podvergnutoj gidrotermicheskoy obrabotke // *Ximiya rastitel'nogo syr'ya*. 1997. № 1. S. 17–21.
8. Modificirovanny'e drevesny'e plastiki bez dobavleniya svyazuyushhix / V. G. Dedyuxin, V. G. Buryndin, N. M. Muxin, O. U. Gajnutdinova // *Novy'e dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: Materialy Vserossiyskogo seminara*, Barnaul, 28–29 marta 2002 goda. Barnaul: Altajskij gosudarstvennyj universitet, 2002. S. 258–263.
9. Bayandin M. A. Povyshenie deformativnosti xvojnoj drevesiny s cel'yu gnut'ya: special'nost' 05.21.05 Drevesinovedenie, tekhnologiya i oborudovanie derevopererabotki: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskix nauk / Bayandin Mixail Andreevich. Krasnoyarsk, 2010. 16 s.
10. Artemov A. V. Razrabotka tekhnologii polucheniya izdelij e'kstruziej iz drevesny'x otxodov bez dobavleniya sinteticheskix svyazuyushhix: special'nost' 05.21.03 Tekhnologiya i oborudovanie khimicheskoy pererabotki biomassy dereva; ximiya drevesiny: avtoref. dis. ... kand. texn. nauk / Artemov Artyom Vyacheslavovich. Ekaterinburg, 2010. 16 s.
11. Savinovskix A. V. Poluchenie plastikov iz drevesny'x rastitel'ny'x otxodov v zakry'ty'x press-formax: special'nost' 05.21.03 Tekhnologiya i oborudovanie khimicheskoy pererabotki biomassy dereva; ximiya drevesiny: dis. ... kand. texn. nauk / Savinovskix Andrej Viktorovich, 2016. 107 s.
12. Krivonogov P. S. Poluchenie i svoystva novy'x materialov na osnove lignocellyulozny'x agrarny'x otxodov: special'nost' 05.21.03 Tekhnologiya i oborudovanie khimicheskoy pererabotki biomassy dereva; ximiya drevesiny: dis. ... kand. texn. nauk / Krivonogov Pavel Sergeevich, 2020. 130 s.
13. Struktura i biomedicinskie svoystva ligninov (obzor) / A. P. Karmanov, A. V. Ernakova, O. V. Raskosha, L. A. Bashlykova, N. G. Rachkova, L. C. Kocheva // *Ximiya rastitel'nogo syr'ya*. 2023. № 4. S. 5–28. DOI: 10.14258/jcprm.20230412560
14. Valorization of lignin into phenolic compounds via fast pyrolysis: Impact of lignin structure / J. M. Yuan, H. Li, L. P. Xiao, T. P. Wang, W. F. Ren, Q. Lu, R. C. Sun // *Fuel*. 2022. Vol. 319. Article 123758.
15. Wang J., Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 227. Pp. 1002–1022.
16. Reznikov V. M. Reakcionnaya sposobnost' lignina i ego prevrashheniya v processax delignifikacii drevesiny // *Ximiya drevesiny*. 1977, № 3. S. 3–23.
17. Yan, L. Lignin polymerization: towards high-performance materials / L. Yan, A. J. Huertas-Alonso, H. Liu, L. Dai, C. Si, M. H. Sipponen // *Chemical Society Reviews*. 2025. № 54. Pp. 6634–6651. DOI: 10.1039/d4cs01044b
18. Urbaniak A., Molski M., Szelag M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-p-coumaric acid and trans-sinapinic acid // *Computational methods in science and technology*. 2012; 18(2):117–128. DOI: <http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128>
19. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of p-coumaric and caffeic acids // *Journal of Molecular Structure*. 2015; 1085:242–248. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064>
20. Issledovanie reakcionnoj sposobnosti proizvodny'x korichnoj kisloty – predshestvennikov lignina / O. X. Karimov, G. Yu. Kolchina, G. A. Teptereva [i dr.] // *Tonkie khimicheskie tekhnologii*. 2020. T. 15, № 4. S. 7–13. DOI: 10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13
21. Akman F. A density functional theory study based on monolignols: molecular structure, HOMO-LUMO analysis, molecular electrostatic potential // *Cellulose chemistry and technology*. 2019. 53. 243–250. 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.24
22. Lignin polymerization: towards high-performance materials / L. Yan, A. J. Huertas-Alonso, H. Liu, L. Dai, C. Si, M. H. Sipponen // *Chemical Society Reviews*. 2025. 54(14):6634–6651. Doi: 10.1039/d4cs01044b
23. Open Babel: An open chemical toolbox / N. M. OBoyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison // *Journal of cheminformatics*. 2011. 3:33. Doi: 10.1186/1758-2946-3-33
24. Neese F. The SHARK integral generation and digestion system // *Journal of Computational Chemistry*. 2023. 44(3). P. 381–396. DOI: 10.1002/jcc.26942
25. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0 // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2022. DOI: 10.1002/wcms.1606
26. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A chain-of-spheres algorithm for the Hartree-Fock exchange / F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker // *Chemical Physics*. 2009. Vol. 356. No. 1-3. P. 98–109. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.036
27. Mexanizmy i kinetika destrukcii organicheskogo veshhestva v vodnoj srede / B. M. Dolgonosov, T. N. Gubernatorova; B. M. Dolgonosov, T. N. Gubernatorova; Rossijskaya akademiya nauk, Institut vodny'x problem. M.: URSS, 2010. 205 s.
28. Electronic Spectra of ortho-Substituted Phenols: An Experimental and DFT Study / S. Tetteh, R. Zugle, J. P. K. Adotey, A. Quashie // *Journal of Spectroscopy*, (2018). 1, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/4193657>
29. DFT Based Electrophilicity Index and QSAR study of Phenols as AntiLeukaemia Agent / F. A. Pasha, H. K. Srivastava, Y. Beg, P. P. Singh // *American Journal of Immunology*, 2(1), 23–28 (2006). <https://thescipub.com/pdf/ajisp.2006.23.28.pdf>
30. Evstigneev E'. I. E'lektroximicheskie reakcii lignina (obzor) // *Ximiya rastitel'nogo syr'ya*. 2014. № 3. S. 5–42.

© Артёмов А. В., Бурындин В. Г., Ершова А. С., Шкуро А. Е., Юрьев Ю. Л., Пазникова С. Н., 2026