

УДК 615.454:547.992.3:547.556.3

ЭТАНОЛЛИГНИН СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS*) И ЕГО АЗОПРОИЗВОДНЫЕ КАК КОМПОНЕНТ СОЛНЦЕЗАЩИТНОГО КРЕМА

© **В.А. Голубков^{1,2*}, А.Р. Сиделева¹, А.А. Михейкина^{1,2}, А.С. Танаева^{1,2}, М.А. Смирнова¹,**
С.А. Новикова¹, Ю.Н. Маляр^{1,2}, О.П. Таран^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, golubkov.va@icct.krasn.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,
660041, Россия

Получен этаноллигнин сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), реакцией азосочетания с диазониевыми солями 4-нитроанилина и сульфаниловой кислоты синтезированы его азопроизводные. Структура и групповой состав полученных азопроизводных подтверждены методом ИК-спектроскопии, в зависимости от функционализации диазониевой соли появляются полосы поглощения нитро- или сульфогруппы. Благодаря наличию сульфогруппы соответствующее азопроизводное растворимо в воде. На основании данных элементного состава и классических представлений о структуре лигнина определена степень замещения: на 3 фенилпропановых единицы приходится 1 азогруппа. Молекулярные массы азопроизводных макромолекул лигнина увеличиваются по сравнению с исходным этаноллигнином, что исследовано методом гель-проникающей хроматографии. Проведены испытания этаноллигнина и его производных в качестве фотоактивного компонента в составе солнцезащитных кремов. Водорастворимое азопроизводное растворяется в кремовой основе, нерастворимые модификации и исходный этаноллигнин диспергируются в виде частиц микронных (до 50 мкм) размеров. Реакция азосочетания значительно меняет цвет лигнина и содержащего его крема. Благодаря модификации реакцией азосочетания удалось добиться повышения, хоть и небольшого, эффективности поглощения в длинноволновой части УФ-А области (320–400 нм). Разработанные образцы крема имеют SPF 5–10, что соответствует повседневным солнцезащитным средствам.

Ключевые слова: солнцезащитные средства, SPF, этаноллигнин, азосочетание, сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*).

Для цитирования: Голубков В.А., Сиделева А.Р., Михейкина А.А., Танаева А.С., Смирнова М.А., Новикова С.А., Маляр Ю.Н., Таран О.П. Этаноллигнин сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и его азопроизводные как компонент солнцезащитного крема // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 444–455.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416910>.

Введение

Солнечное излучение, достигающее поверхности Земли, оказывает благотворное воздействие на здоровье человека. Однако широко известен и вред интенсивного солнечного света, особенно в ультрафиолетовой части спектра излучения (до 400 нм). Воздействие ультрафиолетовых лучей на незащищенную кожу человека может приводить к солнечной эритеме (ожогу кожи), фототоксическим и фотоаллергическим реакциям и является фактором риска для развития добро- и злокачественных новообразований [1]. Предотвратить негативное влияние на кожу человека можно, используя солнцезащитные средства – специализированные лосьоны, спреи, гели, кремы, пены или другие продукты для местного применения, которые поглощают или отражают часть солнечного ультрафиолетового излучения. Компоненты солнцезащитных средств, которые ответственны за отражение, рассеяние или поглощение – фотоактивные компоненты, подразделяются на физические (неорганические: частицы TiO₂, SiO₂, ZnO и др.) и химические (органические) [2, 3].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Последние годы лигнин рассматривается в качестве перспективного химического блокатора УФ-излучения [4, 5], в том числе как фотоактивного компонента солнцезащитных средств [6]. Лигнин обладает высокой антиоксидантной активностью [7], противоопухолевыми, противовирусными и противомикробными свойствами [8], что открывает многообещающие перспективы для его фармакологических и биомедицинских применений [9]. Кроме того, лигнин достаточно безопасен для кожи, так как частицы и макромолекулы лигнина не проходят через эпидермальные барьеры [10].

Основными направлениями разработок солнцезащитных средств, содержащих лигнин, являются следующие: 1) применение технических лигнинов без их значительной переработки [11–13]; 2) целенаправленное выделение лигнина с применением новых методов экстракции лигнина органическими растворителями [14, 15]; 3) фракционирование лигнина в растворителях [16, 17]; 4) структурирование и получение наноразмерных форм лигнина [18–20]. Применение направленных методов химической модификации лигнина ограничено: известно окисление пероксидом водорода [21], деметилирование и деметоксилирование [13, 22]; широко используется ацетилирование [23, 24]. Применение специфических органических молекул с фоточувствительными свойствами, ковалентно связанных с лигнином, в литературе практически отсутствует. В работе [25] на поверхность щелочного лигнина прививали фоточувствительный спиропиран, что значительно улучшило эффективность солнцезащитного средства.

Несмотря на высокую способность лигнина защищать от ультрафиолета, производство солнцезащитных средств на основе лигнина сталкивается с рядом проблем из-за присущего ему темного цвета и слабой эффективности в длинноволновой части УФ-А области (320–400 нм) [4, 5]. Потенциально обе проблемы могут быть решены путем модификации лигнина реакцией азосочетания, в том числе в комбинации с методами, изложенными выше (фракционирование, nanoструктурирование, деметоксилирование, ацетилирование и т.д.). Азосочетание лигнина возможно с очень широким рядом арилдиазониевых солей, что позволяет получать необходимые свойства продукта. Получаемые препараты имеют красные оттенки, усиливается поглощение в УФ-А области, а азогруппа (N=N) является фотоактивной и может путем светоиндуцируемой изомеризации стабилизировать фотоактивный компонент, увеличивая эффективную длительность действия солнцезащитных средств [26, 27].

Таким образом, применение азопроизводных лигнина в составе солнцезащитных средств к сегодняшнему дню не изучено, но они могут оказаться более эффективными добавками для защиты от вредных ультрафиолетовых лучей. Эксперименты, направленные на изучение возможности создания солнцезащитных кремов на основе лигнина и его азопроизводных, а также исследование их свойств, стали целью данной работы. В качестве исходного субстрата нами выбран органосольвентный этаноллигнин сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), являющейся наиболее распространенным видом и источником деловой древесины в Сибирском регионе.

