

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

На правах рукописи

Белесов Артём Владимирович

**ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНА С ИОННЫМИ
ЖИДКОСТЯМИ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ**

4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Косяков Дмитрий Сергеевич

Архангельск

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	2
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
Введение.....	6
1 Ионные жидкости как растворители лигноцеллюлозных материалов и их применение для фракционирования растительного сырья (Обзор литературы).....	11
1.1 Лигноцеллюлозное растительное сырье и перспективные экологически безопасные технологии его химической переработки	11
1.1.1 Общие сведения о лигноцеллюлозной биомассе	12
1.1.2 Структура и физико-химические свойства природного лигнина.....	13
1.1.3 Способы делигнификации и фракционирования растительного сырья ...	18
1.1.4 Ионные жидкости как перспективные «зеленые» растворители лигноцеллюлозных материалов.....	20
1.2 Классификация и физико-химические свойства ионных жидкостей.....	21
1.2.1 Классификация ионных жидкостей и их важнейшие свойства как растворителей растительных биополимеров	22
1.2.2 Влияние катиона и аниона на свойства и растворяющую способность ионных жидкостей	24
1.2.3 Термическая стабильность ионных жидкостей	27
1.3 Фракционирование лигноцеллюлозного сырья в среде ионных жидкостей...28	
1.3.1 Способы фракционирования лигноцеллюлозного сырья в среде ионных жидкостей и получаемые продукты.....	29
1.3.2 Взаимодействие ионных жидкостей с растительными биополимерами ..	30
1.3.3 Ионножидкостные лигнины и их свойства	32
2 Экспериментальная часть	35
2.1 Объекты исследования.....	35
2.2 Реактивы и материалы	36
2.3 Получение препаратов ионножидкостных лигнинов	36
2.4 Характеристика препаратов ионножидкостных лигнинов.....	37

2.4.1 Молекулярно-массовое распределение и элементный состав.....	37
2.4.2 Характеристика структурных особенностей лигнина методом спектроскопии ЯМР.....	37
2.4.3 Масс-спектрометрический анализ препаратов лигнина	38
2.4.4 Анализ азотсодержащих соединений методом ВЭЖХ-МСВР.....	38
2.4.5 Анализ азотсодержащих соединений методом МАЛДИ МС	39
2.5 Характеристика продуктов взаимодействия модельных соединений лигнина с ионными жидкостями	40
2.6 Изучение термостабильности и состава продуктов термической деструкции ионных жидкостей	40
2.6.1 Анализ легколетучих продуктов деструкции ионной жидкости методом ГХ-МС.....	40
2.6.2 Анализ менее летучих продуктов деструкции методом ВЭЖХ-МСВР ...	41
2.6.3 Синхронный термический анализ (СТА).....	42
3 Характеристика физико-химических свойств ионножидкостных лигнинов.	43
3.1 Структурные особенности лигнинов, выделенных с применением ионных жидкостей.....	43
3.1.1 Молекулярно-массовое распределение	43
3.1.2 Функциональный состав	45
3.1.3 Элементный состав	46
3.1.4 Спектры 2D ЯМР выделенных фракций лигнина.....	47
3.1.5 Масс-спектры образцов ИЖЛ.....	50
3.2 Модификация лигнина в среде ионной жидкости	54
3.2.1 Деполимеризация и конденсация лигнина в среде ИЖ	54
3.2.2 Влияние термической обработки в среде ИЖ на элементный состав лигнина.....	58
3.2.3 Изменение функционального состава и содержания межструктурных связей	61
3.2.4 Оценка степени модификации лигнина в среде ИЖ	63

3.2.5 Поиск азотсодержащих олигомеров лигнина методом масс-спектрометрии высокого разрешения	71
3.2.6 Характеристика азотсодержащих олигомеров лигнина методом МАЛДИ МС	77
4 Изучение механизма взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на примере модельных соединений.....	86
4.1 Взаимодействие с альдегидными и гидроксильными группами	86
4.2 Взаимодействие с кето-группами	93
4.3 Взаимодействие с двойной С=С связью	98
4.4 Реакционная способность функциональных групп лигнина по отношению к катиону $bmim$	101
5 Изучение термостабильности алкилимидазолиевых ионных жидкостей и состава образующихся продуктов их термической деструкции	104
5.1 Летучие продукты термической деструкции ионных жидкостей	104
5.2 Нелетучие продукты термической деструкции ионных жидкостей	108
5.3 Термическая стабильность ионных жидкостей.....	115
ВЫВОДЫ	121
Список литературы	123

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИЖ – ионная жидкость;

[bmim]OAc – ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия

[bmim]Cl – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия

[bmim]MeSO₄ – метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия

ЛЦБ – лигноцеллюлозная биомасса;

ДЛЕ – диоксанлигнин ели;

ГХ – газовая хроматография;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

МСВР – масс-спектрометрия высокого разрешения;

МС/МСВР – тандемная масс-спектрометрия высокого разрешения;

ФИАД – фотоионизация при атмосферном давлении;

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбционная ионизация;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

HSQC – Гетероядерная одиночная квантовая когерентность;

HMBC – Гетероядерная многосвязная когерентность;

H – гидроксифенильные структуры;

G – гваяцильные структуры;

S – сиригильные структуры;

ММР – молекулярно-массовое распределение;

M_w – среднемассовая молекулярная масса, Да;

M_n – среднечисловая молекулярная масса, Да;

ДВЕ – эквивалент двойных связей и циклов;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ограниченное количество ископаемых углеводородов и загрязнение окружающей среды, связанное с использованием нефти, газа и угля, обуславливают необходимость постепенного перехода к экономике, основанной на вовлечении в хозяйственный оборот возобновляемых ресурсов. Если энергетическое сырье может быть частично замещено энергией ветра, воды и солнца, то производство химических веществ и материалов во все возрастающей степени будет зависеть от растительной биомассы [1], являющейся наиболее доступным возобновляемым ресурсом, лежащим в основе создания технологий биорефайнинга.

Использование биомассы для химической и биохимической переработки требует предварительного разрушения межкомпонентных связей между основными составляющими клеточной стенки растений [2] и последующего их разделения на углеводную и лигнинную фракции, а также попутного извлечения ценных минорных компонентов (вторичных метаболитов растений). Используемые в настоящее время технологии ориентированы преимущественно на получение целлюлозы путем удаления лигнинной составляющей (целлюлозно-бумажная промышленность с применением крафт-процесса) или гидролиз полисахаридов для получения сахаров с последующей их конверсией в биоэтанол. Данные процессы отличаются негативным воздействием на окружающую среду, применением “агрессивных” реактивов и попутным образованием сильно измененных технических лигнинов, которые мало пригодны для последующей химической переработки.

Создание экологически безопасных технологий с максимально полным использованием биомассы, минимальным потреблением реагентов и отсутствием значительных выбросов и сбросов вредных веществ должно опираться на принципы «зеленой химии» и основываться на применении нелетучих и нетоксичных растворителей лигноцеллюлозной биомассы, которые могут быть повторно использованы в технологический процесс. К ним относятся прежде всего ионные жидкости, представляющие собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли. Исключительно низкое давление паров, негорючесть, термостабильность позволяют рассматривать ионные жидкости в качестве растворителей для создания новых экологически безопасных химических технологий [3–6]. Являясь единственным классом растворителей, способным целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу растений [7], ионные жидкости делают возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его полного

растворения и последующего фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие.

Для растворения древесины наиболее часто применяются ионные жидкости на основе солей алкилзамещенных производных имидазола [8–12]. Среди них выделяются ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, который благодаря простоте синтеза производится в полупромышленных масштабах [8]. Для получения ионных жидкостей катион 1-бутил-3-метилимидазолия сочетают с различными анионами, прежде всего хлоридом [10], метилсульфатом [13], а также ацетатом [14]. Последний за счет высокой основности обеспечивает наилучшую растворимость лигноцеллюлозного материала и позволяет проводить его дальнейшее разделение на полисахаридную и лигнинную составляющую [14].

В то время как полисахариды могут быть успешно использованы для получения различных материалов и в качестве сырья для дальнейшей переработки, эффективные методы валоризации получаемого ионножидкостного лигнина до сих пор не разработаны. Это связано как со сложностью структуры самого биополимера и разнообразием входящих в нее ароматических звеньев и функциональных групп, так и с малой изученностью ИЖ-лигнинов, интерес к которым только начинает проявляться в последние годы.

Известно, что ИЖ по отношению к лигнину могут выступать не только в качестве высокоэффективных растворителей, но также реагентов, способных активно взаимодействовать с биополимером, вызывая его химическую трансформацию. Воздействие ИЖ на лигнин при повышенных температурах в первую очередь вызывает деградацию наиболее лабильных β -O-4 эфирных связей [14, 15], также возможны процессы конденсации, такие как образование α -5 и β -5 углерод-углеродных связей [16, 17]. Совместное действие этих факторов может приводить как к снижению, так и к увеличению молекулярной массы полученных препаратов ионно-жидких лигнинов при их экстракции из растительного сырья. Кроме того, фракции лигнина, полученные с использованием диалкилимидазолиевых ИЖ, содержат азот. Среднее количество азота варьируется в широком диапазоне (0,5–10 %) в зависимости от вида ИЖ и условий фракционирования [18]. Однако, имеющиеся в литературе сведения о структуре и свойствах выделяемых образцов ИЖ-лигнинов до сих пор являются весьма отрывочными, что обуславливает необходимость проведения исследований по изучению трансформации лигнина под действием ионных жидкостей и свойств выделяемых препаратов ИЖ-лигнина.

Цель работы. Целью настоящего исследования является изучение химических взаимодействий лигнина с ионными жидкостями на основе катионов 1-бутил-3-

метилимидазолия как основы для совершенствования новых методов переработки лигноцеллюлозной биомассы.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Изучить химический состав и молекулярно-массовые характеристики препаратов лигнина, полученных с использованием ионных жидкостей в различных условиях;
2. Изучить механизм взаимодействия различных структурных фрагментов макромолекул лигнина с катионом bmim^+ и идентифицировать образующиеся продукты на примере ряда мономерных модельных соединений с различным функциональным составом;
3. Разработать подходы к выявлению и характеристике азотсодержащих продуктов взаимодействия лигнина с ионными жидкостями в полученных препаратах;
4. Изучить термическую стабильность ионных жидкостей и идентифицировать образующиеся продукты термической деструкции, охарактеризовать их возможную роль в химических превращениях лигнина.

Научная новизна.

Впервые доказано ковалентное связывание различных функциональных групп лигнина с катионом bmim^+ в процессе выделения лигнина из растительного сырья путём полного растворения древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия.

Получены новые знания о механизме взаимодействия лигнина с катионом bmim^+ и структуре образующихся азотсодержащих продуктов.

Установлено влияние температуры и продолжительности обработки на ковалентное связывание лигнина и его модельных соединений с катионом bmim^+ и продуктами его термической деструкции.

Предложены новые подходы к поиску и идентификации азотсодержащих продуктов взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе методов масс-спектрометрии.

Практическая значимость.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития перспективных экологически безопасных технологий переработки возобновляемого растительного сырья с применением ионных жидкостей как «зеленых» растворителей, техники и методологии масс-спектрометрических методов исследования и анализа природных и технических лигнинов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Комплексная характеристика ионножидкостных лигнинов, выделенных с применением метилсульфата, хлорида и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия.

- Механизм взаимодействия функциональных групп лигнина с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия;
- Подход к выявлению и характеристике азотсодержащих олигомеров лигнина методами МАЛДИ МС и ВЭЖХ-МС/МСВР;
- Механизмы и пути термической деструкции алкилимидазолиевых ионных жидкостей в процессе растворения древесины;

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается использованием комплекса современных инструментальных методов анализа - масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения, а также надёжными средствами проведения эксперимента, интерпретацией результатов с использованием современного программного обеспечения, а также сравнением с другими методами анализа.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

Финансовая поддержка. Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант «Аспиранты» №20-33-90153), а также государственного задания Минобрнауки РФ № 0793-2020-0007.

Апробация работы. Результаты работы представлены на IV Международной научной конференции "Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов" (2018, Санкт-Петербург) VIII и IX Международных конференциях "Физикохимия растительных полимеров" (2019 и 2021, Архангельск), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2021, Санкт-Петербург), XI Международной конференции по химии для молодых ученых (2021, Санкт-Петербург), X съезде Общероссийской общественной организации «Всероссийское масс-спектрометрическое общество» и IX Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (2021, Москва), IV Съезде Аналитиков России (2022, Москва), VI Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (2022, Москва).

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах, а также 12 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав с описанием и обсуждением полученных результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 134 страницах

машинописного текста, содержит 51 рисунок и 33 таблицы, в списке цитируемой литературы 126 источников.

Вклад автора. Основной объём исследований по теме диссертации: проведение экспериментов, обработка, анализ и обобщение полученных результатов осуществлены лично автором. В исследованиях, выполненных в соавторстве, автор принимал непосредственное участие на всех стадиях работы.

