

УДК 577.152.192:541.64

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ/СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА И 3-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА МАТРИЦЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

© 2025 г. И. С. Васильева¹, О. В. Морозова¹, М. Е. Хлупова¹, А. И. Ярополов¹, *

¹Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

*e-mail: yaropolov@inbi.ras.ru

Поступила в редакцию 05.02.2025 г.

После доработки 28.02.2025 г.

Принята к публикации 03.03.2025 г.

Проведена ферментативная полимеризации/сополимеризации анилина (АНИ) и 3-аминобензойной кислоты (ЗАБК) на матрице природного полиэлектролита лигносульфоната натрия (ЛС). Биокатализатором реакции являлась грибная лакказа *Trametes hirsuta*, а окислителем – атмосферный кислород. Были получены водорастворимые комплексы гомополимеров полианилина (ПАНИ) и поли(3-аминобензойной кислоты) (П(ЗАБК)) и сополимера поли(анилин-*co*-3-аминобензойная кислота) (П(АНИ-ЗАБК)). Полимер–ЛС-комплексы были изучены методами циклической вольтамперометрии, УФ-видимой и ИК-Фурье спектроскопии. Определена электропроводность образцов. Комплексы сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС и гомополимера П(ЗАБК)–ЛС показали высокую эффективность в качестве активного компонента пленок, экранирующих УФ-излучение.

Ключевые слова: лакказа, лигносульфонат натрия, полимеризация, сополимеризация, анилин, 3-аминобензойная кислота, УФ-защитные свойства

DOI: 10.7868/S3034574X25040045

Лигнин является одним из наиболее распространенных природных биополимеров и ежегодно производится в больших количествах как побочный продукт химической варки целлюлозы в целлюлозно-бумажной промышленности. Он является сложным ароматическим гетерополимером, который образует неупорядоченную трехмерную сеть, состоящую из фенилпропановых структурных единиц. Подсчитано, что из отходов целлюлозно-бумажного производства ежегодно для переработки доступно около 70 млн. т лигнина, однако только 2% его перерабатывается [1]. Характеристики лигнина зависят от природы и метода обработки лигноцеллюлозного сырья [2–6]. Доступность, биоразлагаемость, хорошие механические свойства лигнина делают его привлекательным объектом для использования в композитах [7–9]. Среди побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности крафт-лигнины и лигносульфонаты составляют основную долю. При этом лигносульфонат (ЛС), полученный в процессе сульфитной

варки целлюлозы, является водорастворимым в отличие от других технических лигнинов [10]. Молекулярная структура лигносульфонатов богата реактивными фенольными гидроксильными и сульфогруппами, а катехольные и хиноидные группы могут переходить друг в друга в результате окислительно-восстановительных реакций. Введение в состав композитов на основе ЛС электропроводящих полимеров может способствовать переносу электронов в окислительно-восстановительном процессе, что, в свою очередь, будет способствовать формированию самоокислительно-восстановительной системы [11].

Полианилин (ПАНИ) является одним из электропроводящих полимеров, обладающих собственной электронной проводимостью и имеет большой потенциал использования в различных областях: защита от коррозии, снятие статического электричества, адсорбция тяжелых металлов, разделение оптических изомеров, в качестве электроактивного материала электродов суперкон-

денсаторов и других областях [12, 13]. Кроме того, ПАНИ и его функционализированные производные проявляют антимикробные свойства, что позволяет использовать их для создания пленочных покрытий, защищающих различные поверхности от бактериального загрязнения [14–16].

Обычно ПАНИ получают химическим или электрохимическим методом в сильно кислой среде [17]. Ферментативный синтез ПАНИ является альтернативой традиционным методам и позволяет проводить реакцию полимеризации мономера в мягких условиях, при значениях pH, близких к нейтральным, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Эффективным биокатализатором для полимеризации анилина является лакказы [18]. Лакказы (*n*-дифенол: кислород оксидоредуктаза, КФ 1.10.3.2.) – медьсодержащие оксидазы, катализирующие окисление широкого круга органических субстратов с сопутствующим восстановлением молекулярного кислорода до воды [19].