Экспериментальная часть

Выделение этаноллигнина из опилок сосны. Опилки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), отобранные на лесопилке в окрестностях Красноярска в 2022 г., измельчали в вибрационной мельнице ВР-2 (Россия), отбирали фракцию <0.5 мм, высушивали при 80 °C. Перед получением этаноллигнина сырье обессмолявали экстракцией спирто-бензольной смесью (1 : 2) в течение 8 ч в аппарате Сокслета, высушивали при 80 °C, количество экстрактивных веществ оценивали по массе остатка древесины.

Выделение этаноллигнина сосны (PinEL) проводили в автоклавном реакторе Rexo Engineering (Корея) объемом 3 л. Температура процесса – 185 °C, рабочее давление – 0.75 МПа, длительность – 3 ч. Реакционную смесь фильтровали на бумажном фильтре, промывали этанолом до прозрачных промывных вод, фильтрат охлаждали до 4 °C, после чего добавляли трехкратный объем охлажденной до 4 °C дистиллированной воды со льдом. Суспензию выдерживали при 10 °C 12 ч, после чего фильтровали и сушили при 60 °C до постоянной массы и растирали в ступке.

Исходную древесину и лигноцеллюлозный продукт анализировали по Класону на содержание лигнина, по Кюршнеру – на содержание целлулозы, экстрактивные вещества – по спирто-бензольному методу, зольность – по содержанию общей нелетучей золы (последовательное прокаливание при 400 и 800 °C), гемицеллюлозы – рассчитывали по разнице [28].

Синтез азопроизводных этаноллигнина. Для получения диазониевой соли 4-нитроанилина в стеклянный стакан (50 мл) помещали 1.5 мл воды, 1.125 мл концентрированной HCl (~12–13 ммоль) и 0.5 г 4-

нитроанилина (~3,6 ммоль). Раствор охлаждали до 0 °C на ледяной бане и добавляли к нему охлажденный до 0 °C раствор 0.7 г NaNO₂ (~10 ммоль) в 1 мл воды.

Для получения диазониевой соли сульфаниловой кислоты в стеклянный стакан (50 мл) помещали 1 г сульфаниловой кислоты (~5.8 ммоль), 2.5 мл 2 M NaOH (5 ммоль) и 0.8 г NaNO₂ (~12 ммоль) в 5 мл воды. Раствор охлаждали до 0 °C на ледяной бане и добавляли к нему 10 мл 2 M HCl (~20 ммоль), охлажденной до 0 °C.

В отдельном стакане 0.9 г этаноллигнина PinEL растворяли в 5 мл 2 M NaOH (~10 ммоль) и охлаждали до 0 °C. К щелочному раствору лигнина постепенно добавляли раствор соли диазония при перемешивании и температуре ~0 °C. Реакционную смесь оставляли на 0.5 ч на бане со льдом, затем проводили очистку и выделение продукта.

Модифицированный с хлоридом 4-нитродиазония образец, нерастворимый в воде, отфильтровывали на воронке Бюхнера, затем сушили при 60 °C. Полученное азопроизводное этаноллигнина обозначили как PELN.

Водорастворимый образец, модифицированный хлоридом 4-сульфодиазония, подвергали диализу в диализном мешке MF-503-46 MFPI с размером пор 3.5 кДа против воды в течение ~40 ч, воду меняли каждый час. После диализа раствор упаривали досуха при 60 °C и получали твердый водорастворимый остаток. Полученное азопроизводное этаноллигнина обозначили как PELSA.

Исследование этаноллигнина и его азопроизводных. Элементный CHNSO анализ выполнен на автоматическом анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Регистрация ИК-спектров выполнена методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) с использованием в качестве датчика кристалла ZnSe. Результирующим спектром является разность спектров образца и фона. Молекулярно-massовые характеристики образцов лигнина и его производных определяли методом гель-проникающей хроматографии с использованием мультидетекторной системы Agilent 1260 Infinity II GPC/SEC (Agilent, Германия) с тройным детектированием: рефрактометр, вискозиметр и светорассеяние. Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин, объем пробы – 100 мкл. Перед анализом водорастворимый образец PELSA растворяли в воде (1.5 мг/мл), а остальные образцы – в тетрагидрофуране (1.5 мг/мл) и фильтровали через мембранный фильтр ПТФЭ 0.45 мкм. Разделение водных растворов проводили на двух комбинированных колонках PL Aquagel-OH Mixed-M (7.5×300 мм) с использованием смеси 0.1 M NaNO₃, стабилизированного 250 ppm NaN₃ в качестве подвижной фазы. Для органических растворов использовали колонку PLgel Mixed-E (7.5×300 мм) и тетрагидрофуран, стабилизированный 250 ppm ионола в качестве подвижной фазы. Калибровку проводили с использованием полидисперсных стандартов полиэтиленгликоля и полистирола для водных и органических элюентов соответственно.

Получение образцов солнцезащитных кремов с лигнином. В качестве основы использовалась коммерчески доступная эмульсионная питательная кремовая основа «Floresan Lecove professionnelle». Лигнин и его производные тщательно перемешивались с кремовой основой широкими шпателями. Кремы обозначены по названию добавки лигнина и ее массовой доле (например, 2% PELSA). Образцы хранили в холодильнике при 10 °C.

Сканирующая электронная микроскопия. Разработанные солнцезащитные кремы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TM 4000 Plus (Hitachi, Япония). Крем предварительно наносили тонким слоем на токопроводящую медную пластину и высушивали при 60 °C в вакууме.

In vitro определение SPF методом электронной спектроскопии. Электронные спектры пропускания регистрировали на сканирующем спектрофотометре УФ-6900 (Эковью, Россия) при ширине спектральной щели 1.8 нм с разрешением 1 нм. Образец крема массой 2 мг наносили на кварцевую пластину 10×10×1.25 мм, поскольку SPF нормирован как показатель эффективности 2 мг/см². На пластинку с нанесенным кремом помещали идентичную кварцевую пластинку, равномерно распределяя крем. Базовая линия была записана относительно 2 кварцевых пластин. Каждый образец исследовали данным методом не менее 5 раз. SPF рассчитывали по каждому эксперименту, затем для образца рассчитывали среднее значение и стандартное квадратичное отклонение.