1 ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК РАСТВОРИТЕЛИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Лигноцеллюлозное растительное сырьё и перспективные экологически безопасные технологии его химической переработки

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) представляет собой органическую составляющую растений. ЛЦБ преимущественно состоит из полисахаридов (целлюлоза и гемицеллюлозы), а также фенольных полимеров (лигнин), формирующих совместно основную часть клеточных стенок растений [19]. Являясь богатым и возобновляемым источником органических соединений, ЛЦБ считается перспективной альтернативой ископаемым ресурсам для получения биотоплива и сырья для химической промышленности [20]. Процессы переработки лигноцеллюлозной биомассы привлекает всё большее внимание учёных во всем мире. Основные усилия преимущественно направлены на разработку экологически безопасных технологий с минимизацией образующихся отходов [21].

Технологии по переработке ЛЦБ с целью получения множества биопродуктов, являются аналогом современных технологий, применяемых на нефтехимических заводах и известны как биорефайнинг. Технологии, основанные на концепции биорефайнинга, могут обеспечить производство широкого спектра продуктов, включая биотопливо (биоэтанол, биодизель и биометан), биоматериалы (волокна, целлюлоза для производства бумаги, композитные материалы, гидрогели на основе лигнина и т.д.) и множество других биохимических веществ в результате последующих процессов ферментации и переработки [22].

На данный момент для бирефайнинга используется ряд известных технологий переработки лигноцеллюлозной биомассы [23]. При этом преобразование лигноцеллюлозной биомассы в химические вещества и полимеры все еще остается не решенной до конца задачей. Основная причина заключается в присущих лигноцеллюлозной биомассе свойствах, которые делают ее устойчивой к физическим, химическим и биологическим воздействиям.

Устойчивость ЛЦБ к внешним воздействиям обуславливает направленность большинства методов переработки на её модификацию путём частичного разрушения кристаллической структуры целлюлозы и удаления фракций лигнина или гемицеллюлоз [24]. В условиях современных реалий необходимо, чтобы предлагаемые методы обладали нулевыми или близкими к нулевым выбросами, способствовали уменьшению углеродного

следа, и характеризовались низким потреблением энергии и воды. Поиском экологически безопасных методов переработки ЛЦБ занимается зеленая химия.

Зеленая химия – это область химии, направленная на разработку химических продуктов и процессов, которые снижают или исключают использование или образование опасных веществ [25]. Принципы зеленой химии подразумевают использование экологичных и устойчивых растворителей. Растворитель считается "зеленым", если он не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, не способствует образованию большого количества отходов, сбросов в окружающую среду, а также мало токсичен [26].

В качестве "зеленых" растворителей принято выделять ионные жидкости (ИЖ), глубокие эвтектические растворители (ГЭР), воду, сверхкритические жидкости и растворители, полученные из биомассы [27]. Эффективность применения данных растворителей для переработки ЛЦБ зависит от множества факторов, в том числе, от свойств самой биомассы, применяемой для переработки.

1.1.1 Общие сведения о лигноцеллюлозной биомассе

Лигноцеллюлозная биомасса, является наиболее распространенным биовозобновляемым материалом на Земле, производимым из атмосферного CO₂ и воды процессе фотосинтеза. ЛЦБ представляет собой сложную матрицу, состоящую в основном из полисахаридов и лигнина, которые формируют основную часть клеточных стенок древесных растений. ЛЦБ имеет сложную пространственную структуру, в которой целлюлоза “обернута” плотной структурой, образованной гемицеллюлозами и лигнином.

ЛЦБ разделяется на три вида: первичная, вторичная биомасса и энергетические культуры. Деревья, кустарники и травы относятся к классу первичной биомассы, в то время как сельскохозяйственные остатки, жнивье и багасса относятся к классу вторичной биомассы. Энергетические культуры представляют собой сырье, используемое для производства биотоплива второго поколения, поскольку они обладают высокой продуктивностью биомассы. Содержание компонентов ЛЦБ варьируется в зависимости от вида исследуемого сырья (Таблица 1).

Таблица 1 – Основные компоненты ЛЦБ разных видов [22, 28, 29]

Сырье	Целлюлоза, %	Гемицеллюлозы, %	Лигнин, %
Энергетические культуры	21–54	5–30	5–10
Травы	25–40	25–50	10–30
Хвойные породы	45–50	25–35	25–35
Лиственные породы	45–55	24–40	18–25

Целлюлоза и гемицеллюлозы составляют около 70% сухого веса лигноцеллюлозной биомассы и представляют собой сырье для всех наиболее перспективных производств на биооснове. Целлюлоза, помимо производства бумаги, находит широкое применение в производстве пластмасс, плёнок, лаков, биоэтанола, бездымного пороха и гидролизного спирта [30]. Гемицеллюлозы находят применение при производстве ксилозы, ксилита, фурфурола и его производных, этанола и кормовых дрожжей [31].

Лигнин - еще один важный компонент лигноцеллюлозной биомассы, составляющий около 25 % ее веса и являющийся самым важным природным ресурсом ароматических веществ, а также твердым биотопливом. Лигнин находит ограниченное применение при производстве карбамидоформальдегидных, фенолформальдегидных, фурановых и эпоксидных смол, полиуретанов, а также в виде добавок в различных производствах [32].

Первоначальная задача переработки ЛЦБ заключается в разработке эффективных, экономически выгодных методов модификации ЛЦБ или выделения основных её компонентов (лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы) и преобразования фракционированной ЛЦБ в низкомолекулярные субстраты, которые могут быть непосредственно использованы для химического производства [33].

В то время как полисахариды могут быть успешно использованы для получения различных материалов и в качестве сырья для дальнейшей переработки, эффективные методы валоризации лигнина до сих пор разработаны в малой степени. В основном это связано со сложностью структуры самого биополимера и разнообразием входящих в нее ароматических звеньев и функциональных групп.

1.1.2 Структура и физико-химические свойства природного лигнина

Лигнин представляет собой устойчивую к действию кислот ароматическую часть древесины, состоящую в основном из фенилпропановых структурных единиц, химически связанных алкил-алкильными, алкил-арильными и арил-арильными связями. Биосинтез лигнина протекает через полимеризацию трех фенилпропаноидных мономеров (монолигнолов) [34]: кониферилового, синапового, *p*-кумарового спиртов, (Рисунок 1). Данные соединения являются предшественниками соответственно гваяцильных (G), *p*-гидрокифенильных (H) и сирингильных (S) структурных звеньев лигнина, соединенных между собой различными типами связей. Биосинтез приводит к образованию G единиц из кониферилового спирта в хвойной древесине, G и S единиц из кониферилового и синапового спиртов в лиственных породах и G, S, и H единиц из кониферилового, синапового и *p*-кумарового спиртов в травянистых растениях [35].

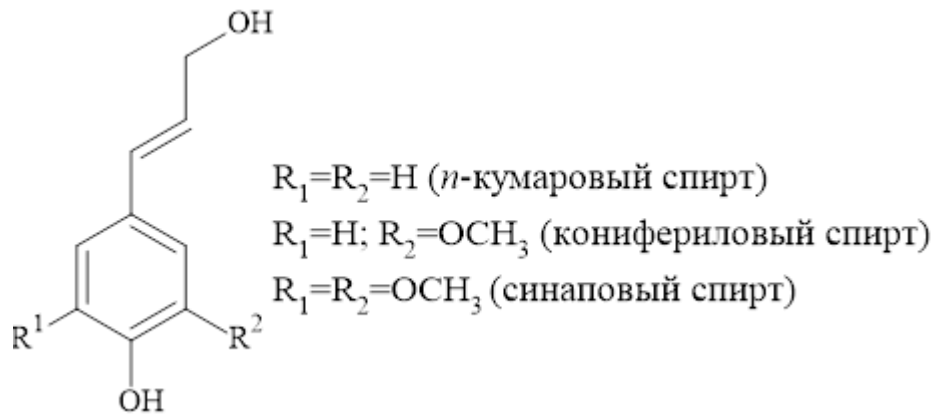


Рисунок 1 – Структура монолигнолов-предшественников лигнина

На итоговую химическую структуру лигнина оказывает влияние множество факторов, среди которых выделяют экологические и морфологические. Значительное влияние также оказывает применяемый метод выделения лигнина. Данная особенность приводит к тому, что проблема определения химической структуры лигнина является одной из самых сложных в области химии природных полимеров. Наименее изменённым, т.е. близким по своим свойствам к природному лигнину, является лигнин механического размола, что обусловлено относительной “мягкостью” применяемого метода выделения. Отсутствие высоких температур и различных добавок, способствующих разрушению внутри- и межмолекулярных связей приводит к тому, что лигнин механического размола представляет лишь часть лигнина, содержащегося в ЛЦБ. На рисунке 2 представлена структурная формула фрагмента макромолекулы лигнина.

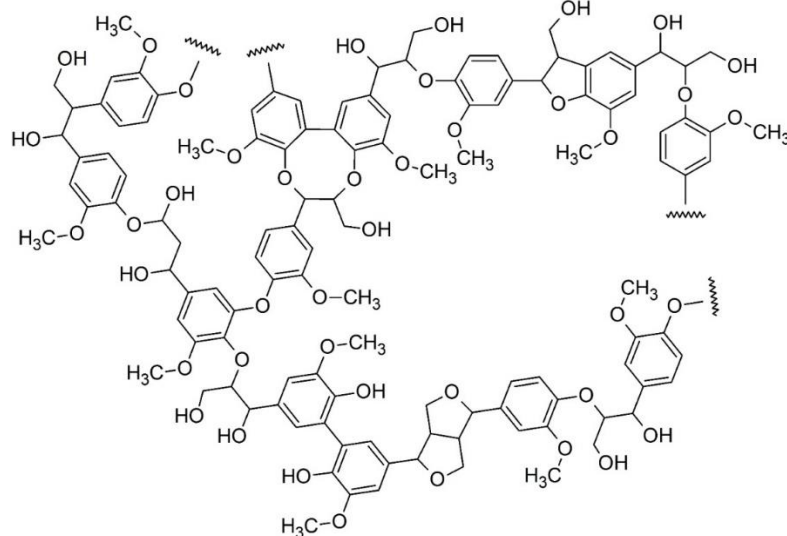


Рисунок 2 – Фрагмент макромолекулы лигнина [36].

Применение различных реагентов, а также повышенных температур обработки будет существенно сказываться на свойствах выделяемых препаратов лигнина, в первую

очередь за счёт влияния реакций деполимеризации и конденсации его олигомеров. Данные особенности приводят к тому, что определение химической структуры осложняется наличием, а также возможностью разрушения и образования различных типов связей в макромолекуле лигнина. Межструктурные связи между мономерными структурными фрагментами макромолекулы лигнина в основном представлены простыми эфирными и углерод-углеродными связями [37]. Различное сочетание данных связей приводит к образованию ряда димерных структур, характерных для большинства образцов лигнина [38] (Рис. 3)

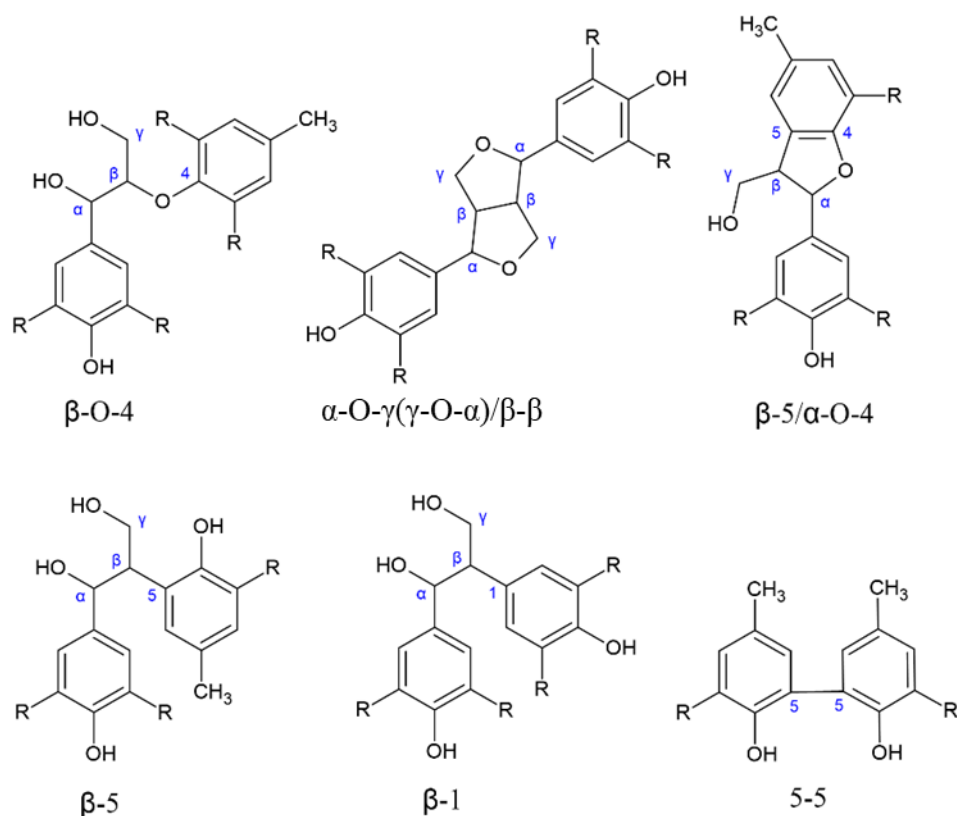


Рисунок 3 – Основные димерные структуры лигнина

Содержание структур типа β -O-4 (β -ариловый эфир) значительно и доходит до 65 на 100 ФПЕ [39]. Данные связи проявляют наименьшую стабильность по отношению к большинству применяемых для выделения лигнина методов. Комбинация связей α -O- γ (γ -O- α)/ β - β в основном представлена пинорезином (Рис. 2). Содержание этой структуры в лигнине хвойных пород очень мало (2 на 100 ФПЕ), в то время как в лигнине лиственных пород оно обычно больше (8 на 100 ФПЕ) [40]. Группа из связей α -O-4/ β -5 в основном формирует структуры фенилкумарана. Содержание фенилкумарана в лигнине хвойных пород составляет около 12, а лиственных пород - 6 на 100 ФПЕ [41]. Указанные выше структуры являются преобладающими в большинстве препаратов лигнина. Изменение

содержания данных структур в процессе выделения фракций лигнина сопровождается переменами в его функциональном составе.