Необходимо отметить, что ПАНИ не обладает термопластичностью и практически нерастворим в обычных растворителях. Чтобы улучшить технологичность ПАНИ, при его синтезе используют матричный подход [13, 17]. В качестве матриц при синтезе ПАНИ часто используют водорастворимые отрицательно заряженные полиэлектролиты, а в процессе полимеризации анилина происходит образование интерполимерного комплекса ПАНИ-полиэлектролит. Водорастворимый ЛС является перспективным возобновляемым материалом, который может быть использован в качестве матрицы для синтеза электропроводящих полианилинов, а сульфогруппы в структуре ЛС могут служить допантом основной цепи полимера, обеспечивающим его электропроводность [20]. Необходимо отметить, что в результате химической полимеризации анилина на матрице ЛС получают нерастворимые комплексы ПАНИ/ЛС [11, 21].

Цель работы – изучение полимеризации/сополимеризации анилина и 3-аминобензойной кислоты на матрице природного полиэлектролита лигносульфоната натрия с участием грибной лакказы *Trametes hirsuta* для получения водорастворимых электропроводящих полианилинов, допированных лигносульфонатом.

МЕТОДИКА

Реактивы. Лимонная кислота, Na_2HPO_4 , NaOH (“Riedel-de-Haen”, Германия), диаммонийная соль 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфо-кислоты, АБТС), персульфат аммония (“Sigma-Aldrich”, США), ЗАБК, поливиниловый спирт (ПВС), Мм 86000 (“Acros organics”, Бельгия) были использованы без дополнительной очистки. АНИ (“ЛабТех”, Россия) был очищен вакуумной дистилляцией перед использованием. Технический

лигносульфонат натрия был получен от “Выборгской лесопромышленной корпорации” (Россия). Гибкая графитовая фольга “Графлекс” (толщина 0.2 мм) была приобретена в “УНИХИМТЕК” (Россия). Все растворы готовили с использованием воды, очищенной на установке Simplicity (“Milipore”, США).

Лакказа была выделена из культуральной жидкости базидиального гриба *Trametes hirsuta* (Wulfen) Pilát (штамм *T. hirsuta* 56) согласно методу [22]. Активность фермента определяли спектрофотометрически в 0.1 М Na-цитратно-фосфатном буфере (pH 4.5), используя в качестве хромогенного субстрата 1 мМ раствор АБТС ($\epsilon_{420} = 36000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Удельная активность фермента составляла 180 МЕ/мг белка.

Ферментативную полимеризацию АНИ на матрице ЛС (весовое соотношение АНИ : ЛС = 1 : 1) проводили следующим образом. В 10 мл 0.1 М Na-цитратно-фосфатного буфера (pH 3.0) растворяли 50 мг ЛС, добавляли 50 мкл АНИ и перемешивали в течение 1 ч. Доводили pH раствора фосфорной кислотой до значения 3.0. Реакцию инициировали добавлением лакказы (удельная активность в реакционной среде ~2.0 МЕ/мл) и проводили в течение 24 ч при 22–23°C в аэробных условиях при постоянном перемешивании. Для удаления низкомолекулярных компонентов реакционную смесь диализовали против подкисленной деионизированной воды (pH 3.0). Ферментативный синтез гомополимера П(ЗАБК)–ЛС и сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС проводили в тех же условиях, используя соответствующие количества мономеров (50 мг ЗАБК или 25 мкл АНИ и 25 мг ЗАБК). Химическую полимеризацию АНИ в присутствии ЛС проводили в 0.1 М HCl с использованием персульфата аммония в качестве окислителя. После проведения реакции образовавшийся осадок многократно промывали деионизированной водой.

Циклические вольтамперограммы комплексов полимер–ЛС записывали в 0.1 М Na-цитратно-фосфатном буфере (pH 3.0) в трехэлектродном режиме с использованием электрохимического анализатора CV-50 W (“BAS[®]”, США). Электродом сравнения служил Ag/AgCl (“BAS[®]”, США), а платиновая проволока – вспомогательным электродом. Рабочим электродом являлись полоски графитовой фольги (0.5 × 3 см) с нанесенными комплексами. Для изготовления рабочего электрода 50 мкл водной дисперсии комплекса нанесли на поверхность графитовой фольги без связующего и высушивали при 60°C в течение 30 мин.