Для расчета эффективного солнечного спектра (рис. 1), отражающего влияние излучения на кожу человека, стандартный солнечный спектр ASTM G173-03 умножали на коэффициенты (егу) эритемного воздействия, определенные стандартом CIE-1987. Коэффициенты эритемного воздействия для длин волн (λ) в диапазоне 290–400 нм имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{егу}(\lambda) &= 1.0 & 290\text{nm} < \lambda \leq 298 \text{ nm}; \\ \text{егу}(\lambda) &= 10^{0.094(298-\lambda)} & 298\text{nm} < \lambda \leq 328 \text{ nm}; \end{aligned}$$

$$\text{ery}(\lambda) = 10^{0.015(140-\lambda)} \quad 329 \text{ nm} < \lambda \leq 400 \text{ nm}.$$

SPF рассчитывали следующим образом:

$$SPF = \frac{\sum \mathcal{E}C(\lambda)}{\sum \mathcal{E}C(\lambda) \cdot T(\lambda)},$$

где $\mathcal{E}C(\lambda)$ – удельная мощность эффективного солнечного спектра на длине волны (λ); $T(\lambda)$ – коэффициент пропускания на длине волны; длины волн λ – 290–400 нм.

Результаты и обсуждения

Выделение этаноллигнина. В результате органосольвентной варки обессмоленных опилок сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) получены этаноллигнин, лигноцеллюлозный продукт и водно-спиртовой раствор. Выход лигноцеллюлозного продукта составил 65.5 мас.% от сырья, делигнификация – 40.5%; выход целлюлозы – 71.5 мас.%. Содержание компонентов в исходных и обессмоленных опилках сосны представлено в таблице 1. В результате органосольвентной варки изменяется компонентный состав лигноцеллюлозы: незначительно уменьшается содержание лигнина, увеличивается содержание целлюлозы и гемицеллюлоз (табл. 1). Выход этаноллигнина составил 5.8% от массы сырья, что соответствует 21.5% от лигнина Класона.

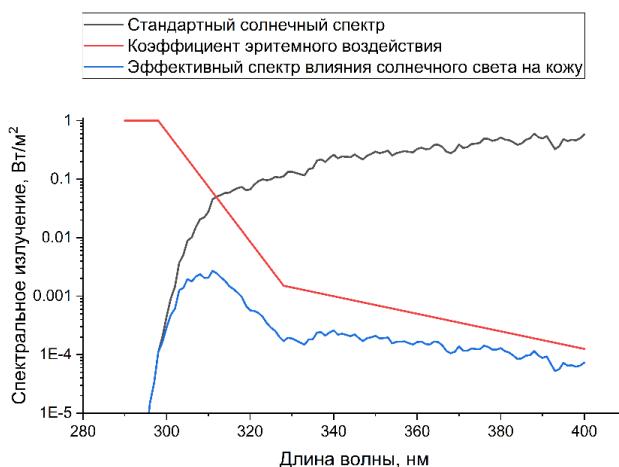


Рис. 1. Стандартный и эффективный солнечный спектр

Таблица 1. Состав исходных (1), обессмоленных опилок сосны (2) и лигноцеллюлозного продукта (3) этанольной варки

	Лигнин, масс.%	Целлюлоза, масс.%	Гемицеллюлозы, масс.%	Экстрактивные вещества, масс.%	Зольность, масс.%
1	29.6±0.2	46.3±1.5	17.8±1.2	4.6±0.3	2.0
2	27.1±0.5	49.5±1.3	16.2±0.8	<0.1	2.4
3	24.6±0.4	54.0±7.1	21.4±6.9	–	–

Модификация этаноллигнина реакцией азосочетания. Модификации этаноллигнина реакцией азосочетания с диазониевыми солями 4-нитроанилина и сульфаниловой кислоты получены образцы PELN и PELSA соответственно (рис. 2). Выход составил 120 и 95 мас.% в расчете на этаноллигнин. Реакцией азосочетания в полимер вводятся новые функциональные группы, которые заметно влияют на его свойства. Так, исходный образец PinEL нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях (этанол, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид). Образец PELN хотя и имеет электроноакцепторные нитрогруппы, но не становится водорастворимым, тогда как образец PELSA хорошо растворим в воде (>10 г/л) в широком диапазоне значений pH (1–12).

Исходя из представлений о структуре лигнина [29], азопроизводных [26, 30, 31] и элементного состава (табл. 2), можно предположить структурные модели полученных препаратов (рис. 2). Элементный состав PinEL соответствует модельной структуре из трех производных кониферилового спирта,

соединенных β -O-4 и 4-O-5 связями и содержащих карбонильные, карбоксильные и спиртовые группы. Соответственно, можно использовать это простейшее представление и для оценки количества введенных азосочетанием групп. Для PELN ($R=NO_2$) и PELSA ($R=SO_3H$) данная модель хорошо соответствует экспериментальным результатам: на 3 фенилпропановые единицы приходится 1 азогруппа.

В ИК-спектрах образца PinEL (рис. 3) присутствует набор полос поглощения, характерных для лигнина гвяцильного типа [32, 33]: 3400, 2940, 2840 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям OH, метильных и метиленовых групп. Колебания, относящиеся к связи C=O карбонильных и карбоксильных групп, наблюдаются в диапазоне 1700–1670 cm^{-1} . Сигналы скелетных колебаний ароматического кольца при ~1600–1590, 1500, ~1470–1420 cm^{-1} . Набор полос (1268, 1214, 1140 и 1026 cm^{-1}) показывает наличие C-O и C-H связей в гвяцильном кольце и связи C-O в первичном и вторичном спирте (1086 и 1030 cm^{-1}).

ИК-спектры азопроизводных имеют ряд отличий. Спектр образца PELN имеет специфическую полосу при 1342 cm^{-1} , соответствующую фрагменту нитробензола, и полосы 851 и 750 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям NO_2 . В спектре образца PELSA имеются отличительные полосы высокой интенсивности 1178, 1122, 1033, 1008, 840 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям сульфогруппы. Полосы внеплоскостных колебаний связей C-H в положениях 2, 5 и 6 в гвяцильных мономерах этаноллигнина при 856 и 813 cm^{-1} исчезают, что может говорить о замещении H азогруппой в положении 5.

Модификация этаноллигнина реакцией азосочетания влияет на молекулярно-массовое распределение полимера, что отражается на его свойствах и возможности потенциальных применений. Азопроизводные характеризуются большими среднечисловыми (M_n) и среднемассовыми (M_w) молекулярными массами, чем исходный PinEL (рис. 4). Низкомолекулярная часть водорастворимого образца PELSA была удалена в результате диализа, что сильно смешило распределение в сторону более высоких молекулярных масс.