Содержание функциональных групп в лигнине значительно варьируется в зависимости от применяемого сырья и метода выделения [42]. Так, содержание фенольных и алифатических гидроксильных, а также карбонильных групп в лигнине хвойных пород выше, а содержание метоксильных групп ниже, чем в лигнине лиственных пород [43]. Различие в содержании функциональных групп будет оказывать значительное влияние на свойства и возможность последующей валоризации получаемого лигнина.

Большее содержание метоксильных групп будет способствовать повышению растворимости лигнина, а значительное количество гидроксильных групп играет важную роль в дальнейшей валоризации лигнина путем его модификации [44]. Роста содержания данных групп можно добиться путём деполимеризации выделенного лигнина. Однако, применение различных реактивов и достаточно “жёстких” условий может приводить к росту содержания карбонильных групп в выделенных лигнинах. Карбоксильные группы не обнаруживаются в нативном лигнине, но образуются в результате его окисления. Также, особенностью лигнина является наличие сопряженных и несопряженных с ароматическим ядром карбонильных групп [45]. Сопряжённая карбонильная группа проявляет высокую реакционную способность и оказывает влияние на скорость реакции деградации или деполимеризации лигнина, а также вызывает пожелтение целлюлозных продуктов после нагрева или ультрафиолетового облучения [46].

Особенности структуры оказывают значительное влияние на элементный состав выделяемого лигнина. Природный лигнин состоит из трех элементов: углерода, водорода и кислорода, причем содержание углерода в нем намного выше, чем в углеводах (Таблица 2).

Таблица 2 – Элементный состав компонентов ЛЦБ [47]

Образец	С, %	Н, %	О, %
Лигнин хвойных пород древесины	51	6	43
Лигнин лиственных пород древесины	48	6	45
Целлюлоза	44	6	49

Содержание углерода в лигнине древесины хвойных и лиственных пород составляет 60–65 % и 56–60 %, соответственно, а содержание углерода в целлюлозе составляет всего 44% [47]. Большее содержание метоксильных групп в лигнине лиственных пород обуславливает большее содержание кислорода по сравнению с лигнином хвойных пород.

Лигнин, выделенный из древесной ЛЦБ, не содержит азота, но препараты лигнина трав содержит до 1 % данного элемента, вероятно, за счёт наличия примесей [48].

Функциональный и элементный состав, а также содержание межструктурных связей будет оказывать влияние на физико-химические свойства выделяемых препаратов лигнина. Среди основных физических и химических свойств лигнина выделяют молекулярную массу, индекс полидисперсности, растворимость и температуру стеклования.

Молекулярная масса [49] является одним из наиболее распространенных параметров, используемых для характеристики лигнина. Это ключевое свойство для описания нативных лигнинов, но даже в настоящее время все еще остается предметом дискуссий из-за разнообразия исследуемых образцов и сложности пробоподготовки. Несмотря на все эти трудности, исследователи сходятся во мнении, что среднемассовая молекулярная масса (M_w) выделенного лигнина находится в диапазоне от 10^3 до 10^5 Да в зависимости от вида растения и методов выделения и измерения. Для лигнина, выделенного из хвойных пород значения M_w больше, а для лиственных пород - меньше.

Степень полидисперсности представляет собой параметр, используемый для описания молекулярно-массового распределения полимеров, выражаемого как отношение средневесовой молекулярной массы и среднечисловой молекулярной массы [50]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лигнины и их производные демонстрируют полидисперсность в пределах от 2 до 11 в зависимости от происхождения лигнина [51].

Как и любой другой полимер, лигнин может быть охарактеризован параметрами температуры стеклования. Температура стеклования является параметром, используемым для аморфных или полукристаллических полимеров, когда они переходят из стеклообразного состояния в вязкое и резинообразное. Значения температуры стеклования для лигнинов находится в диапазоне от 200 °C до 500 °C [52].

С первых исследований лигнина было показано, что растворимость является ключевым аспектом при работе с данным биополимером [53]. Нативные лигнины, полученные непосредственно из биомассы, нерастворимы в воде и в большинстве обычных органических растворителей. Для солюбилизации лигнина прежде всего необходимо провести разрушение связей между лигнином и углеводами. В 1956 году Бьёркман разработал метод для еловой древесины, который растворяет более 50 % остатков лигнина смесью вода-диоксан при условии тщательного измельчения [54]. Большинство других применяемых методов выделения предполагают частичную деградацию макромолекул нативного лигнина на более низкомолекулярные фрагменты.

1.1.3 Способы делигнификации и фракционирования растительного сырья

Существует несколько способов делигнификации и фракционирования ЛЦБ. Выделяют физические (измельчение, дробление, размол и экструзия), химические, основанные на использовании химических веществ для разрушения биомассы, и физико-химические методы, сочетающие в себе преимущества физического разрушения и химической обработки [55]. При этом большинство применяемых методов направлено на модификацию ЛЦБ путём удаления лигнина или гемицеллюлоз с целью дальнейшей переработки целлюлозы. Наибольшее применение в данный момент находят химические и физико-химические методы обработки ЛЦБ. Среди классических химических методов обработки ЛЦБ выделяют методы, связанные с обработкой щелочами, кислотами и органическими растворителями.

Методы, связанные с обработкой щелочью, основаны на способности оснований эффективно солюбилизировать лигнин, а также незначительно солюбилизировать целлюлозу и гемицеллюлозу [56]. Данная особенность связана с разрушением эфирных связей между лигнином и полисахаридами. Применение щелочей способствует меньшей деградации полисахаридов по сравнению с обработкой кислотой. Предварительная обработка щелочью более эффективна для сельскохозяйственных отходов, чем для древесных материалов [57]. Промышленный варочный процесс, основанный на применении щелочей, называют натронной варкой. При данном процессе лигнин извлекается из ЛЦБ в присутствии 13–16 % гидроксида натрия. Чаще всего в промышленности используют модифицированную натронную варку с добавлением антрахинона.

Помимо натронного, в отдельную группу способов делигнификации выделяют сульфатный и сульфитный варочные процессы. Сульфатный варочный процесс основан на обработке ЛЦБ белым щелоком (раствор гидроксида и сульфида натрия) при 140–170 °С. Данный процесс приводит к значительной модификации природного лигнина. В ходе сульфатного варочного процесса протекают реакции разрушения простых эфирных связей, образования углерод-углеродных связей, хинонных и катехиновых структур, а также образование тиольных -SH групп. В случае сульфитного варочного процесса, осуществляемого с применением варочных растворов, содержащих ионы HSO_3^- и SO_3^{2-} , происходит образование натриевых и кальциевых солей лигносульфоновых кислот в качестве побочных продуктов. Особенности сульфитного варочного процесса обуславливают наличие большего количества примесей, большую молекулярную массу и высокое содержание серы по сравнению с крафт-лигнином.

В случае методов, основанных на применении кислот, основной целью является солюбилизация гемицеллюлозной части ЛЦБ [58]. Обработка может проводиться либо при низкой концентрации кислоты и высокой температуре, либо при высокой концентрации кислоты и низкой температуре. Основным недостатком этого метода является образование ингибиторов, препятствующих дальнейшей переработке полисахаридов [59]. Обработку ЛЦБ разбавленным раствором минеральных кислот при повышенных температурах (0,5–1 %-ный раствор H_2SO_4 , 180–185 °С) применяют на гидролизных производствах биоэтанола.

Как в случае применения щелочей, так и в случае кислот помимо реакций разрушения межструктурных, преимущественно простых эфирных, связей, возможно протекание реакций конденсации выделяемых образцов лигнина. Возможность протекания данных реакций обуславливает необходимость применения различных добавок, предотвращающих образование углерод-углеродных связей. Образующиеся углерод-углеродные связи снижают растворимость фракций лигнина и повышают их устойчивость к различным воздействиям. Таким образом, конденсация с образованием углерод-углеродных связей является нежелательным процессом и препятствует валоризации выделяемого лигнина.

Менее изменённые препараты лигнина можно получить с использованием методов, основанных на экстракции лигнина органическими растворителями [60]. Данные органосольвентные препараты лигнина находят применение при изучении структур в связи с “мягкими” условиями выделения и малой изменённостью макромолекулы. Для данного типа методов не характерно полное извлечение лигнина. Наиболее приближенным по свойствам к протолигнину считают лигнин механического размола (лигнина Бьеркамана), получаемый экстракцией нейтральными органическими растворителями из тонкоразмолотой древесины [61]. Распространённым является метод выделения лигнина, основанный на его экстракции раствором соляной кислоты в водном диоксане (90 %) в соответствии с методом Пеппера [62]. Выделяемый данным методом лигнин также характеризуется малой изменённостью и его принято называть диоксанлигнином.

Для осуществления указанных выше методов фракционирования ЛЦБ часто требуются применение “агрессивных” растворителей и достаточно жёстких условий. Используемые методы не соответствуют принципам “зелёной” химии из-за ограниченной способности применяемых растворителей к восстановлению и повторному использованию. Данные особенности обуславливают необходимость создания и применения новых технологий фракционирования ЛЦБ с применением “зеленых” растворителей.

Среди “зеленых” растворителей, применяемых для обработки ЛЦБ, находят широкое применение глубокие эвтектические растворители [58]. ГЭР представляет собой

однородную смесь двух твердых химических веществ для которой температура плавления конечной смеси ниже, чем у отдельных соединений. ГЭР является новым типом системы растворителей с низкой летучестью, токсичностью и стоимостью. Известно, что с применением ГЭР можно проводить экстракцию лигнина из ЛЦБ [63]. Растворение лигнина в ГЭР достигается за счёт разрушения эфирных связей в макромолекуле лигнина и между лигнином и гемицеллюлозами. Таким образом ГЭР могут служить перспективным альтернативным растворителем для фракционирования ЛЦБ.

Все указанные выше методы направлены на удаление лигнина из ЛЦБ с целью получения полисахарида для дальнейшего гидролиза, что ограничивает возможности создания новых технологий биорефайнинга. Являясь единственным классом растворителей способным целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу растений [7], ионные жидкости делают возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие [64]. В связи с этим ионные жидкости, представляющие собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли привлекают все большее внимание исследователей.

1.1.4 Ионные жидкости как перспективные «зеленые» растворители лигноцеллюлозных материалов

Применение традиционных растворителей для обработки ЛЦБ считается небезопасным с экологической точки зрения [65, 66]. Кроме того, выделение растворенных гемицеллюлоз и лигнина из полученных растворов является относительно сложной задачей. При этом, выделенные препараты лигнина могут быть сильно модифицированы во время варки, что ограничивает их потенциал в некоторых областях применения [67]. Ионные жидкости предлагают решение данных проблем и предоставляют множество возможностей для фракционирования ЛЦБ, в зависимости от поставленных целей. Принято считать, что процедура фракционирования ЛЦБ с применением ИЖ относительно проста, а выделенные фракции подвергаются незначительной модификации [68].

Ионные жидкости представляют собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли. Они обладают уникальными свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термическая и химическая стабильность, невоспламеняемость и возможность «настройки» свойств за счёт изменения катиона и аниона [69]. Низкая летучесть ионных жидкостей, которое является результатом сильных взаимодействий между составляющими их ионами, позволило считать их экологически чистыми растворителями, поскольку они не выделяют потенциально опасных органических

соединений при использовании, обработке и транспортировке [70]. Они также обладают высокой растворяющей способностью и селективностью благодаря варьированию катиона и аниона, из которых они состоят [71]. Поэтому они являются отличной заменой летучим органическим растворителям в химических процессах.