Для спектрофотометрических исследований использовали спектрофотометр Mini 1240 (“Shimadzu”, Япония). ИК-Фурье спектроскопию с нарушенным полным внутренним отражением образцов проводили на спектрометре Spectrum Two™ FT-IR (“PerkinElmer Inc.”, США), а измере-

ние электропроводности – стандартным четырехточечным методом на приборе Loresta GP (“Mitsubishi”, Япония).

Композитные пленки полимер–ЛС/ПВС изготавливали следующим образом. ПВС растворяли в деионизированной воде при температуре 90°C и охлаждали до комнатной температуры, при этом образовывался прозрачный раствор с концентрацией 5.0%. Затем к 1 мл раствора ПВС добавляли 400 мкл водной дисперсии полимер–ЛС. Смесь тщательно перемешивали, выливали на обезжиренную стеклянную пластину и сушили на воздухе в течение ночи, а затем 24 ч при 50°C в печи. Полученные композитные пленки были достаточно однородными и имели среднюю толщину ~60 мкм. После высыхания пленки снимали со стеклянных пластин и хранили в эксикаторе при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализируемую лакказой полимеризацию/сополимеризацию мономеров АНИ и ЗАБК проводили на матрице ЛС, которая одновременно являлась допантом гомополимеров ПАНИ и поли(3-аминобензойной кислоты, П(ЗАБК)), и сополимера поли(анилин-*co*-3-аминобензойной кислоты, П(АНИ-ЗАБК)). Были оптимизированы условия ферментативной полимеризации АНИ на матрице ЛС. Установлено, что при $\text{pH} > 4.0$ в результате ферментативной реакции образовывался неэлектропроводящий комплекс ПАНИ–ЛС. В то же время при $\text{pH} 2.0$ лакказа полностью теряла активность в течение 10 ч, поэтому для проведения ферментативной полимеризации/сополимеризации АНИ и ЗАБК было выбрано значение pH реакционной среды равное 3.0. В результате ферментативной полимеризации мономеров образовывались водные дисперсии интерполимерных комплексов полимер–ЛС, устойчивые по крайней мере в течение месяца. Раствор гомополимера ПАНИ–ЛС имел зеленую окраску, сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС бирюзовую, а гомополимера П(ЗАБК)–ЛС коричневую. Необходимо отметить, что в отличие от ферментативной полимеризации, при химической полимеризации АНИ на матрице ЛС в 0.1 М HCl происходило образование зеленого осадка, что согласуется с литературными данными [11, 21].

На спектре ПАНИ–ЛС (рис. 1) наблюдались две широкие полосы поглощения с максимумами при 810 и 410 нм, указывающие на формирование полярона в структуре ПАНИ, что характерно для электропроводящих полианилинов. На электронном спектре сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС полосы поглощения, относящиеся к полярону, менее выражены, что обусловлено наличием боковой электронно-акцепторной карбоксильной группы аминокислоты в основной цепи сополимера. На электронном спектре гомополимера

П(ЗАБК)–ЛС, полосы, соответствующие полярону отсутствуют, что, по-видимому, связано с локализацией зарядов на атомах азота. Этот эффект можно объяснить образованием пятичленного цикла в результате электростатического взаимодействия между COO^- группами и атомами азота катион-радикалов [23]. По-видимому, крайне низкая электропроводность П(ЗАБК)–ЛС ($\sim 10^{-7}$ мСм/см) также связана с этим эффектом. В то же время электропроводность ПАНИ–ЛС и сополимера была существенно выше и составляла 1.8 и 0.01 мСм/см соответственно.

Известно, что ПАНИ способен изменять свои физико-химические свойства, в том числе оптические, в зависимости от кислотности среды [24–26]. Было проведено кислотно-основное титрование ферментативно синтезированного комплекса ПАНИ–ЛС. С увеличением pH среды полосы полярона при 810 и 410 нм, характерные для электропроводящего ПАНИ (эмеральдиновая соль), уменьшались, и одновременно появлялся новый максимум при 560–600 нм, связанный с переходом ПАНИ в неэлектропроводящую форму эмеральдинового основания. Процесс титрования сопровождался изменением цвета раствора от зеленого ($\text{pH} 2-4$), через бирюзовый ($\text{pH} 4-6$) к синему ($\text{pH} 7-11$). Необходимо отметить, что этот процесс являлся обратимым, и при изменении pH раствора от 11 до 3* (рис. 2) наблюдался обратный переход ПАНИ в электропроводящую форму, что является доказательством формирования прочного комплекса ПАНИ–ЛС.