Таблица 2. Элементный состав образцов и моделей

Содержание, мас.%	PinEL		PELN		PELSA	
	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель
C	63.8	63.1	58.5	59.4	57.0	56.8
H	6.0	5.9	4.8	5.0	4.7	4.9
O	30.2	31.0	30.5	30.0	29.9	30.2
N	0	0	6.2	5.6	3.7	3.6
S	0	0	0	0	4.7	4.5

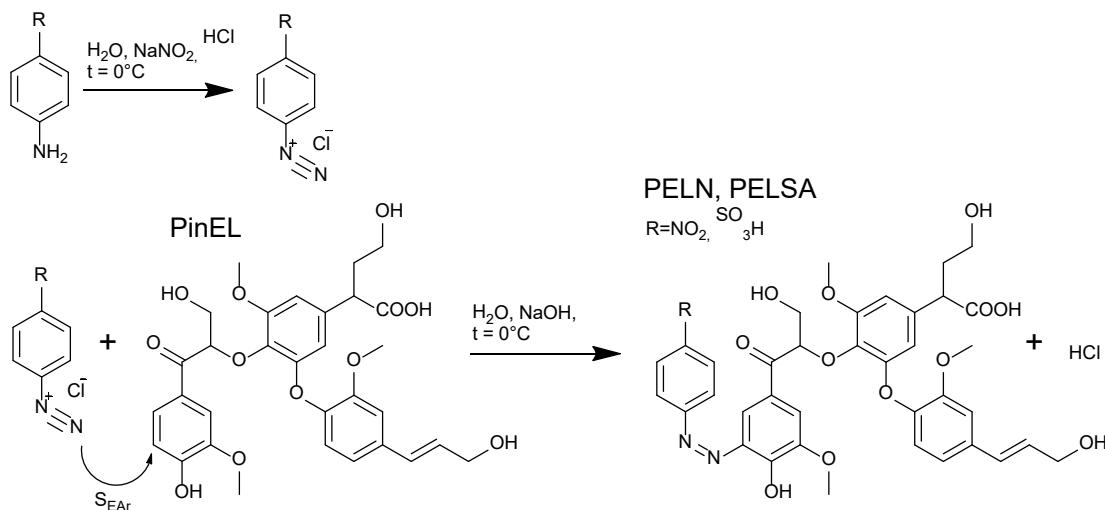


Рис. 2. Схема реакций и модельная структура азопроизводных лигнина

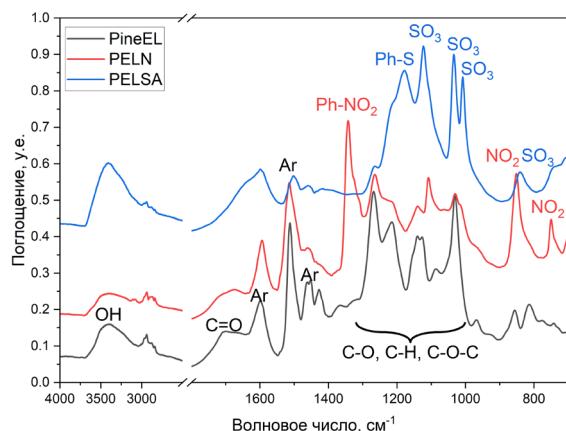


Рис. 3. ИК-спектры этаноллигнина сосны и его азопроизводных

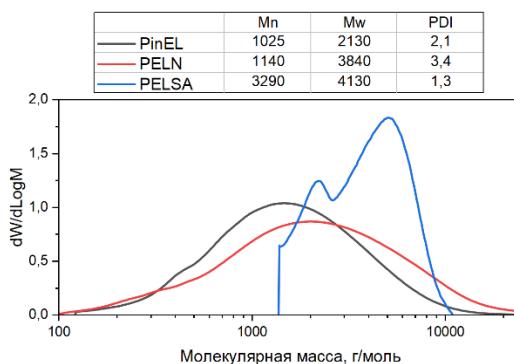


Рис. 4. Молекулярно-массовые характеристики и распределения этаноллигнина сосны и его азопроизводных

Получение солнцезащитных кремов и их исследование. Для получения экспериментальных образцов солнцезащитных кремов с добавками лигнина применялось простое ручное смешение при помощи шпателей. Образцы крема с добавками 2 мас.% не растворимых в воде PinEL, PELN характеризуются большей плотностью и вязкостью по сравнению с исходной кремовой основой. Добавка 2 мас.% PinEL окрашивает крем в цвет темный хаки, 2% PELN – от коричневого до темного красно-коричневого. Образцы не имеют блеска, матовые (рис. 5). Иная ситуация с растворимым в воде лигнином – PELSA. Он растворяется в кремовой основе, приводит к разжижению крема. При добавках PELSA более 4 мас.% происходит расслаивание крема с образованием окрашенной темно-коричневой жидкости – водного раствора этаноллигнина, модифицированного азосочетанием с 4-сульфобензолдиазония хлоридом (PELSA). Добавка 2 мас.% PELSA окрашивает крем в светло-коричневый цвет, сходный с цветом карри. Увеличение загрузки до 4% приводит к окраске коричневого цвета, до 8% – темно-коричневой с черно-красным отливом. Образцы с PELSA имеют глянцевый блеск (рис. 5).

Исследование кремов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что при применении нерастворимых форм лигнина (PinEL или PELN) в матрице крема наблюдаются частицы лигнина размером до 50 мкм (рис. 6а). При использовании лигнина растворимого в воде и, соответственно в креме, (PELSA), частиц не наблюдается, и даже структура высущенного крема принципиально изменяется, становится пористой и однородной (рис. 6б).

Методом электронной спектроскопии получены спектры пропускания разработанных кремов, которые позволяют рассчитать SPF – коэффициент защиты от солнечного излучения (рис. 7). В спектрах образцов, содержащих PELSA, особенно для 8% PELSA, наблюдается полоса поглощения с максимумом 360 нм, характерная для ароматических азосоединений. Повышение эффективности поглощения в длинноволновой части УФ-А области (320–400 нм) в результате модификации азосочетанием незначительно.