Применение ионных жидкостей позволяет полностью растворять ЛЦБ и разделять ее на отдельные компоненты, не оказывая значительного влияния на кристаллическую структуру целлюлозы [72]. Далее фракции биополимеров находят различное применение. Например, целлюлоза и гемицеллюлозы могут использоваться в качестве сырья для последующего гидролиза или пиролиза, а также для производства синтетических древесных композитов, а лигнин находит применение для производства клея и фенольных соединений.

С применением ИЖ также возможно избирательное выделение компонентов ЛЦБ. Так смесь ионных жидкостей с водой и некоторыми органическими растворителями оказалась эффективной для экстракции гемицеллюлоз [73]. Известно, что ионные жидкости, подкисленные до рН 4–5, способны избирательно растворять гемицеллюлозы, а дальнейшее снижение рН до 2–3 делает возможным растворение целлюлозы [74]. Различные исследования показали, что на растворение гемицеллюлоз и целлюлозы в основном влияет анион, а на растворение лигнина - как катион, так и анион [75].

Таким образом, варьирование применяемого катиона и аниона, а также условий обработки позволяет проводить тонкую “настройку” растворяющей способности ионных жидкостей по отношению к компонентам ЛЦБ, подстраивая их под потребности химической промышленности. При этом различие в комбинации катионов и анионов будет влиять на физико-химические свойства применяемых ионных жидкостей.

1.2 Классификация и физико-химические свойства ионных жидкостей

Как было показано ранее в пункте 1.1.4, необычные физико-химические свойства, высокая сольватирующая способность по отношению различным классам соединений, а также возможность эффективной регенерации позволяют рассматривать ИЖ в качестве перспективных сред для осуществления различных химических реакций и растворителей для создания новых экологически безопасных химических технологий.

На возможность применения ИЖ в процессах биорефайнинга значительное влияние оказывают физико-химические свойства ионных жидкостей. Среди физических свойств выделяют температуру плавления и термической деструкции, плотность и вязкость, которые будут влиять на скорость разделения фаз, массоперенос, требования к мощности при перемешивании и перекачке в промышленных процессах [76]. Среди химических

свойств наиболее важными характеристиками являются параметры кислотности, основности и полярности по Камлету-Тафту [77].

Наибольшее применение находят ионные жидкости с температурой плавления, близкой к комнатной. Вязкость данных ионных жидкостей варьируется в широком диапазоне от 10 до 500 сПз. Снижение вязкости ионных жидкостей наблюдается при их нагреве. Повышение температуры в меньшей мере способствует снижению высокой плотности ионных жидкостей (более $0,9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) [76]. Возможность снижения вязкости за счёт повышения температуры ограничена температурой термической деструкции ионной жидкости, которая, как принято считать, находится в диапазоне выше 150°C для большинства применяемых ионных жидкостей [78]. Снижения вязкости и плотности ионных жидкостей также можно добиться за счёт добавления соразтворителей. Известно, что добавление ДМСО способствует снижению данных параметров оказывая незначительное влияние на параметры Камлета-Тафта [79]. Высокие параметры кислотности и основности обуславливают высокую растворяющую способность ряда ионных жидкостей по отношению к компонентам ЛЦБ [80, 81].

На основе комбинаций катионов и анионов и их уникальных биологических, физических, химических и термических свойств ионные жидкости классифицируются на несколько категорий: специфичные ионные жидкости, хиральные ионные жидкости, ионные жидкости переменной полярности, биоразлагаемые ионные жидкости, полимерные ионные жидкости, нейтральные ионные жидкости, протонные и апротонные ионные жидкости, основные и кислотные ионные жидкости.

1.2.1 Классификация ионных жидкостей и их важнейшие свойства как растворителей растительных биополимеров

Среди применяемых ИЖ кислотные ионные жидкости находят наиболее широкое применение в области переработки ЛЦБ. Среди них выделяют кислотные ионные жидкости с кислотами Льюиса и Бренстеда [82] (Рис. 4).

Как кислоты Льюиса отличаются своими электрон-дефицитными свойствами, так и ИЖ с кислотами Льюиса классифицируются по их электроноакцепторной способности, которая может быть обусловлена либо катионом, либо анионом. Как правило, такие ИЖ получают путем реакции какого-либо нейтрального катиона с любым галогенидом металлов в безводных условиях. Наиболее широко используемые для этой цели кислоты Льюиса представляют собой галогениды алюминия. Кроме того, некоторые другие металлы, такие как олово, цинк, молибден, сурьма, вольфрам также используются для включения в качестве электрон-дефицитных анионов.

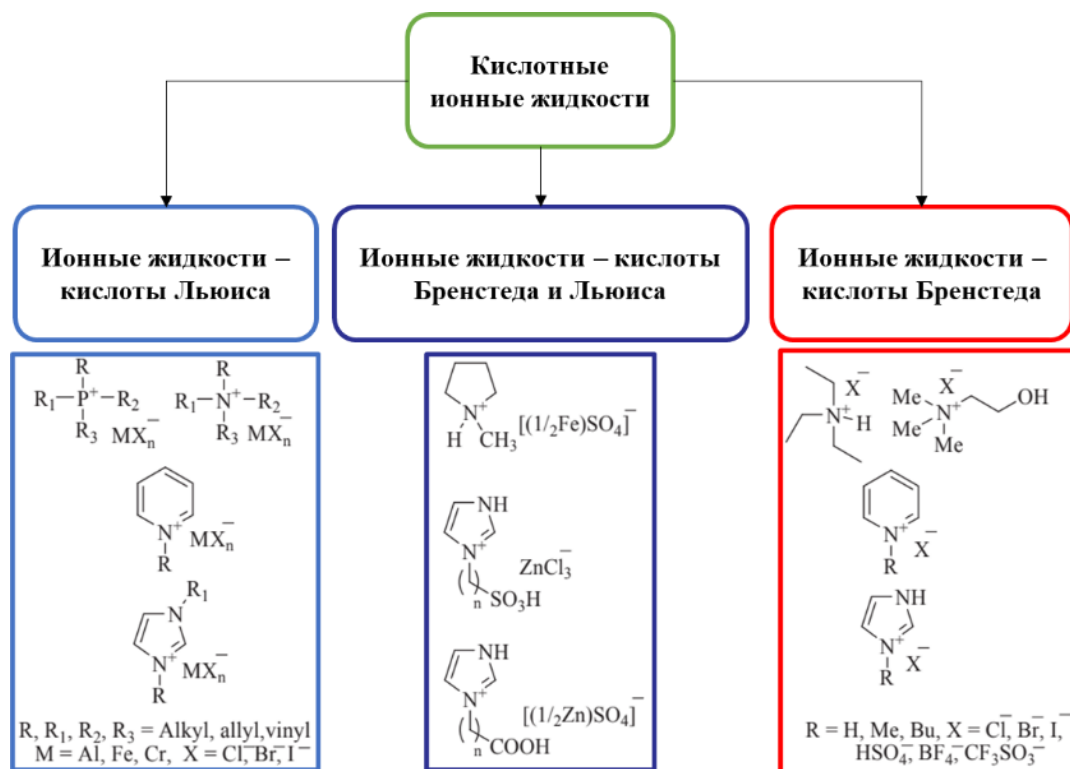


Рисунок 4 – Пример классификации кислотных ионных жидкостей

Кислотные ионные жидкости Бренстеда являются донорами протонов в соответствии с кислотно-основной концепцией Лоури- Бренстеда. Эта способность к донорству протонов объясняется тем, что их анионы имеют кислотные протоны или другие кислотные функциональные группы, а также атомы азота или кислорода. Наиболее важный подкласс ИЖ с кислотами Бренстеда включает в себя протонные ионные жидкости. В случае данных ИЖ кислотные протоны расположены на атомах азота или кислорода. Данные ионные жидкости известны как высокоэффективные растворители для переработки ЛЦБ [83].

Широкое применение для последующей валоризации выделяемых компонентов ЛЦБ нашли основные ионные жидкости [84]. Основные ионные жидкости, используемые в некоторых катализируемых основаниями процессах, предлагают новые возможности для разработки экологически чистых основных катализаторов благодаря сочетанию преимуществ неорганических оснований, легкость разделения, высокую каталитическую эффективность и возможность повторного использования. Основные ионные жидкости продемонстрировали большой потенциал для замены традиционных основных катализаторов за счёт своей нелетучести и малой коррозионной активности [85].

Эффективность ионной жидкости для растворения лигноцеллюлозной биомассы зависит от способности ее аниона принимать и отдавать протон [84]. На основность ионной

жидкости, в свою очередь, влияет полярность связи и разница в электроотрицательности между связанными атомами. Кислотность применяемых ионных жидкостей также играет важную роль в переработке лигноцеллюлозной биомассы, поскольку ИЖ с более высокой кислотностью лучше растворяют лигнин, что приводит к получению значительного количества восстанавливающих сахаров из материала, богатого целлюлозой [85]. Параметры кислотности, основности и полярности по Камлету-Тафту для ряда ионных жидкостей представлены в таблице 3 [84, 85].

Таблица 3 – Кислотность (α), основность (β) и полярность (π^*) ряда ИЖ [84, 85]

Ионная жидкость	α	β	π^*
Ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия	0,43	1,05	1,04
Гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия	0,76	0,20	0,99
Формиат 1-этил-3-метилимидазолия	0,49	1,00	1,03
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия	0,44	0,84	1,14
Метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия	0,55	0,67	1,00
Гексилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия	0,65	0,71	0,98

Для растворения целлюлозы и лигнина требуются различные уровни основности. Фактически, органические фосфат, формиат и ацетат анионы и неорганические хлорид анионы которые имеют более высокие значения основности, растворяют большее количество целлюлозы, чем лигнина. Таким образом, ацетаты и хлориды диалкилимидазолия чаще всего применяют для полного растворения ЛЦБ, а алкилсульфаты диалкилимидазолия для селективного выделения лигнина.

В случае ионных жидкостей на основе алкилсульфатных анионов, обладающих более высокой кислотностью по сравнению хлоридами и ацетатами, наблюдается более полное удаление лигнина в присутствии воды. Применение данных ионных жидкостей возможно для селективного удаления лигнина из ЛЦБ. Таким образом, варьирование применяемых для синтеза ионных жидкостей компонентов будет оказывать значительное влияние на кислотность, основность и полярность, и, как следствие, на растворяющую способность по отношению к компонентам ЛЦБ.

1.2.2 Влияние катиона и аниона на свойства и растворяющую способность ионных жидкостей

Данные по кислотности и основности, указанные в пункте 1.2.1, свидетельствуют, что для растворения лигноцеллюлозных материалов наиболее перспективно применение ИЖ на основе солей алкилзамещенных производных имидазола (Рис. 5).

Для растворения ЛЦБ наиболее часто используются четыре дизамещенных катиона имидазолия: 1-этил-3-метилимидазолий (emim), 1-бутил-3-метилимидазолий (bmim), 1-

аллил-3-метилимидазолий (amim) и 1-бензил-3-метилимидазолий (bnmim) [86]. Основное различие заключается в заместителе в положении N1 на имидазолиевом кольце.

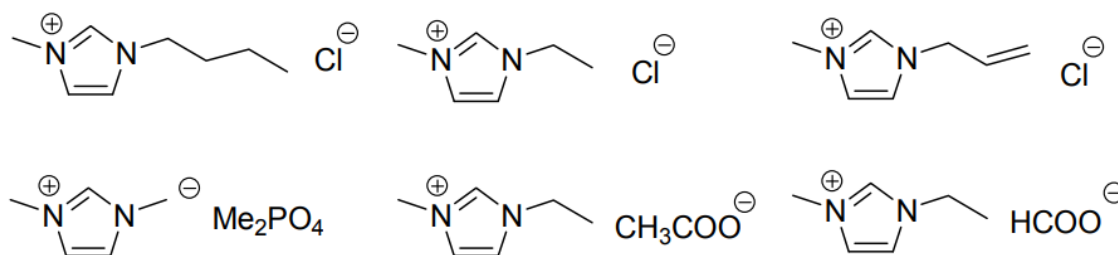


Рисунок 5 – Ионные жидкости, применяемые для переработки лигноцеллюлозной биомассы.

Исследования показали, что ионные жидкости на основе emim и bmim являются лучшими растворителями для целлюлозы, чем ионные жидкости amim и bnmim, благодаря гидрофобности, которую придают имидазолиевому кольцу аллильная и бензильная группы. С другой стороны, amim и bnmim являются лучшими растворителями лигнина благодаря π - π взаимодействию аллильной группы и бензильной группы с фенольными кольцами лигнина [87]. Растворимость лигнина в зависимости от применяемого катиона и температуры представлена в таблице 4 [87, 88, 89].

Таблица 4 – Растворимость лигнина и ЛЦБ в ИЖ, в г·кг⁻¹.