Для получения дополнительной информации о взаимодействии ЛС с полимерами были записаны

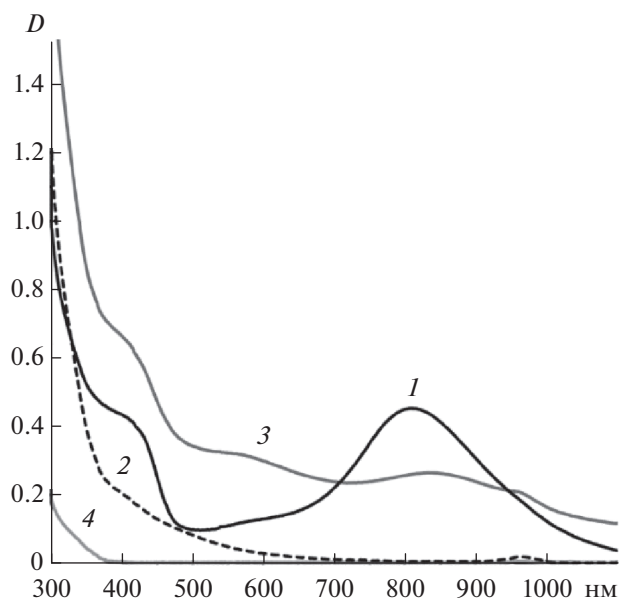


Рис. 1. УФ-видимые спектры комплексов гомополимеров ПАНИ–ЛС (1) и П(ЗАБК)–ЛС (2), сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС (3) и матрицы ЛС (4).

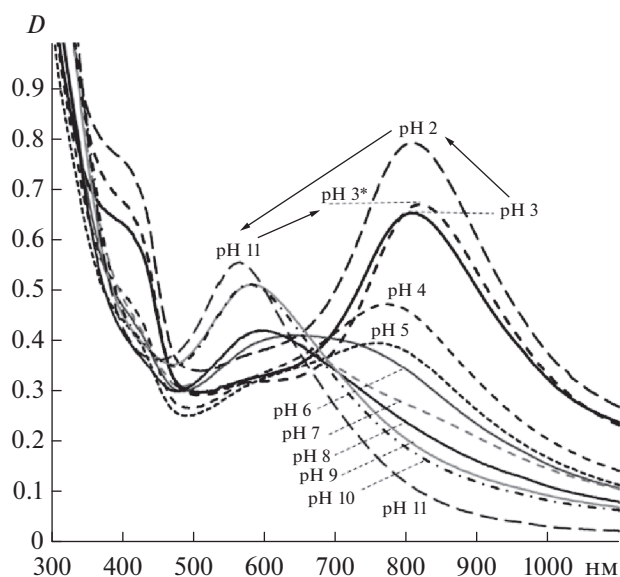


Рис. 2. УФ-видимые спектры комплекса ПАНИ–ЛС при различных значениях pH раствора.

ИК-Фурье спектры (рис. 3). Спектр ЛС (кривая 1) характеризовался следующими модами колебаний: 3380 см^{-1} (ОН-группы в фенольных и алифатических структурах ЛС), 2930 и 2840 см^{-1} (асимметричные и симметричные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах), 1420 , 1510 и 1595 см^{-1} (колебания ароматических структур ЛС), 1457 см^{-1} (несимметричные деформационные колебания $\text{C}_{\text{аром}}\text{–Н}$) [27]. Спектральную область ниже 1400 см^{-1} труднее анализировать, поскольку большинство полос являются сложными и содержат вклад различных мод колебаний. В этой области необходимо