Полученные образцы крема имеют SPF 5–10, что соответствует повседневным солнцезащитным средствам. Образцы с водорастворимой модификацией лигнина PELSA имеют меньшую эффективность, а их показатель SPF пропорционален содержанию добавки лигнина. Полученные нами образцы кремов превосходят некоторые описанные в литературе по эффективности. Известно, что кремы с добавкой 2% щелочного лигнина имели SPF 1.7–2.7, тогда как для достижения SPF 5–6 требовалось 10% лигнина [34]. Кремы с добавками 10% органосольвентного лигнина бука и ели в форме макрочастиц имели SPF 9–11, с лигнином пшеничной соломы – 25, в то же время как добавки 5% этих органосольвентных лигнинов в форме наночастиц (90–150 нм) позволяли достичь SPF 11, 20 и 42 для лигнинов ели, бука и соломы пшеницы, соответственно [20].

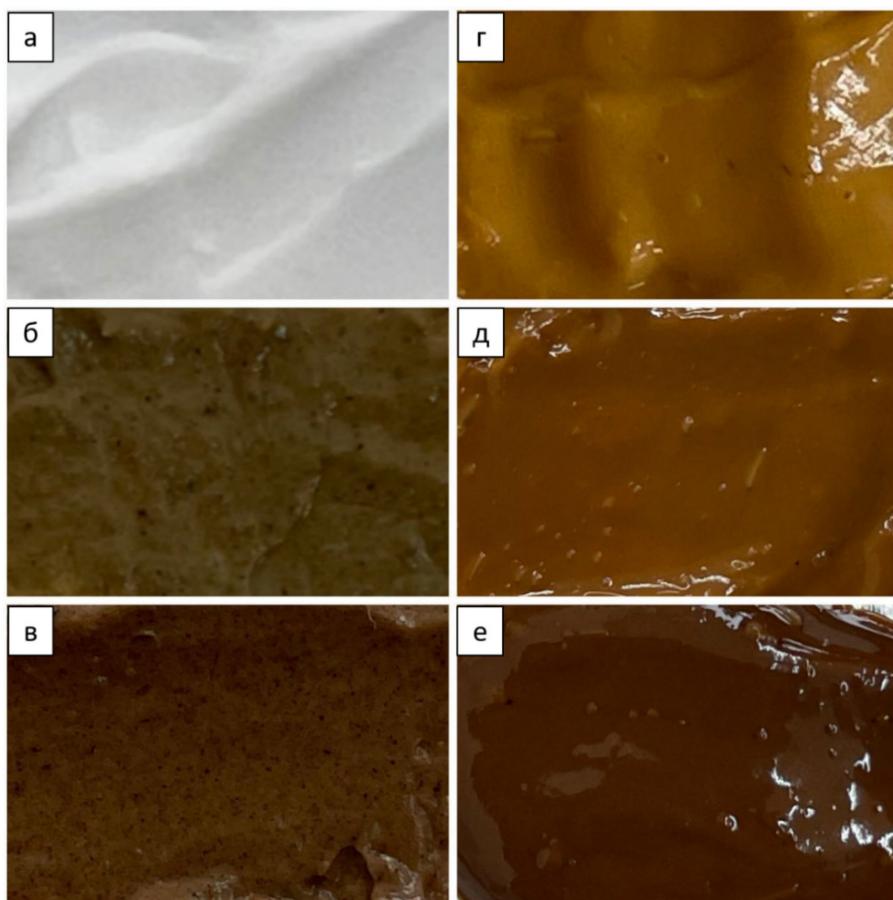


Рис. 5. Фотографии а) кремовой основы; полученных кремов б) 2% PinEL; в) 2% PELN; г) 2% PELSA; д) 4% PELSA, е) 8% PELSA

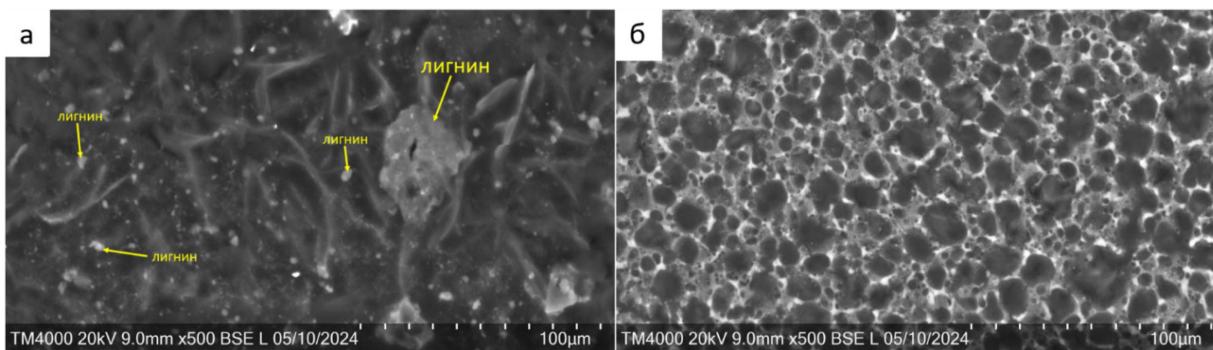


Рис. 6. Микрофотографии высушенных образцов крема а) 2% PELN и б) 2% PELSA

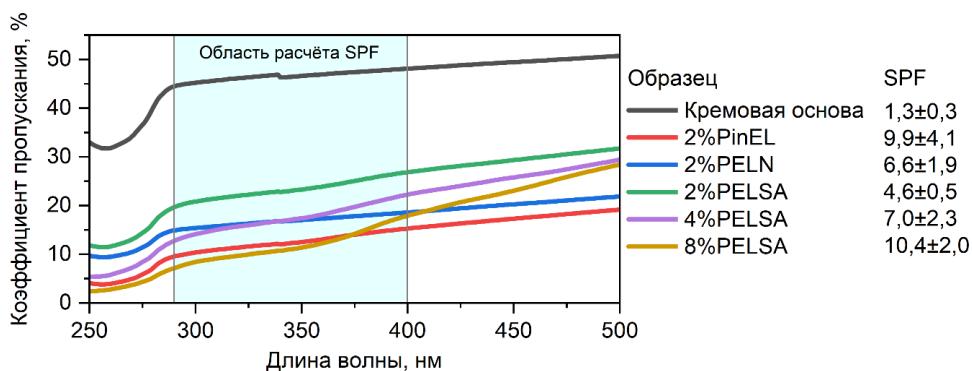


Рис. 7. Усредненные электронные спектры пропускания разработанных кремов, в легенде даны значения SPF