Ионная жидкость	Растворимость лигнина	Растворимость ЛЦБ
MmimMeSO ₄	<500	<0,1
BmimCF ₃ SO ₃	<500	<0,1
EmimOAc	<300	<5
AmimCl	<300	<30
BmimCl	<100	<30
BnmimCl	<100	<10
BmimBF ₄	40	<0,1
BmimPF ₆	1	<0,1

Таким образом, bnmimCl может растворять в основном лигнин, но не целлюлозу, в то время как emimCl, bmimCl и amimCl могут растворять все компоненты древесины [88]. При этом amimCl является лучшим растворителем древесины, чем emimCl и bmimCl, поскольку он лучше взаимодействует как с лигнином, так и с целлюлозой, что обеспечивает доступность микроструктур древесины [89]. Аналогичная ситуация наблюдается для amimOAc, bmimOAc и emimOAc [90]. Также известно, что emimOAc может растворять больше целлюлозы, но немного меньше лигнина, чем bmimOAc из-за более высокой гидрофобности бутила по сравнению с этилом, что влияет на взаимодействие с лигнином [91]. То же самое относится к emimCl и bmimCl [92].

Химический состав аниона также оказывает сильное влияние на селективность и способность ионной жидкости к растворению компонентов ЛЦБ [93]. Например, растворимость лигнина и ЛЦБ в ряде ионных жидкостей представлена в таблице 5 [90–93].

Таблица 5 – Растворимость лигнина в различных ИЖ.

Ионная жидкость	Температура, °С	Растворимость лигнина, г·кг ⁻¹
MmimMeSO ₄	50	344
	25	74
HmimCF ₃ SO ₃	70	275
	50	<10
BmimMeSO ₄	50	312
	25	62
BmimCl	75	14
BmimBr	75	18
BmimPF ₆	70–120	0
BmimBF ₄	70–100	14
BmimPF ₆	70–120	0

Наибольшую эффективность при растворении ЛЦБ проявляют ионные жидкости с ацетат- и хлорид-анионами (OAc и Cl) [94]. Благодаря высокой основности данные анионы могут эффективно разрушать водородные связи и обеспечивать лучшее растворение древесины. В случае ацетат-иона высокая основность обуславливает его способность эффективно разрушать β-O-4 простые эфирные связи в лигнине [95]. Протекание реакции деполимеризации в результате разрушения простых эфирных связей также способствует растворению лигнина. Высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину также обладают ионные жидкости с алкилсульфатными анионами. При этом, их низкая растворяющая способность по отношению к полисахаридам препятствует эффективной сольбилизации ЛЦБ.

Важно отметить, что влияние катиона и аниона на взаимодействие ионных жидкостей с компонентами древесины также обусловлено их влиянием на вязкость ионной жидкости [97]. Ионные жидкости с более низкой вязкостью, как правило, обладают большей растворяющей способностью к древесине и целлюлозе [12]. Варьирование применяемого аниона также оказывает влияние на термостабильность ионных жидкостей и возможность специфических взаимодействий с компонентами ЛЦБ [78].

Так, ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия при температурах выше 150 °С термически разрушается, что затрудняет его рекуперацию [98]. Применение хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия также возможно при температурах до 150 °С [99], а метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия до 200 °С [100]. При этом хлорид-анион за счёт специфических взаимодействий способен эффективно разрушать обширную сеть водородных связей в

целлюлозе и растворять её, а метилсульфат-анион за счёт высокой основности является эффективным растворителем для лигнина, не проявляя высокой растворяющей способности по отношению к целлюлозе. Термостабильность ионных жидкостей необходимо учитывать при их подборе в процессе создания новых технологий переработки ЛЦБ.

1.2.3 Термическая стабильность ионных жидкостей

Данные, представленные в п. 1.2.2, свидетельствуют о том, что хлориды, метилсульфаты и ацетаты диалкилимидазолия широко используются для растворения или модификации ЛЦБ. Обработка лигноцеллюлозной биомассы с использованием данных ионных жидкостей проводится при длительном (до 12–24 ч.) нагревании и повышенных температурах 120–170 °С [101]. Принято считать, что ИЖ термостабильны в данном диапазоне температур, однако, для ряда ионных жидкостей началом термической деструкции служит именно нагрев до 120–150 °С. Разложение ионных жидкостей снижает эффективность обработки ЛЦБ и приводит к накоплению летучих, токсичных и коррозионных соединений в ионной жидкости и выделяемых компонентах ЛЦБ, что необходимо учитывать при их применении в промышленности. Однако, на данный момент, термостабильность ИЖ при 120–170 °С, состав образующихся соединений и возможность их накопления мало изучены.

Для хлорида, метилсульфата и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия область активного разложения, определенная методом термогравиметрического анализа (ТГА) в динамическом режиме, лежит в диапазоне температур выше 200 °С [94,95,96]. Однако термическое разложение ионных жидкостей начинается при более низких температурах, вызывая потерю веса образца при исследовании термостабильности методом ТГА в изотермическом режиме при 120–150 °С [100,102,103]. Преобладающей реакцией образования продуктов деструкции является взаимодействие аниона применяемой ионной жидкости и алкильными радикалами катиона диалкилимидазолия по механизму S_N2 [104]. На деградацию ионной жидкости также может влиять возможность образования имидазолиевого карбена [105].

На термостабильность ионных жидкостей может также влиять способность ионной жидкости образовывать карбен диалкилимидазолия, т.е. вступать в реакцию депротонирования. Среди применяемых анионов ацетат-анион (благодаря своей высокой способности устанавливать водородные связи) может выступать в качестве основания, обеспечивая непрерывное образование расходуемого карбена путем депротонирования имидазолиевого катиона [106]. Менее основные анионы, например хлорид и метилсульфат,

не способствуют образованию значительного количества карбена, что частично объясняет их большую термическую стабильность соответствующих ионных жидкостей. Так, например, основность аниона уменьшается в ряду ацетат, хлорид, метилсульфат [81], что соответствует увеличению термической стабильности.

Способность ионных жидкостей эффективно абсорбировать газообразные и летучие соединения [107] будет способствовать накоплению продуктов деградации при их использовании в технологическом процессе или предварительном нагреве. Некоторые образующиеся соединения, такие как амины, способны действовать в качестве оснований, способствуя образованию карбена диалкилимидазолия и снижая термическую стабильность ионных жидкостей при их применении. Данные особенности необходимо учитывать при создании новых технологий по переработке ЛЦБ с применением данных ионных жидкостей.

1.3 Фракционирование лигноцеллюлозного сырья в среде ионных жидкостей

Являясь единственным классом растворителей способным целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу растений, ИЖ делают возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие (Рис. 6) [108].

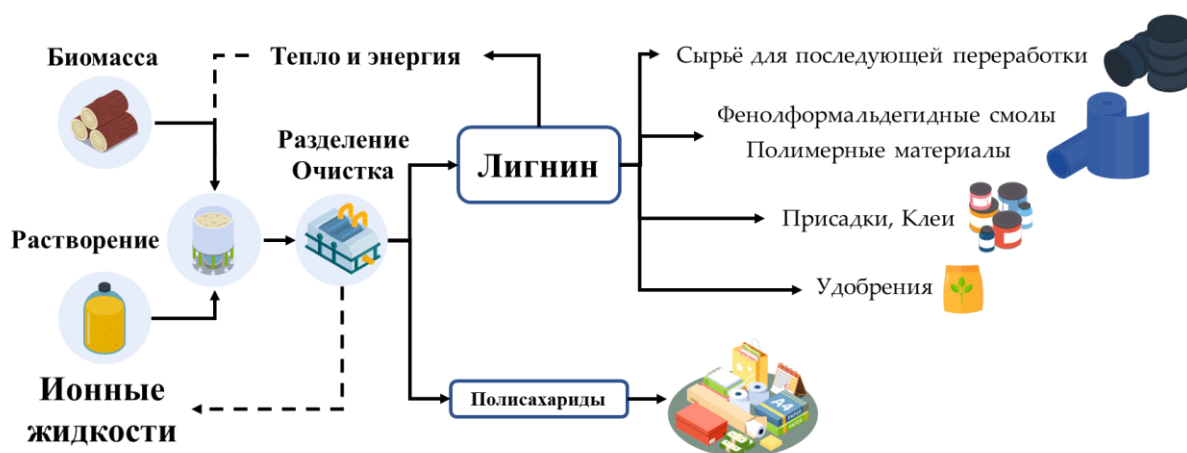


Рисунок 6 – Схема переработки ЛЦБ с применением ионных жидкостей.

В среде ИЖ или после разделения под действием различных реагентов может быть осуществлена последующая трансформация целлюлозы и гемицеллюлоз в моносахариды и фурановые соединения, а также деполимеризация лигнина с получением ценных низкомолекулярных ароматических соединений [109]. Также возможно проводить обработку ЛЦБ с целью выделения отдельных компонентов для модификации биомассы и облегчения последующей переработки.

Предварительная обработка лигноцеллюлозной биомассы включает в себя разрушение различных связей, включая лигнин-углеводные комплексы и ковалентные связи, чтобы позволить термическим, ферментативным, каталитическим или другим процессам работать эффективно для получения продуктов с добавленной стоимостью. Процесс предварительной обработки может быть полезен для преодоления высоких затрат при последующем применении лигноцеллюлозной биомассы в качестве сырья для производства химических веществ, топлива, материалов.

1.3.1 Способы фракционирования лигноцеллюлозного сырья в среде ионных жидкостей и получаемые продукты

При полном или частичном растворении ЛЦБ для разделения растворенной и нерастворенной фракций применяются различные стратегии, которые можно свести к четырем основным [74].

При первой стратегии ЛЦБ частично или полностью растворяется, а затем реакционная смесь полностью регенерируется с использованием молекулярного растворителя без какого-либо фракционирования. Регенерированная древесина собирается путем центрифугирования или фильтрации, а ионная жидкость затем рекуперируется. Эта стратегия в основном используется для переработки древесины в композиты, так как нет необходимости во фракционировании древесины. Она также используется, когда основной целью растворения является разрушение кристаллической структуры полисахаридов и структур лигнина для производства биотоплива [110]. По данной стратегии проводили растворение хвойных и лиственных пород древесины, однолетних трав с применением ацетатов и хлоридов 1-бутил и 1-этил-3-метилимидазолия при 50–150 °С с использованием воды в качестве антисольвента и последующим гидролизом получаемых образцов [74]. Продолжительность обработки ЛЦБ в данном случае составляет от 0,5 до 24 ч.

Во второй стратегии древесина растворяется полностью, разделяется на фракцию, богатую полисахаридами, и фракцию лигнина путем селективной регенерации. Фракция, богатая полисахаридами, обычно используется для производства биотоплива, поскольку удаление лигнина облегчает ферментативный гидролиз полисахаридов до простых сахаров. Она также может быть дополнительно разделена на гемицеллюлозы и целлюлозу с помощью щелочного гидролиза. Данную стратегию также осуществляют с применением хлоридов и ацетатов диалкилимидазолия при 100–150 °С при обработке хвойных и лиственных пород древесины [74]. В качестве антисольвента в данном случае часто применяют кислоту с водой в соотношении 1 к 1. Продолжительность обработки при использовании данной стратегии не превышает 16 ч.

Третья и четвертая стратегии в основном используются для тщательного фракционирования древесины после частичного растворения. В рамках третьей стратегии растворенная древесина отделяется от нерастворенной с помощью центрифугирования или фильтрации, которая затем полностью регенерируется без фракционирования, в результате чего получаются две фракции: растворенная древесина и нерастворенная. В четвертой стратегии растворенная древесина разделяется на фракции лигнина и полисахариды, в результате чего получается три фракции: нерастворенная древесина, фракция, богатая полисахаридами, и лигнин. Нерастворенная древесина в обеих стратегиях может быть далее переработана в целлюлозные волокна или наночастицы целлюлозы. Процедура отделения растворенной древесины от нерастворенной зависит от вязкости реакционной смеси. Если вязкость полученного раствора высока, как в случае использования ионных жидкостей без разбавления, обычно используется центрифугирование, поскольку фильтрация может оказаться невозможной [110].

С применением данных стратегий осуществляют успешное фракционирование хвойных и лиственных пород древесины при 80–170 °С с применением хлоридов, ацетатов и алкилсульфатов диалкилимидазолия и ацетона в качестве антисольвента. При этом хлориды и ацетаты диалкилимидазолия применяют для полного растворения ЛЦБ, а алкилсульфаты диалкилимидазолия для селективного растворения лигнина. Продолжительность обработки обычно не превышает 6 часов и позволяет, например, выделить 40,4 % целлюлозы 24,7 % гемицеллюлозы и 21,1 % лигнина по отношению к их общему содержанию в исходной древесине при фракционировании сосновой древесины с применением ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия [74].

1.3.2 Взаимодействие ионных жидкостей с растительными биополимерами

Ионные жидкости способны вступать в различные типы взаимодействия, включая ионное взаимодействие, π - π взаимодействие, образовывание ковалентных и водородных связей. Данные особенности делают возможным разрушение водородных связей и трёхмерной структуры ЛЦБ [111]. Известно, что между целлюлозой и анионами ИЖ образуется направленная сильная водородная связь, которая способствует процессу растворения полисахаридов. Применяемые катионы по отношению к полисахаридам демонстрируют ненаправленное взаимодействие. Однако, известно, что катионы имидазолия и пиридиния с этил- или бутил-боковыми цепями эффективнее растворяют целлюлозу, при этом четное количество боковых цепей способствует лучшей сольubilизации целлюлозы по сравнению с нечетным количеством [112]. Также, известно,

что катион диалкилимидазолия способен ковалентно связываться с олигомерами целлюлозы (Рис. 7).