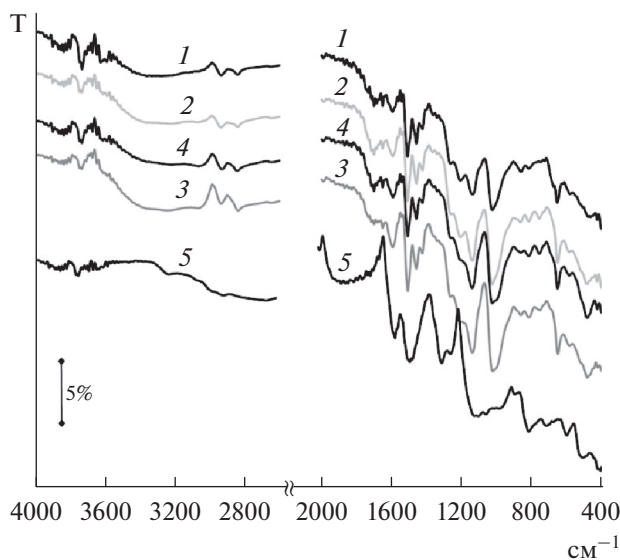


Рис. 3. ИК-Фурье спектры ЛС (1), комплексов гомополимеров П(ЗАБК)–ЛС (2) и ПАНИ–ЛС (3), сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС (4), а также ПАНИ, химически синтезированного в присутствии ЛС (5).

отметить полосу при 1205 см^{-1} (колебания связей в сульфогруппе) [28, 29], а также две широкие полосы при 1135 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания С–Н в сиригильных звеньях ЛС) и 1020 см^{-1} (деформационные колебания С–Н в гваяцильных звеньях и деформационные колебания С–О в первичных спиртах) [30].

На спектрах всех комплексов полимер–ЛС (кривые 2–4) присутствовали полосы, соответствующие ЛС. Необходимо отметить, что полосы в области 1600 см^{-1} и 1500 см^{-1} , соответствующие колебаниям хиноиддиминовых и фенилендиаминных фрагментов в цепи полимеров [31–33], перекрывались с колебаниями ароматических структур ЛС. Однако интенсивность этих полос в спектрах комплексов полимер–ЛС была выше, чем в спектре ЛС.

Следует отметить, что спектр комплекса (рис. 3, кривая 5), полученного в результате химической полимеризации АНИ в присутствии ЛС, сильно отличался. Полосы, характерные для ПАНИ, были сдвинуты в сторону более низких частот (1578 и 1493 см^{-1}) и ярко выражены при полном отсутствии полос, характерных для ЛС. По-видимому, в процессе химической полимеризации АНИ допантом основной цепи ПАНИ выступает соляная кислота, а не ЛС, который практически полностью удаляется в процессе промывки осадка.

Таким образом, по сравнению с химическим синтезом, использование лакказы позволило получить устойчивые водные дисперсии комплексов гомополимеров ПАНИ–ЛС, П(ЗАБК)–ЛС и сополимера П(АНИ-ЗАБК)–ЛС. В результате химической полимеризации АНИ в присутствии ЛС образовывался нерастворимый продукт зеленого цвета, на ИК-спектре которого отсутствовали моды колебаний ЛС. По-видимому, при химическом синтезе не происходило образование комплекса ПАНИ–ЛС, а допантом основной цепи полимера являлась HCl.

Исследование комплексов полимер–ЛС методом циклической вольтамперометрии (рис. 4) показало, что редокс-превращения фенилендиаминных и хиноиддиминовых фрагментов цепи полимеров характеризовались парами псевдообратимых пиков, что свидетельствовало об их электрохимической активности.

Известно, что фенольные структуры лигнинов обладают способностью блокировать УФ-излучение [34]. Спектр ультрафиолетового излучения подразделяется на три диапазона UVA ($315\text{–}400\text{ нм}$), UVB ($280\text{–}315\text{ нм}$) и UVC ($100\text{–}280\text{ нм}$). Излучение UVA и UVB могут достигать поверхности Земли и поэтому представляют прямую угрозу для людей и материалов. Было изучено влияние синтезированных комплексов полимер–ЛС на УФ-защитные свойства пленок ПВС. Пленки чистого ПВС экранировали только $\sim 15\%$ УФ-излучения в диа-