Заключение

Получены этаноллигнин сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и его азопроизводные реакцией азосочетания с диазониевыми солями 4-нитроанилина и сульфаниловой кислоты. Структура полученных азопроизводных подтверждена методом ИК-спектроскопии; согласно данным элементного состава определена степень замещения: на 3 фенилпропановых единицы приходится 1 азогруппа. Молекулярные массы азопроизводных макромолекул лигнина увеличиваются по сравнению с исходным этаноллигнином. Проведены испытания этаноллигнина и его производных в качестве фотоактивного компонента в составе солнцезащитных кремов. Реакция азосочетания значительно меняет цвет лигнина и содержащего его крема, но темный цвет сохраняется. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования для повышения привлекательности косметических средств. Благодаря модификации реакцией азосочетания удалось добиться повышения, хоть и небольшого, эффективности поглощения в длинноволновой части УФ-А области (320–400 нм). Разработанные образцы крема имеют SPF 5–10, что соответствует повседневным солнцезащитным средствам.

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. А.Р. Сиделева благодарит Красноярский краевой фонд науки за поддержку исследования (проект № 20231211-07330).

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 2021-0012).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Олисова О.Ю., Владимирова Е.В., Бабушкин А.М. Кожа и солнце // Российский журнал кожных и венерических болезней. 2012. Т. 6, №6. С. 57–62.
2. Свиридова А., Ищенко А. Солнцезащитные средства. I. классификация и механизм действия органических УФ фильтров // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, №11. С. 3–14.
3. Ищенко А., Свиридова А. Солнцезащитные средства. II. Неорганические УФ фильтры и их композиции с органическими протекторами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, №12. С. 3–16.
4. Sadeghifar H., Ragauskas A. Lignin as a UV Light Blocker-A Review // Polymers. 2020. Vol. 12, no. 5. 1134. <https://doi.org/doi10.3390/polym12051134>.
5. Lv S., Liang S., Zuo J., Zhang S., Wang J., Wei D. Lignin-based anti-UV functional materials: recent advances in preparation and application // Iranian Polymer Journal. 2023. Vol. 32, no. 11. Pp. 1477–1497. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01218-0>.
6. Widsten P. Lignin-Based Sunscreens-State-of-the-Art, Prospects and Challenges // Cosmetics. 2020. Vol. 7, no. 4. 85. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7040085>.
7. Barapatre A., Meena A.S., Mekala S., Das A., Jha H. In vitro evaluation of antioxidant and cytotoxic activities of lignin fractions extracted from *Acacia nilotica* // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 86. Pp. 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.109>.
8. Spiridon I., Poni P., Ghica G. Biological and pharmaceutical applications of lignin and its derivatives: a mini-review // Cellulose Chemistry and Technology. 2018. Vol. 52, no. 7-8. Pp. 543–550.
9. Карманов А.П., Ермакова А.В., Раскоша О.В., Башлыкова Л.А., Рачкова Н.Г., Кочева Л.С. Структура и биомедицинские свойства лигнинов (обзор) // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 5–28. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230412560>.
10. Antunes F., Mota I.F., Fanguero J.F., Lopes G., Pintado M., Costa P.S. From sugarcane to skin: Lignin as a multifunctional ingredient for cosmetic application // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 234. 123592. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123592>.
11. Qian Y., Zhong X., Li Y., Qiu X. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor // Industrial Crops and Products. 2017. Vol. 101. Pp. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.001>.

12. Gordobil O., Olaizola P., Banales J.M., Labidi J. Lignins from agroindustrial by-products as natural ingredients for cosmetics: Chemical structure and in vitro sunscreen and cytotoxic activities // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 5. 1131. <https://doi.org/10.3390/molecules25051131>.
13. Widsten P., Tamminen T., Liitiä T. Natural sunscreens based on nanoparticles of modified kraft lignin (CatLignin) // ACS Omega. 2020. Vol. 5, no. 22. Pp. 13438–13446. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01742>.
14. Duy N.V., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V. Facile Lignin Extraction and Application as Natural UV Blockers in Cosmetic Formulations // ChemEngineering. 2024. Vol. 8, no. 4. 69. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8040069>.
15. Lyu Y., Ji X.-X., Tian Z., Ji H., Zhang F., Dai L., Xie H., Si C. A cascade valorization of Kenaf stalk for the preparation of lignin sunscreens and papermaking // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 230. 123122. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.123122>.
16. Zhang H., Liu X., Fu S., Chen Y. Fabrication of light-colored lignin microspheres for developing natural sunscreens with favorable UV absorbability and staining resistance // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, no. 31. Pp. 13858–13867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02086>.
17. Zhang H., Bai Y., Yu B., Liu X., Chen F. A practicable process for lignin color reduction: fractionation of lignin using methanol/water as a solvent // Green Chemistry. 2017. Vol. 19, no. 21. Pp. 5152–5162. <https://doi.org/10.1039/C7GC01974B>.
18. Zhang J., Tian Z., Ji X.-X., Zhang F. Light-colored lignin extraction by ultrafiltration membrane fractionation for lignin nanoparticles preparation as UV-blocking sunscreen // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 231. 123244. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123244>.
19. Wang B., Sun D., Wang H.-M., Yuan T.-Q., Sun R.-C. Green and facile preparation of regular lignin nanoparticles with high yield and their natural broad-spectrum sunscreens // ACS sustainable chemistry & engineering. 2019. Vol. 7, no. 2. Pp. 2658–2666. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05735>.
20. Girard V., Fragnières L., Chapuis H., Brosse N., Marchal-Heussler L., Canilho N., Parant S., Ziegler-Devin I. The Impact of Lignin Biopolymer Sources, Isolation, and Size Reduction from the Macro- to Nanoscale on the Performances of Next-Generation Sunscreen // Polymers. 2024. Vol. 16, no. 13. 1901. <https://doi.org/10.3390/polym16131901>.
21. de Araújo Padilha C.E., da Costa Nogueira C., Oliveira Filho M.A., de Santana Souza D.F., de Oliveira J.A., dos Santos E.S. Valorization of cashew apple bagasse using acetic acid pretreatment: production of cellulosic ethanol and lignin for their use as sunscreen ingredients // Process Biochemistry. 2020. Vol. 91. Pp. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.11.029>.
22. Wu Y., Qian Y., Lou H., Yang D., Qiu X. Enhancing the broad-spectrum adsorption of lignin through methoxyl activation, grafting modification, and reverse self-assembly // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019. Vol. 7, no. 19. Pp. 15966–15973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02317>.
23. Zhang H., Liu X., Fu S., Chen Y. High-value utilization of kraft lignin: Color reduction and evaluation as sunscreen ingredient // International journal of biological macromolecules. 2019. Vol. 133. Pp. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.092>.
24. Wu Y., Wu X., Zhang A., Ouyang X., Lou H., Yang D., Qian Y., Qiu X. Rational Design and Synthesis of Lignin-Derived Smart Sunscreens // Advanced Functional Materials. 2023. Vol. 33, no. 43. 2303889. <https://doi.org/10.1002/adfm.202303889>.
25. Wu Y., Wu X., Zhang A., Ouyang X., Lou H., Yang D., Qian Y., Qiu X. Rational Design and Synthesis of Lignin-Derived Smart Sunscreens // Advanced Functional Materials. 2023. Vol. 33, no. 43. 2303889. <https://doi.org/10.1002/adfm.202303889>.
26. Гоготов А., Лужанская И. Азопроизводные лигнина. Применение реакции с солями диазония для исследования лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 5–24.
27. Гоготов А. Азопроизводные лигнина: синтез, свойства и применение (обзор) // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 39–52.
28. Golubkov V.A., Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Chelbina Y.V., Shestakov S.L., Smirnova M.A., Popov A.A., Skripnikov A.M., Vigul D.O., Borovkova V.S. Chemical processing of agriculture wastes into vanillin, pulp and glucose // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 137–145. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230413782>.
29. Кожевников А.Ю., Шестаков С., Сыпалова Ю.А. Вопросы структурной организации лигнина и перспективы его переработки // Химия растительного сырья. 2023. №2. С. 5–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211737>.
30. Golubkov V.A., Borovkova V.S., Lutoshkin M.A., Zos'ko N.A., Vasilieva N.Y., Malyar Y.N. Modification of aspen wood ethanol lignin via azo coupling: promising polymers from renewable plant biomass // Wood Science and Technology. 2024. Vol. 58, no. 5-6. Pp. 1861–1879. <https://doi.org/10.1007/s00226-024-01590-x>.
31. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Vasilieva N.Y., Skripnikov A.M., Ionin V.A., Sychev V.V., Golubkov V.A., Taran O.P. New Azo Derivatives of Ethanol Lignin: Synthesis, Structure, and Photosensitive Properties // Materials. 2023. Vol. 16, no. 4. 1525. <https://doi.org/10.3390/ma16041525>.
32. Michelin M., Liebentritt S., Vicente A.A., Teixeira J.A. Lignin from an integrated process consisting of liquid hot water and ethanol organosolv: Physicochemical and antioxidant properties // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 120. Pp. 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.046>.
33. Sypalova Y.A., Belesov A.V., Grishanovich I.A., Repina V.I., Chukhchin D.G., Kozhevnikov A.Y. Comprehensive characterization of lignins in the context of their valorization: A combination of NMR/2D-COS IR spectroscopy //