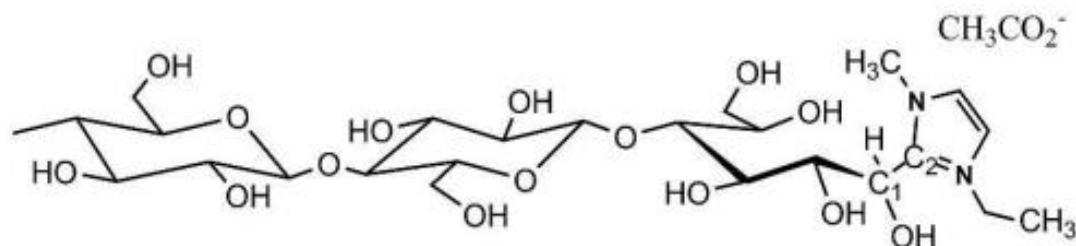


Рисунок 7 – Предлагаемая структура ковалентного связывания катиона ионной жидкости с олигомером целлюлозы [113].

Для лигнина также характерно наличие разнообразных взаимодействий с компонентами ионной жидкости [114]. Наиболее распространенным взаимодействием между ИЖ и лигнином является π - π взаимодействие и образование водородных связей. Преобладанию π - π взаимодействия между ионной жидкостью и лигнином способствует наличие значительного числа ароматических структур [115]. Влияние на данное взаимодействие оказывают разнообразные функциональные группы и простые эфирные связи. За счёт активного взаимодействия между ИЖ, функциональными группами и связями происходит модификация лигнина, повышающая его растворимость.

В первую очередь растворение лигнина достигается за счёт его деполимеризации и алкилирования. Данные, полученные на основании теории функционала плотности с дисперсионной коррекцией, позволяют сделать вывод о взаимодействии между ионной жидкостью и лигнином, протекающем через π - π взаимодействие и образование водородной связи с катионом и анионом [116]. Полученные данные также свидетельствуют о существенной роли катиона в сольubilизации лигнина.

Ионные жидкости могут активно взаимодействовать с лигнином, вызывая его химическую трансформацию [114]. Воздействие ИЖ на лигнин при высоких температурах приводит, прежде всего, к деградации наиболее лабильных β -O-4 эфирных связей, обеспечивая деполимеризацию лигнина [14]. С другой стороны, в процессе переработки структура лигнина может еще более усложниться из-за процессов конденсации, приводящих к образованию α -5 и β -5 углерод-углеродных связей [21]. Недавние структурные исследования показали, что обработка лигнина ионными жидкостями приводит к ковалентному связыванию применяемого катиона функциональными группами лигнина [22].

В случае алкилимидазолиевых ионных жидкостей формирование ковалентных связей возможно за счёт предварительного образования карбена диалкилимидазолия в

результате реакции депротонирования катиона [117]. Чаще всего образование карбена в результате взаимодействия с анионом ИЖ, выступающим в роли основания (Рис. 8).

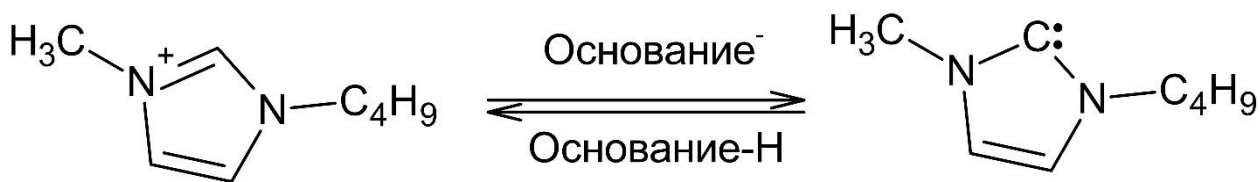


Рисунок 8 – Образование карбена btm.

Образовавшийся карбен является достаточно реакционноспособным, обладая как нуклеофильными, так и электрофильными свойствами. Образующийся карбен способен взаимодействовать с альдегидными группами преимущественно при 120 °С [117] при отсутствии избытка альдегида в реакционной смеси [118]. Поскольку альдегидные группы широко представлены в структуре лигнина, нельзя исключить образование аддуктов с карбеном btm в результате нуклеофильной атаки карбонильной группы. Однако, для лигнинов, выделенных с использованием алкилимидазолиевых ИЖ нет подобных данных.

Данные взаимодействия могут являться причиной обнаружения азота в выделяемых фракциях ионножидкостных лигнинов. Среднее количество азота варьируется в широком диапазоне (0,5–10 %) в зависимости от вида ИЖ и условий фракционирования [22]. Часть азота в элементном составе может быть вызвана наличием остатков ионной жидкости или продуктов её термической деструкции. Наличие азотсодержащих олигомеров или продуктов термической деструкции ионной жидкости в составе выделяемых фракций лигнина может оказывать значительное влияние на возможность его последующей валоризации, однако механизмы термической деструкции алкилимидазолиевых ионных жидкостей и образования азотсодержащих олигомеров на данный момент неизвестен. Изучение особенностей ионножидкостных лигнинов также осложняется различным влиянием применяемых анионов и условий обработки ЛЦБ на свойства выделяемых фракций.

1.3.3 Ионножидкостные лигнины и их свойства

Как было показано в п. 1.3.1 и 1.3.2, на свойства выделяемых фракций ионножидкостного лигнина оказывают влияние состав ионной жидкости, т.е. применяемый анион и катион, условия обработки, в том числе продолжительность, температура обработки, наличие соразтворителей и применяемая стратегия обработки ЛЦБ, используемое сырьё, а также наличием примесей, например продуктов термической деструкции ионной жидкости. Варьирование указанных параметров оказывает влияние на

элементный и функциональный состав, содержание межструктурных связей, а также молекулярно-массовое распределение выделяемых фракций лигнина.

Для большинства образцов лигнина, полученных с помощью ионных жидкостей характерны относительно низкие значения молекулярных масс (M_w от 6500 до 1000 Да), что связано с их деполимеризацией под действием ИЖ. Степень деполимеризации растёт с увеличением степени переноса протона между катионом и анионом [119]. Деполимеризация лигнина также приводит к его большей однородности (полидисперсность от 6 до 3). Вероятно, что за счёт донорно-акцепторных взаимодействий происходит равномерная фрагментация лигнина за счёт стабилизации промежуточных заряженных продуктов деполимеризации. На основании данных из пункта 1.3.2 можно сделать вывод о том, что основному воздействию в среде ионной жидкости подвергаются кислородсодержащие группы лигнина. При этом стабилизация промежуточных продуктов деполимеризации лигнина, вероятно, может достигаться за счёт взаимодействия с алкилимидазолиевыми катионами. Способный образовывать с сопряжёнными альгедигными группами ковалентную связь [117], катион $bmim$ возможно может препятствовать протеканию реакции конденсации в растворённом лигнине. О возможности данных взаимодействий свидетельствует корреляция между ростом содержания азота в элементном составе выделяемых фракций (от 0,9 до 10,1 %) и снижением средневесовой молекулярной массы (от 6500 до 900 Да) [14]. Однако, возможность образования ковалентных связей между лигнином и $bmim$ катионом на данный момент не изучена, а присоединённый азот принято относить к остаткам ионной жидкости прочно связанным водородными и ионными взаимодействиями. При этом известно, что катион $bmim$ способен стерически препятствовать перестройке водородных связей в структуре биополимера [120]. Также малоизученными являются модификации лигнина, обусловленные его взаимодействием с анионом ионной жидкости.

Лигноцеллюлозная биомасса является перспективным возобновляемым и доступным сырьем для получения разнообразных химических продуктов и материалов. Ее глубокая химическая переработка подразумевает разделение на полисахаридную и лигнинную составляющие, что может быть реализовано с применением ионных жидкостей, являющихся “зелеными” растворителями.

Экологичность ионных жидкостей обусловлена их низкой токсичностью, незначительным давлением паров растворителя, негорючестью и термостабильностью в определенном температурном интервале, что позволяет осуществлять эффективную

регенерацию и многократно использовать их в замкнутом технологическом процессе. Однако, необходимо учитывать, что некоторые ионные жидкости способны постепенно деградировать при температурах, применяемых для переработки биомассы. Возможность образования разнообразных легко- и труднолетучих продуктов термической деструкции необходимо учитывать при создании новых технологий с применением ионных жидкостей.

Для переработки лигноцеллюлозной биомассы наибольшее применение находят ионные жидкости на основе алкилимидазолия. Так, метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия используются преимущественно для модификации биомассы путём удаления фракции лигнина, а ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия для полного растворения и последующего фракционирования лигноцеллюлозной биомассы. Данная особенность делает возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие.

На данный момент эффективные методы валоризации получаемого ионножидкостного лигнина не разработаны. Это связано как со сложностью структуры самого биополимера и разнообразием входящих в нее ароматических звеньев и функциональных групп, так и с малой изученностью ионножидкостных лигнинов. Известно, что под действием ионных жидкостей происходит деполимеризация, дегидратация и деметилирование структур лигнина. Данные взаимодействия изучены в достаточной степени. Малоизученным является процесс взаимодействия макромолекулы лигнина с карбеном bim . Возможность образования карбена bim может оказывать значительное влияние на возможность последующей валоризации выделяемого с применением ионных жидкостей лигнина, в том числе за счёт наличие продуктов его термической деструкции в качестве примесей в выделяемых фракциях.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

В качестве образца лигноцеллюлозного материала была выбрана еловая древесина (*Picea Abies*). Возраст деревьев составлял 70–90 лет. Место произрастания – Архангельская область (Пинежский район). Содержание полисахаридов составляло 70,5 %, из которых 47,2 % представлены целлюлозой, содержание которой было определено по методу Кюршнера. Содержание лигнина составляло 27,2 % (лигнин Класона). Расчёты производились по отношению к абсолютно сухой древесине.

Для дальнейшей переработки древесину измельчали в шаровой мельнице (Retsch, Наап, Германия) до достижения размера частиц <0,2 мм. Смоляные кислоты, липиды, мономерные фенольные соединения удаляли из древесной муки 48 ч экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Обессмоленную древесную муку высушивали на воздухе.

В качестве модельного лигнина использовали диоксанлигнин (ДЛ), выделенный из этой же древесины путем экстракции 0,1 М раствором HCl в водном диоксане (соотношение 1:9) по методу Пеппера [62].

В качестве модельных соединений лигнина (Рис. 9) использовали 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин, 99 %), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сиреневый альдегид, 97 %) и 3,4-диметоксибензальдегид (вератровый альдегид, 99 %), 4-(гидроксиметил)-2-метоксифенол (ванилиновый спирт, 98%), 2-метокси-4-(проп-2-ен-1-ил)фенол (эвгенол, 99 %), 2-метокси-4-(проп-1-ен-1-ил)фенол (изоэвгенол, 98 %), 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)этан-1-он (ацетованилон, 99 %) и 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)этан-1-он (ацетосирингон, 99 %), приобретенные у Sigma Aldrich, Германия.

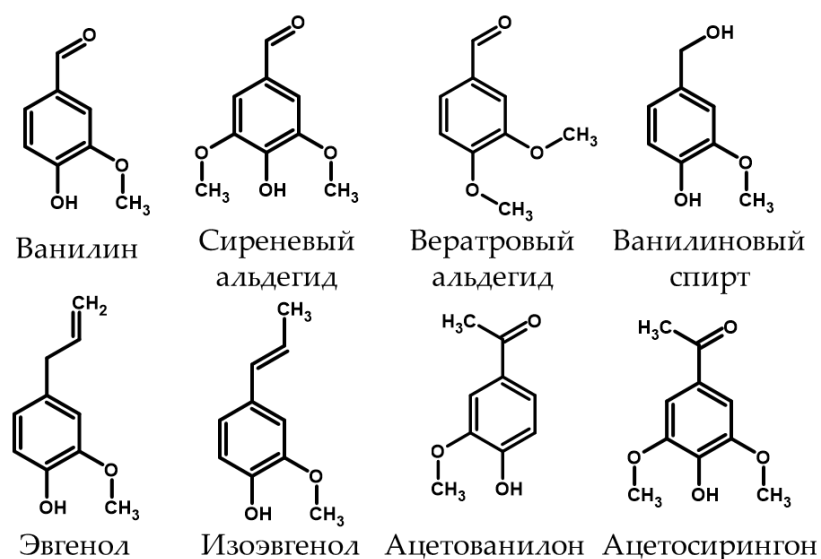


Рисунок 9 – Модельные соединения лигнина

2.2 Реактивы и материалы

Ацетат, хлорид и метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия (98%), приобретенные у компании Sigma Aldrich (Германия), использовали в качестве ионных растворителей. Остальные использованные в данной работе реактивы представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Реактивы, используемые в работе

Наименование	Квалификация	Производитель
Диоксан	ч.д.а	Нева Реактив, Россия
Соляная кислота	х.ч.	
Ацетон	о.с.ч.	
Диоксан	х.ч.	
Ацетонитрил	о.с.ч.	Криохром, Россия
Пиридин	99,8 %	Sigma Aldrich, США
2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфолан	95,0 %	
Диметилсульфоксид-d ₆	99,9 %	

В экспериментах использовали воду, полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция).