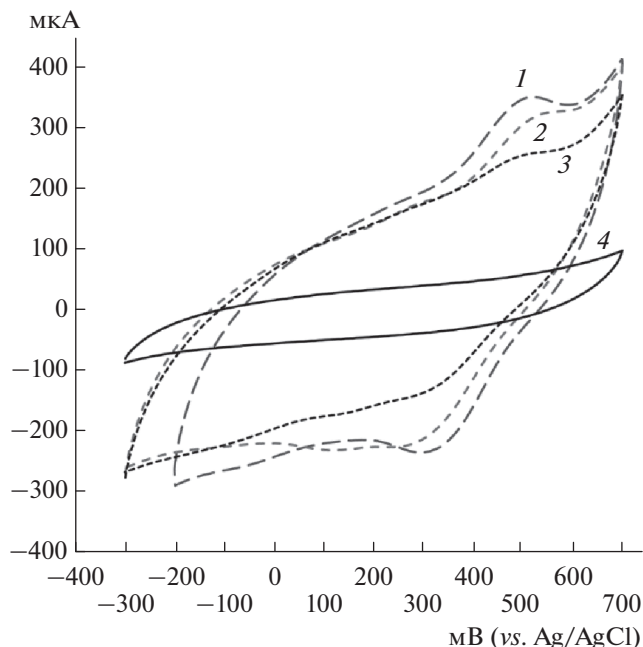


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы комплексов гомополимеров ПАНИ–ЛС (1) и П(ЗАБК)–ЛС (2), сополимера П(АНИ–ЗАБК)–ЛС (3) и электрода из графитовой фольги (4). Скорость сканирования потенциала 30 мВ/с.

пазоне 200–400 нм (рис. 5). Включение ЛС в ПВС немного увеличивало способность пленок блокировать УФ-излучение (17 и 27% для UVA и UVB диапазонов). Все пленки полимер–ЛС/ПВС показали лучшую защиту от УФ-излучения по сравнению с пленками ЛС/ПВС. Так пленки П(АНИ–ЗАБК)–ЛС/ПВС и П(ЗАБК)–ЛС/ПВС экранировали 48 и 43% излучения в UVA диапазоне и 76 и 73% в UVB диапазоне. Следует отметить, что пленки ПАНИ–ЛС/ПВС наряду с более низкой эффективностью блокировки УФ-излучения (37 (UVA) и 52% (UVB)), имели наименьшую прозрачность в области видимого света.

Ранее было показано, что ферментативно синтезированный на матрице полистиролсульфоната натрия сополимер АНИ и ЗАБК обладал высокой противомикробной активностью в отношении *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [35]. В связи с этим в настоящее время проводятся исследования по изучению антимикробных свойств комплексов полимер–ЛС для создания антимикробных покрытий, обладающих УФ-защитными свойствами, а также изучается возможность их использования в качестве электроактивного материала электродов суперконденсатора.

Таким образом, высоко редокс-потенциальная грибная лакказа *Trametes hirsuta* являлась эффективным катализатором окислительной полимеризации/сополимеризации анилина и 3-аминобензойной кислоты на матрице лигносульфоната для получения устойчивых водорастворимых ком-

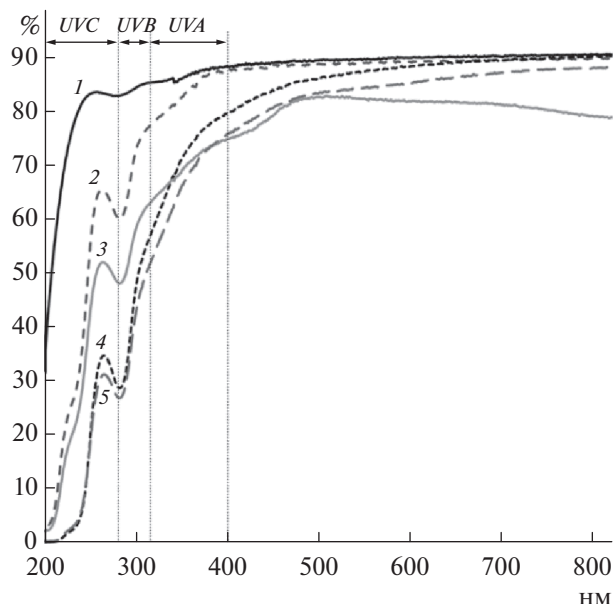


Рис. 5. Спектры пропускания УФ-видимого света пленок ПВС (1), ЛС/ПВС (2), ПАНИ–ЛС/ПВС (3), П(ЗАБК)–ЛС/ПВС (4) и П(АНИ–ЗАБК)/ПВС (5).