- International Journal of Biological Macromolecules. 2025. Vol. 290. 138952. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138952>.
34. Qian Y., Qiu X., Zhu S. Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens // Green Chemistry. 2015. Vol. 17, no. 1. Pp. 320–324. <https://doi.org/10.1039/C4GC01333F>.

Поступила в редакцию 16 февраля 2025 г.

После переработки 23 апреля 2025 г.

Принята к публикации 6 октября 2025 г.

Golubkov V.A.^{1,2*}, Sideleva A.R.¹, Mikheikin A.A.^{1,2}, Tanayeva A.S.^{1,2}, Smirnova M.A.¹, Novikova S.A.¹, Malyar Y.N.^{1,2}, Taran O.P.^{1,2} PINUS SYLVESTRIS ETHANOL LIGNIN AND ITS AZO DERIVATIVES AS A COMPONENT OF SUNSCREEN

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SBRAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, golubkov.va@icct.krasn.ru

² Siberian Federal University, ave. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 66041, Russia

Ethanol lignin from pine wood (*Pinus sylvestris*) and its azo derivatives synthesized by azo coupling with diazonium salts of 4-nitroanilin and sulfanilic acid was obtained. The structure azo compounds was confirmed by IR spectroscopy, depending on the functionalization of the diazonium salt, absorption bands of nitro – or sulfo-groups appear. Due to the presence of a sulfo group, a corresponding azo derivative is soluble in water. Based on data from the elemental composition and classical ideas about lignin structure, the degree of substitution was determined: one azo group account for 3 phenylpropane units. Molecular weight of azo derivatives of lignin increased compared to initial ethanol lignin. Lignin and azo compounds were tested as photoactive components in sunscreens. The water-soluble derivative of azo is dissolved in a cream base, while insoluble modifications of ethanol lignin are distributed in micron-sized particles (up to 50 micrometers). Modification by azo coupling significantly changed the color of lignin and cream that containing it. Due to the lignin modification, it was possible to achieve an increase, albeit a small one, in the absorption efficiency in the long-wavelength part of the UV-A region (320–400 nm). Developed cream samples had SPF 5–10, which corresponds to daily sunscreens.

Keywords: sunscreens, SPF, ethanol lignin, azo coupling, pine wood, *Pinus sylvestris*.

For citing: Golubkov V.A., Sideleva A.R., Mikheikin A.A., Tanayeva A.S., Smirnova M.A., Novikova S.A., Malyar Y.N., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 444–455. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416910>.

References

- Olisova O.Yu., Vladimirova Ye.V., Babushkin A.M. *Rossiyskiy zhurnal kozhnykh i veneri-cheskikh bolezney*, 2012, vol. 6, no. 6, pp. 57–62. (in Russ.).
- Sviridova A., Ishchenko A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, vol. 49, no. 11, pp. 3–14. (in Russ.).
- Ishchenko A., Sviridova A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, vol. 49, no. 12, pp. 3–16. (in Russ.).
- Sadeghifar H., Ragauskas A. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 5, 1134. <https://doi.org/doi10.3390/polym12051134>.
- Lv S., Liang S., Zuo J., Zhang S., Wang J., Wei D. *Iranian Polymer Journal*, 2023, vol. 32, no. 11, pp. 1477–1497. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01218-0>.
- Widsten P. *Cosmetics*, 2020, vol. 7, no. 4, 85. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7040085>.
- Barapatre A., Meena A.S., Mekala S., Das A., Jha H. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 86, pp. 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.109>.
- Spiridon I., Poni P., Ghica G. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2018, vol. 52, no. 7–8, pp. 543–550.
- Karmanov A.P., Yermakova A.V., Raskosha O.V., Bashlykova L.A., Rachkova N.G., Kocheva L.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 5–28. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230412560>. (in Russ.).
- Antunes F., Mota I.F., Fangueiro J.F., Lopes G., Pintado M., Costa P.S. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 234, 123592. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123592>.
- Qian Y., Zhong X., Li Y., Qiu X. *Industrial Crops and Products*, 2017, vol. 101, pp. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.001>.