2.3 Получение препаратов ионножидкостных лигнинов

Фракционирование древесины ели с использованием ионных жидкостей

Для получения образцов лигнина, выделенных с применением ИЖ (ИЖЛ), растворение древесины проводили при температуре 150 °С и продолжительности обработки 6 ч. по схеме, описанной в работе [121]. Навеску опилок (5 г) помещали в колбу (250 мл), содержащую 100 мл ИЖ, и нагревали до полного растворения древесины. Растворение проводили в атмосфере азота. Выделение фракции проводили путём дробного осаждения. Для выделения полисахаридной составляющей раствор переносили в избыток ацетона. После удаления полисахаридов путём фильтрации раствор лигнина концентрировали путём упаривания в роторном испарителе и переносили в избыток воды. Полученный ИЖ-лигнин отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу.

Термическая обработка диоксанлигнина в ионных жидкостях

Для получения образцов ИЖ-ДЛ образец ДЛ (0,1 г) помещали в 15 мл виалу, содержащую 1 г ионной жидкости. Термическую обработку проводили в течение 2, 4, 8 и 24 ч при 80, 100, 120 и 150 °С. Процент нерастворенного лигнина в изученных условиях не контролировался. Уже через 2 ч при 80 °С наблюдалась визуальная однородность

исследуемой смеси. После обработки ИЖ-ДЛ выделяли путем пересадения в 20-кратном избытке воды и последующей фильтрации.

2.4 Характеристика препаратов ионножидкостных лигнинов

2.4.1 Молекулярно-массовое распределение и элементный состав

Определение молекулярно-массового распределения препаратов лигнина проводили методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии [122] с использованием системы ВЭЖХ LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), состоящей из автодозатора SIL-20A, насоса LC-20AD, вакуумного дегазатора DGUA3, термостата колонок STO-20A и спектрофотометрического детектора SPD-20A. Разделение проводили при 50 °С на колонке Polargel-M (Agilent, США), 300 × 7,5 мм. В качестве подвижной фазы использовали раствор бромид лития (0,0125 М) в ДМФА со скоростью потока 1 мл·мин⁻¹. Детектирование проводилось при длине волны 275 нм. В качестве калибровочных стандартов использовали образцы монодисперсных полистиролов (PSS, Майнц, Германия) с диапазоном молекулярных масс 0,35–187 кДа.

Элементный состав определяли методом каталитического сжигания на CHNS-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector, Италия).

2.4.2 Характеристика структурных особенностей лигнина методом спектроскопии ЯМР

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре ЯМР AVANCE III (Bruker, Ettlingen, Германия) с рабочей частотой 600 МГц для протонов. Для определения различных типов гидроксильных групп методом ³¹P-ЯМР [123] образцы растворяли в смеси растворителей пиридин-*d*₅ и хлороформ-*d*₁ (1,6:1) и дериватизировали 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфаном (Sigma Aldrich, Германия).

Для получения спектров ЯМР ¹³C около 30 мг лигнина растворяли в 0,6 мл ДМСО-*d*₆. Параметры эксперимента: температура образца - 298 К, длительность импульса - 12 мкс, время регистрации - 0,9 с, задержка между импульсами - 0,11 с, число накопленных спектров - 65000. Для регистрации двумерных (¹H-¹³C) HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) и HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy) спектров использовали тот же раствор лигнина с добавлением *трис*-ацетилацетоната хрома (~0,02 моль·л⁻¹) в качестве релаксанта. Параметры эксперимента: температура - 298 К, ширина окна спектра ~15 ppm для F2, и ~240 ppm для F1, с числом накоплений 1024 × 256, число сканирований - 32. Время задержки между импульсами (D1) составляло 2,0 с.

2.4.3 Масс-спектрометрический анализ препаратов лигнина

С использованием гибридного масс-спектрометра на основе орбитальной ионной ловушки Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США) проводилась запись масс-спектров исследуемых образцов. Сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения Xcalibur (Thermo Scientific, США). В качестве источника ионов использовался оснащённый ФИАД системой с криптоновой лампой (энергия квантов 10,0 эВ) источник ионов Ion Max. Калибровку проводили, используя смесь Pierce (Thermo Scientific, США). При записи масс-спектров использовали режим регистрации положительно заряженных ионов (m/z 250–1000) при усреднении более 10 измерений с учётом фонового сигнала. Целевое значение заполнения ионной ловушки C-Trap (AGC) составляло $5 \cdot 10^5$. Параметры ионного источника: температура линии десольватации – 250 °С, температура испарителя – 500 °С, давление осушающего газа – 20 psi, потоки распыляющего газа и газа завесы – 5 и 2 у. е., радиочастотное напряжение на S-линзе – 55 у. е. Ввод пробы в источник ионов проводили с использованием системы LC-30 (Shimadzu, Япония), состоящей из насоса, дегазатора и автосамплера. Вводили 5 мкл раствора исследуемого препарата (концентрация 50 мг·л⁻¹) в смеси ацетон:вода (9:1), поток растворителя составлял 200 мкл·мин⁻¹. Элементный состав олигомеров лигнина, в том числе и азотсодержащих, определяли на основе точных молекулярных масс. Было установлено допустимое отклонение экспериментального значения m/z от расчетного на уровне 3 ppm и ограничение по числу атомов элементов: С: 4–100, Н: 0–200, О: 0–50, N: 0–4.

2.4.4 Анализ азотсодержащих соединений методом ВЭЖХ-МСВР

Для ВЭЖХ-МСВР анализа полученных образцов к 5 мг ИЖ-ДЛ добавляли 1 мл смеси вода/ацетонитрил (50/50). Полученную смесь инкубировали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Полученный раствор разделяли методом центрифугирования.

Структуру полученных соединений изучали методом ВЭЖХ-МСВР с использованием тандемного масс-спектрометра высокого разрешения TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада) и системы ВЭЖХ LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония). Детектирование проводилось в режиме информационно-зависимого сбора данных. Аналиты ионизировали в режиме положительной электрораспылительной ионизации. Параметры источника были следующими: давление газа завесы (CUR) 25 psi; давление распыляющего (GS1) и осушающего (GS2) газа 40 psi, напряжение в капилляре 5500 В, температура источника 300 °С, потенциал декластеризации 100 В. Для хроматографического разделения использовали

колонку Nucleodur PFP, 150 × 3 мм, размер частиц 1,8 мкм (Macherey-Nagel, Duren, Германия), с пентафторфенильной неподвижной фазой. Элюирование проводили в градиентном режиме. Программа изменения концентрации ацетонитрила в элюенте: 0–1 мин – 20 %, 1–10 мин - линейное увеличение до 100 %, 10–15 мин – 100 %. Объем инъекции - 2 мкл, скорость потока подвижной фазы – 0,4 мл/мин, температура термостата - 40 °С. Диапазон сканирования в режиме МС: 100–1000 Да, в режиме МС/МС: 20–1000 Да. Активированными соударениями диссоциации подвергались ионы с интенсивностью сигнала в масс-спектре выше 100 имп·с⁻¹. Энергия ДАС составляла 40 эВ со спредом 20 эВ.

2.4.5 Анализ азотсодержащих соединений методом МАЛДИ МС

При исследовании полученных образцов методом масс-спектрометрии МАЛДИ в качестве матрицы использовали 3,4-дигидроксибензойную кислоту (с концентрацией 10-15 мг·мл⁻¹ в метаноле). Концентрация образца 10 мг·мл⁻¹ в ДМФА, матрица с аналитом предварительно смешивались в пропорции 1:1 и затем на лунку наносилось по 1 мкл смеси и высушивалось на воздухе.

Масс-спектры МАЛДИ регистрировали в режиме детектирования положительно заряженных ионов на гибридном (QIT-TOF) масс-спектрометре Axima Resonance (Shimadzu-Biotech, Великобритания), оснащенный азотным УФ-лазером ($\lambda = 337$ нм) с длительностью импульса 3 нс, 3D квадрупольной ионной ловушкой и времяпролетным масс-анализатором с двухступенчатым рефлектроном. Для получения спектра накапливались данные от 200 лазерных вспышек (100 профилей, каждый из 2 вспышек, частота 10 Гц) из разных точек мишени. В случае МСⁿ экспериментов количество накопленных лазерных выстрелов было увеличено до 1000–2000. Для изоляции ионов-предшественников использовали разрешение ионной ловушки 500 или 1000 (M/ΔM). Калибровку шкалы масс проводили с помощью набора пептидов ProteoMass (Sigma, Германия). Из-за специфики работы QIT, не обеспечивающей эффективного одновременного захвата ионов, значительно отличающихся по m/z , спектры регистрировались в трех диапазонах m/z : 100–400, 400–800 и 800–2000. Гелий (марка 6,0) использовали в качестве буферного газа для охлаждения ионов в ионной ловушке, аргон (> 99,998 %) использовали в качестве газа для ДАС. Управление масс-спектрометром, сбор и обработку данных осуществляли с помощью программного обеспечения Launchpad 2.9 (Shimadzu-Biotech, Великобритания) и mMass 5.5.0.

2.5 Характеристика продуктов взаимодействия модельных соединений лигнина с ионными жидкостями

Образец модельного соединения массой 10 мг помещали в 2 мл вials с магнитной мешалкой, содержащую 1 г предварительно нагретой ИЖ. Термическую обработку проводили при постоянном перемешивании при 80, 120 и 150 °С в нагревательном модуле Reacti-Therm I (Thermo Fisher Scientific, США). Параллельно проводилось нагревание холостого образца ИЖ. В ходе эксперимента отбирали аликвоту объемом 20 мкл и разбавляли смесью ацетонитрил/вода (20/80) до 10 мл в мерной колбе. Аликвоты отбирались с интервалами от 10 до 30 мин, от 30 мин до 2 ч и от 1 до 5 ч. Раствор модельного соединения (10 мг·мл⁻¹), разбавленный до 10 мл смесью ацетонитрила и воды (20/80), использовался в качестве исходного образца (0 мин). Относительно площади пика модельного соединения в пустом образце рассчитывали изменение содержания модельного соединения в процессе его обработки ионной жидкостью.

2.6 Изучение термостабильности и состава продуктов термической деструкции ионных жидкостей

2.6.1 Анализ легколетучих продуктов деструкции ионной жидкости методом ГХ-МС

Состав летучих продуктов термической деструкции

Для анализа методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (ПГХ-МС) использовали ГХ-МС/МС систему с тройным квадрупольным тандемным масс-анализатором GCMS-TQ8040 (Shimadzu, Япония), оснащенную источником электронной ионизации, температурно-программируемым инжектором OPTIC4 (GL Sciences, Япония) с системой криофокусирования и автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu, Япония).

Образец ионной жидкости (0,5 мг) переносили в микроvial для пиролиза, которую помещали в лайнер инжектора. Пиролиз проводили при заданной температуре в течение 10 мин с криоловушкой, охлаждаемой жидким азотом до -100 °С. По окончании пиролиза криоловушку нагревали до 200 °С и проводили ГХ-МС анализ состава полученных соединений. Управление прибором, сбор данных и первичная обработка осуществляли с помощью программного обеспечения LabSolutions.

Условия разделения: в качестве газа-носителя использовали высокочистый (99,9999 %) гелий (НИИКМ, Москва, Россия) со скоростью потока 1,2 мл мин⁻¹, температуру инжектора программировали с помощью программы Evolution. Температуру печи программировали от 40 °С (выдерживалась в течение 3 мин) до 240 °С (выдерживалась в течение 5 мин) при скорости нагрева 10 °С мин⁻¹. Хроматографическое разделение

проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-INNOWax (Agilent Technologies, Санта-Клара, США) с полиэтиленгликолевой неподвижной фазой (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм). Общая продолжительность анализа составила 28 мин. Детектирование проводили с помощью электронной ионизации (70 эВ) в режиме сканирования (m/z 35-350). Температура линии переноса составляла 240 °С, температура источника ионов – 230 °С, напряжение на детекторе - 1,07 кВ. Обработку масс-спектров и идентификацию газообразных продуктов проводили с помощью программного обеспечения GC-MS Solution и библиотеки масс-спектров NIST 14 (степень соответствия > 800).