плексов полимер–лигносульфонат. Показано, что в результате ферментативной реакции образуются прочные интерполимерные комплексы, обладающие электрохимической активностью и хорошими УФ-протекторными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа не поддерживалась внешними источниками финансирования и грантами.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demuner I.F., Colodette J.L., Demuner A.J., Jardim C.M. // *BioRes.* 2019. V. 14. №3. P. 7543–7581. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.Demuner>
2. Xiao B., Sun X.F., Sun R. // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. V. 74. № 2. P. 307–319. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00163-X)
3. Yang L., Wang D., Zhou D., Zhang Y. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2016. V. 85. P. 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.005>
4. Zheng L., Lu G., Pei W., Yan W., Li Y., Zhang L., Huang C., Jiang Q. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021.

- V. 190. P. 291–300.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.168>
5. *Li F., Lv W., Huang D., Zeng C., Wang R.* // *Molecules* 2023. V. 28. № 10. Article number 4088.
<https://doi.org/10.3390/molecules28104088>
 6. *Morozova O., Vasil'eva I., Shumakovich G., Khlupova M., Chertkov V., Shestakova A., Yaropolov A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. V. 25. № 15. Article number 8277.
<https://doi.org/10.3390/ijms25158277>
 7. *Yang J., Ching Y.C., Chuah C.H.* // *Polymers* 2019. V. 11. № 11. Article 751.
<https://doi.org/10.3390/polym11050751>
 8. *Sethupathy S., Morales G.M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Sun J., Zhu D.* // *Bioresour. Technol.* 2022. V. 347. Article 126696.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>
 9. *Gujjala L.K.S., Kim J., Won W.* // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 363. Article 132585.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132585>
 10. *Souza R.E., Gomes F.J.B., Brito E.O., Lelis R.C.C., Batalha L.A.R., Santos F.A., Longue J. D.* // *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* 2020. V. 7. № 3. P. 100–105.
<https://doi.org/10.15406/jabb.2020.07.00222>
 11. *Li P.H., Wei Y.M., Wu C.W., Yang C., Jiang B., Wu W.J.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 30. P. 19485–19494.
<https://doi.org/10.1039/D2RA02200A>
 12. *Majeed H., Mohammed L.A., Hammoodi O.G., Sehgal S., Alheety M.A., Saxena K.K. et al.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2022. V. 2022. Article 9047554.
<https://doi.org/10.1155/2022/9047554>
 13. *Sharma N., Singh A., Kumar N., Lal M., Arya S.* // *J. Mater. Sci.* 2024. V. 59. № 15. P. 6206–6244.
<https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>
 14. *Shi N.L., Guo X.M., Jing H.M., Gong J., Sun C., Yang K.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2006. V. 22. № 3. P. 289–290.
<https://www.jmst.org/CN/Y2006/V22/I03/289>
 15. *Gizdavic-Nikolaidis M.R., Bennett J.R., Swift S., Eastal A.J., Ambrose M.* // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 12. P. 4204–4209.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.07.018>
 16. *Lashkenari M.S., Eisazadeh H.* // *Adv. Polym. Technol.* 2017. V. 33. № S1. Article 21466.
<https://doi.org/10.1002/adv.21466>
 17. *Boeva Z.A., Sergeyev V.G.* // *Polym. Sci. Ser. C* 2014. V. 56. № 1. P. 144–153.
<http://doi.org/10.1134/S1811238214010032>
 18. *Otrokhov G.V., Morozova O.V., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Khlupova M.E., Yaropolov A.I.* // *Biochemistry (Moscow)*. 2013. V. 78. P. 1539–1553.
<http://doi.org/10.1134/S0006297913130117>
 19. *Morozova O.V., Shumakovich G.P., Gorbacheva M.A., Shleev S.V., Yaropolov A.I.* // *Biochemistry (Moscow)*. 2007. V. 72. № 10. P. 1136–1150.
<http://doi.org/10.1134/S0006297907100112>
 20. *Roy S., Fortier J.M., Nagarajan R., Tripathy S., Kumar J., Samuelson L.A., Bruno F.F.* // *Biomacromolecules*. 2022. V. 3. № 5. P. 937–941.
<https://doi.org/10.1021/bm0255138>
 21. *Xu W., Chen Y., Kang J., Li B.* // *Polym. Bull.* 2019. V. 76. № 8. P. 4103–4116.
<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2586-5>
 22. *Gorshina E.S., Rusinova T.V., Biryukov V.V., Morozova O.V., Shleev S.V., Yaropolov A.I.* // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. V. 42. № 6. P. 558–563.
<https://doi.org/10.1134/S0003683806060056>
 23. *Salavagione H.J., Acevedo D.F., Miras M.C., Motheo A.J., Barbero C.A.* // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 22. P. 5587–5599.
<http://doi.org/10.1002/pola.20409>
 24. *Huang W.S., MacDiarmid A.G.* // *Polymer* 1993. V. 34. № 9. P. 1833–1845.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90424-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90424-9)
 25. *Liu W., Kumar J., Tripathy S., Senecal K.J., Samuelson L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 1. P. 71–78.
<https://doi.org/10.1021/ja982270b>
 26. *Rumbau V., Pomposo J.A., Alduncin J.A., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E.* // *Enz. Microb. Technol.* 2007. V. 40. № 5. P. 1412–1421.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.10.024>
 27. *Boeriu C.G., Bravo D., Gosselink R.J.A., van Dam J.E.G.* // *Ind. Crops. Prod.* 2004. V. 20. № 2. P. 205–218.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
 28. *Karimov O.K., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Karimov E.K.* // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 839. Article 022086.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/839/2/022086>
 29. *Shen Q., Zhang T., Zhu M.F.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008. V. 320. № 1–3. P. 57–60.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.012>
 30. *Kubo S., Kadla J.F.* // *Biomacromolecules* 2005. V. 6. № 5. P. 2815–2821.
<https://doi.org/10.1021/bm050288q>
 31. *Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y., Harada I., Nakajima T., Kawagoe T.* // *Macromolecules* 1988. V. 21. № 5. P. 1297–1305.
<https://doi.org/10.1021/ma00183a020>
 32. *Wei Y., Hariharan R., Patel S.A.* // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 3. P. 758–764.
<https://doi.org/10.1021/ma00205a011>
 33. *Trchová M., Šeděnková I., Tobolková E., Stejskal J.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 86. № 1. P. 179–185.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.011>
 34. *Sadeghifar H., Ragauskas A.* // *Polymers* 2020. V. 12. № 5. Article 1134.
<https://doi.org/10.3390/polym12051134>
 35. *Vasil'eva I., Morozova O., Shumakovich G., Yaropolov A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 49. Article 11409.
<https://doi.org/10.3390/ijms231911409>