* Corresponding author.

12. Gordobil O., Olaizola P., Banales J.M., Labidi J. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 5, 1131. <https://doi.org/10.3390/molecules25051131>.
13. Widsten P., Tamminen T., Liitiä T. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 22, pp. 13438–13446. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01742>.
14. Duy N.V., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V. *ChemEngineering*, 2024, vol. 8, no. 4, 69. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8040069>.
15. Lyu Y., Ji X.-X., Tian Z., Ji H., Zhang F., Dai L., Xie H., Si C. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 230, 123122. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.123122>.
16. Zhang H., Liu X., Fu S., Chen Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, no. 31, pp. 13858–13867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02086>.
17. Zhang H., Bai Y., Yu B., Liu X., Chen F. *Green Chemistry*, 2017, vol. 19, no. 21, pp. 5152–5162. <https://doi.org/10.1039/C7GC01974B>.
18. Zhang J., Tian Z., Ji X.-X., Zhang F. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 231, 123244. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123244>.
19. Wang B., Sun D., Wang H.-M., Yuan T.-Q., Sun R.-C. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2019, vol. 7, no. 2, pp. 2658–2666. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05735>.
20. Girard V., Fragnières L., Chapuis H., Brosse N., Marchal-Heussler L., Canilho N., Parant S., Ziegler-Devin I. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 13, 1901. <https://doi.org/10.3390/polym16131901>.
21. de Araújo Padilha C.E., da Costa Nogueira C., Oliveira Filho M.A., de Santana Souza D.F., de Oliveira J.A., dos Santos E.S. *Process Biochemistry*, 2020, vol. 91, pp. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.11.029>.
22. Wu Y., Qian Y., Lou H., Yang D., Qiu X. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 19, pp. 15966–15973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02317>.
23. Zhang H., Liu X., Fu S., Chen Y. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 133, pp. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.092>.
24. Wu Y., Wu X., Zhang A., Ouyang X., Lou H., Yang D., Qian Y., Qiu X. *Advanced Functional Materials*, 2023, vol. 33, no. 43. 2303889. <https://doi.org/10.1002/adfm.202303889>.
25. Wu Y., Wu X., Zhang A., Ouyang X., Lou H., Yang D., Qian Y., Qiu X. *Advanced Functional Materials*, 2023, vol. 33, no. 43. 2303889. <https://doi.org/10.1002/adfm.202303889>.
26. Gogotov A., Luzhanskaya I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 4, pp. 5–24. (in Russ.).
27. Gogotov A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 1999, no. 1, pp. 39–52. (in Russ.).
28. Golubkov V.A., Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Chelbina Y.V., Shestakov S.L., Smirnova M.A., Popov A.A., Skripnikov A.M., Vigul D.O., Borovkova V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 137–145. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230413782>.
29. Kozhevnikov A.Yu., Shestakov S., Sypalova Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 5–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211737>. (in Russ.).
30. Golubkov V.A., Borovkova V.S., Lutoshkin M.A., Zos'ko N.A., Vasilieva N.Y., Malyar Y.N. *Wood Science and Technology*, 2024, vol. 58, no. 5-6, pp. 1861–1879. <https://doi.org/10.1007/s00226-024-01590-x>.
31. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Vasilieva N.Y., Skripnikov A.M., Ionin V.A., Sychev V.V., Golubkov V.A., Taran O.P. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 4, 1525. <https://doi.org/10.3390/ma16041525>.
32. Michelin M., Liebentritt S., Vicente A.A., Teixeira J.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 120, pp. 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.046>.
33. Sypalova Y.A., Belesov A.V., Grishanovich I.A., Repina V.I., Chukhchin D.G., Kozhevnikov A.Y. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, vol. 290, 138952. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138952>.
34. Qian Y., Qiu X., Zhu S. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 320–324. <https://doi.org/10.1039/C4GC01333F>.

Received February 16, 2025

Revised April 23, 2025

Accepted October 6, 2025

Сведения об авторах

Голубков Виктор Александрович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, golubkov.va@icct.krasn.ru

Сиделева Анастасия Романовна – ученица, anastasideleva@gmail.com

Михейкина Анна Андреевна – лаборант лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, студент, mikeikina.anna@yandex.ru

Танаева Ангелина Сергеевна – студент, tanaeva03@bk.ru

Смирнова Марина Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов, smirnova.ma@icct.krasn.ru

Новикова Светлана Андреевна – научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, snovikchem@gmail.com

Маляр Юрий Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, yumalyar@gmail.com

Таран Оксана Павловна – заведующая лабораторией каталитических превращений возобновляемых ресурсов, заведующая кафедрой органической и аналитической химии, taran.op@icct.krasn.ru

Information about authors

Golubkov Viktor Aleksandrovich – Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Conversion of Renewable Resources, golubkov.va@icct.krasn.ru

Sideleva Anastasia Romanovna – schoolgirl, anastasideleva@gmail.com

Mikheykina Anna Andreevna – Laboratory Assistant, Student, Laboratory of Catalytic Conversion of Renewable Resources, mikeikina.anna@yandex.ru

Tanaeva Angelina Sergeevna – Student, tanaeva03@bk.ru

Smirnova Marina Aleksandrova – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Laboratory of Physicochemical Methods for Materials Research, smirnova.ma@icct.krasn.ru

Novikova Svetlana Andreevna – Researcher, Laboratory of Molecular Spectroscopy and Analysis, snovikchem@gmail.com

Mal'yar Yuri Nikolaevich – PhD, Senior Researcher, yumalyar@gmail.com

Taran Oksana Pavlovna – Head of Laboratory Catalytic transformations of renewable resources, Head of the Department of Organic and Analytical Chemistry, taran.op@icct.krasn.ru