Enzymatic Polymerization/Copolymerization of Aniline and 3-Aminobenzoic Acid on a Sodium Lignosulfonate Template

I. S. Vasil'eva^a, O. V. Morozova^a, M. E. Khlupova^a, and A. I. Yaropolov^{a,*}

^a*Bach Institute of Biochemistry, Research Centre of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: yaropolov@inbi.ras.ru*

Enzymatic polymerization/copolymerization of aniline (ANI) and 3-aminobenzoic acid (3ABA) was performed using natural polyelectrolyte sodium lignosulfonate (LS) as template. The fungal laccase *Trametes hirsuta* was used as a catalyst, and air oxygen served as an oxidant. Water-soluble complexes of homopolymers polyaniline (PANI) and poly(3-aminobenzoic acid) (P(3ABA)) and copolymer poly(aniline-co-3-aminobenzoic acid) (P(ANI-3ABA)) were prepared and characterized by UV-Vis and FTIR spectroscopy and cyclic voltammetry. The conductivity of the samples was determined. The P(ANI-3ABK)–LS copolymer and P(3ABK)–LS homopolymer complexes showed high efficiency as an active component of UV-blocking films.

Keywords: laccase, sodium lignosulfonate, polymerization, copolymerization, aniline, 3-aminobenzoic acid, UV-shielding