Состав равновесной паровой фазы над ионной жидкостью

Равновесную паровую фазу в виалах с исследуемыми образцами анализировали с использованием ГХ-МС системы GC-MS QP-2010 Ultra (Shimadzu), оснащенной роботизированным автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu) с обогреваемым газоплотным шприцем. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке Rxi-5Sil MS (Restek), 30 м × 0,25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Объем вводимой паровой фазы составлял 2 мл в режиме с делением потока 1:50 при повышенном давлении 100 кПа. Программа термостата: начальная температура 30°С выдерживалась 5 мин с последующим повышением до 250°С со скоростью 20 °С·мин⁻¹ и выдерживанием в течение 7 мин. Температура устройства ввода составляла 230 °С. Газ-носитель - гелий (1 мл·мин⁻¹). Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме ионизации электронами (70 эВ) при сканировании диапазона m/z 15–300, скорость сканирования 1600 Да·с⁻¹. Обработку масс-спектров и идентификацию газообразных продуктов производили с использованием программного обеспечения прибора GC-MS Solution и библиотеки масс-спектров NIST14 (степень соответствия >800).

2.6.2 Анализ менее летучих продуктов деструкции методом ВЭЖХ-МСВР

Нелетучие продукты термической деструкции ИЖ изучали методом масс-спектрометрии высокого разрешения с предварительным хроматографическим разделением (ВЭЖХ-МСВР) и использованием «трибридного» масс-спектрометра высокого разрешения Orbitrap ID-X (Thermo Scientific, США) и системы ВЭЖХ LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония). Образец разбавляли смесью ацетонитрил/вода (50/50) до концентрации 100 мг·л⁻¹. Аналиты ионизировали в режиме электрораспылительной ионизации в режиме регистрации положительно заряженных ионов (ЭРИ+). Параметры источника: напряжение распыления 3,5 кВ; расход распыляющего, осушающего газов и

газа завесы - 50, 10 и 2 у.е. соответственно; температура трансферного капилляра 325°C; температура испарителя 350 °C; радиочастотное напряжение на S-линзе 60 у.е.

Для хроматографического разделения использовали колонку Nucleodur PFP, 150 × 3 мм, размер частиц 1,8 мкм (Macherey-Nagel, Duren, Германия), с пентафторфенильной неподвижной фазой. Элюирование проводили в градиентном режиме. Программа изменения концентрации ацетонитрила в элюенте: 0–2 мин – 10 %, 2–15 мин - линейное увеличение до 100 %, 15–20 мин - 100%. Объем ввода - 2 мкл, скорость потока подвижной фазы – 0,25 мл·мин⁻¹, температура термостата – 40 °C. Детектирование проводили в режиме информационно зависимого эксперимента, масс-спектры регистрировали с использованием орбитальной ионной ловушки с разрешением 120000 в режиме MS и 30000 в режиме MS/MS. Диапазон сканирования в режиме MS: 100–1000 Да, в режиме MS/MS: автодиапазон. Диссоциации, активированной соударениями при повышенной энергии (ДАСПЭ), подвергали ионы с интенсивностью сигналов в масс-спектре выше 1,0·10⁵, величина энергии соударения составляла 20 эВ.

2.6.3 Синхронный термический анализ (СТА)

Синхронный термический анализ (СТА) проводили с использованием системы термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403 CF (Netzsch, Selb, Германия) с электронной ионизацией (70 эВ), соединенным посредством нагретого (250°C) кварцевого трансферного капилляра. Перед началом измерений микровесы калибровали с помощью встроенного калибровочного груза, а систему калибровали по температуре и энтальпии. Для этого использовались стандартные калибровочные образцы высокочистых металлов: индия, олова, висмута, цинка, алюминия и золота. Все эксперименты проводились в динамическом режиме: во время измерений камера образца непрерывно продувалась аргоном высокой чистоты (99,995%) со скоростью потока 40 мл·мин⁻¹. Базовая линия измерялась непосредственно перед экспериментами с использованием пустых тиглей. Измерения проводились в режиме нагрева от 40 до 900°C со скоростью 10°C·мин⁻¹, в качестве контрольного образца использовался пустой тигель из того же материала. Масс-спектры газообразных продуктов термического разложения регистрировались непрерывно в течение всего эксперимента. Для управления прибором и получения данных ТГ, ДСК и масс-спектрометрии использовалось программное обеспечение Proteus (Netzsch, Германия).

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННОЖИДКОСТНЫХ ЛИГНИНОВ

В разделе 1.2.2 было показано, что ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия являются перспективными растворителями для фракционирования растительной биомассы с получением целлюлозы и лигнина. Также было выдвинуто предположение о возможности ковалентного связывания катиона bmim^+ с лигнином за счёт образования высокорекреационного карбена bmim^+ . Данная глава посвящена характеристике лигнинов, выделенных из хвойной (еловой) древесины с использованием ацетата, метилсульфата и хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия. Полученные данные представлены в статьях [121, 126, 127]

3.1 Структурные особенности лигнинов, выделенных с применением ионных жидкостей

В качестве объектов исследования в данной главе использовались ИЖ-лигнины, выделенные из предварительно обессмоленной еловой древесины (*Picea Abies*) путём полного растворения биомассы в ИЖ с последующим селективным осаждением фракций. Выход (в пересчете на абсолютно сухую древесину) диоксанлигнина ели (ДЛ) и ИЖ-лигнинов, полученных с использованием $[\text{bmim}]\text{OAc}$, $[\text{bmim}]\text{Cl}$ и $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ составил 10,8, 8,2, 10,3 и 5,8 %, соответственно. Молекулярно-массовое распределение, функциональный состав и структурные особенности ИЖ-лигнинов были изучены с помощью эксклюзионной хроматографии, спектроскопии ЯМР (1D и 2D) и масс-спектрометрии высокого разрешения с фотоионизацией при атмосферном давлении.

3.1.1 Молекулярно-массовое распределение

Молекулярно-массовые распределения исследуемых препаратов ИЖ-лигнина, выделенных с использованием $[\text{bmim}]\text{OAc}$ и $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ (ИЖЛ- $[\text{bmim}]\text{OAc}$ и ИЖЛ- $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$) (Рис. 10) демонстрируют унимодальность и описывается пиком, лежащим в относительно узком диапазоне $(2-4) \cdot 10^3$ Да, что делает исследуемые лигнины близкими по этому параметру к ДЛ ($3 \cdot 10^3$ Да). В случае лигнина, выделенного с использованием $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (ИЖЛ- $[\text{bmim}]\text{Cl}$) наблюдается смещение пика в область больших масс с сохранением унимодального распределения.

Отличие ИЖЛ- $[\text{bmim}]\text{OAc}$ и ИЖЛ- $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ от ДЛ заключается в отсутствии наиболее высокомолекулярных фракций ($>2 \cdot 10^4$ Да) и, соответственно, более низких значениях среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных масс, а также степени полидисперсности (D) (Табл. 7).

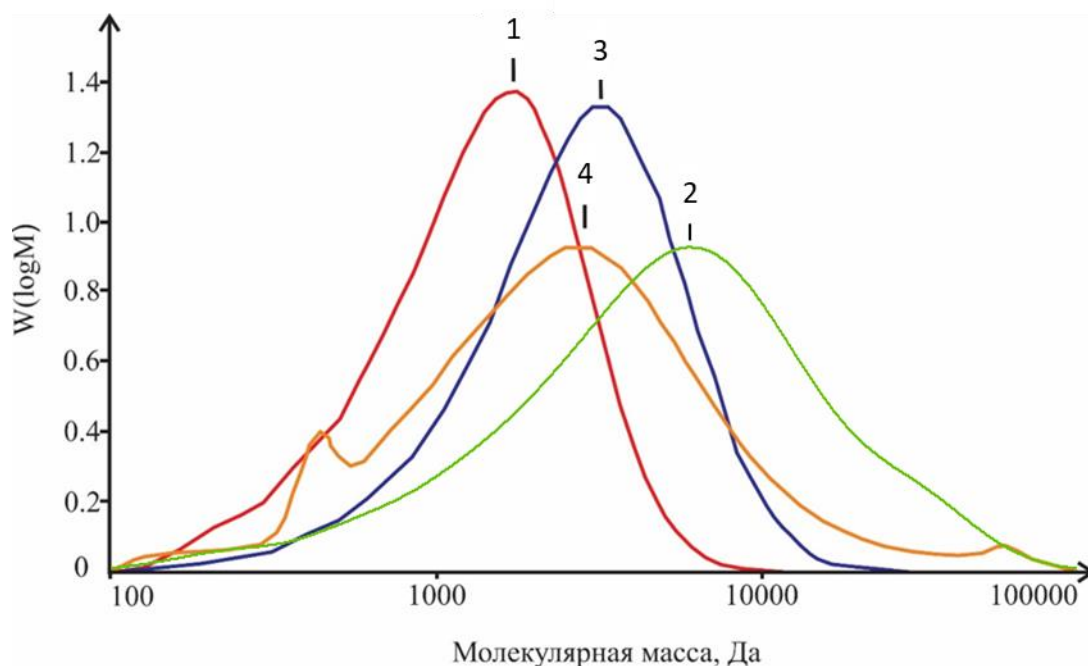


Рисунок 10 – Кривые молекулярно-массового распределения препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc (1), ИЖЛ-[bmim]Cl (2), ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ (3) и ДЛ (4).

Это может быть вызвано частичным осаждением наиболее крупных макромолекул вместе с полисахаридной фракцией. В случае ИЖЛ-[bmim]Cl большие значения молекулярных масс вызваны конденсацией лигнина под влиянием кислой среды ИЖ в присутствии остаточной воды.

Таблица 7 - Молекулярно-массовое распределение препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ.

Образец	M _w , Да	M _n , Да	D
ИЖЛ-[bmim]OAc	1600	980	1,7
ИЖЛ-[bmim]Cl	7800	2500	3,1
ИЖЛ-[bmim]MeSO ₄	3400	1890	1,8
ДЛ	4600	1830	3,5

Примечательно, что ИЖЛ-[bmim]OAc более деполимеризован; значения средних молекулярных масс для него в 2–5 раз ниже, чем для ИЖЛ-[bmim]Cl и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄. Это различие может быть связано с разной кислотностью [bmim]OAc, [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄; первая ИЖ образована анионом слабой кислоты и относится к классу основных ИЖ, вторая и третья содержат анионы сильной кислоты, что способствует процессам конденсации лигнина за счет повышенной кислотности. Более глубокая деполимеризация в случае применения [bmim]OAc может также достигаться за счёт взаимодействия с карбеном bmim и стабилизации промежуточных заряженных продуктов

деполимеризации. Так, образование карбена bmim более характерно для [bmim]OAc из-за большей основности.

3.1.2 Функциональный состав

Для исследуемых образцов также характерно отличие в функциональном составе, определенное методами спектроскопии ^{13}C - и ^{31}P - ЯМР (Табл. 8).

Таблица 8 – Функциональный состав выделенных препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ.

Образец	Функциональные группы						
	в % от массы образца				на 100 ароматических единиц		
	ОН _{общ.}	ОН _{фен.}	ОН _{алиф.}	COOH	-OCH ₃	-C=O	-COCH ₃
ИЖЛ-[bmim]OAc	5,3	2,0	3,3	0,5	72,9	0,0	16,7
ИЖЛ-[bmim]Cl	3,5	1,2	2,3	0,3	73,2	2,3	0,0
ИЖЛ-[bmim]MeSO ₄	1,5	1,2	0,3	0,3	78,4	4,3	0,0
ДЛ	9,1	3,3	5,8	0,1	96,1	10,4	6,1

По сравнению с ДЛ, для ИЖЛ наблюдается незначительное увеличение содержания карбоксильных групп и уменьшение количества метоксильных групп на 20–25 %, что указывает на то, что во время фракционирования протекают побочные процессы окисления и деметоксилирования. Однако, наиболее очевидные изменения касаются содержания гидроксильных и карбонильных групп. Для ИЖЛ-[bmim]OAc содержание как алифатических, так и фенольных гидроксильных групп в 1,5–2,5 раза ниже по сравнению с ДЛ. Для ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ разница достигает 6 раз по общему содержанию гидроксильных групп и почти 20 раз по содержанию алифатических OH-групп. Для ИЖЛ-[bmim]Cl наблюдается в 2,5 раза меньшее содержание алифатических и фенольных гидроксильных групп.

Полученные данные для ИЖЛ-[bmim]OAc и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ противоречат более низкой степени полимеризации ИЖЛ, которая должна соответствовать большему количеству гидроксильных групп, не участвующих в образовании связей между структурными единицами лигнина. Данная особенность свидетельствует о значительных химических превращениях, которым подвергается лигнин в условиях фракционирования древесины с помощью ионных жидкостей. Они включают частичное ацетилирование гидроксильных групп, о чем свидетельствует наличие значительного количества ацетильных групп в ИЖЛ-[bmim]OAc. В случае ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ возможно метилирование гидроксильных групп за счёт взаимодействия с метиловым и бутиловым

эфирами метилсерной кислоты, которые, вероятно образуются в результате термической деструкции ионной жидкости. Меньшее содержание алифатических гидроксильных групп в случае ИЖЛ-[bmim]Cl объясняется конденсацией лигнина.

Для исследуемых лигнинов наблюдается снижение содержания карбонильных функциональных групп в ряду ДЛ, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]OAc. Снижение содержания данных групп, вероятно, вызвано взаимодействием с карбеном bmim. При этом наблюдается явная зависимость между содержанием карбонильных групп и способностью ИЖ образовывать карбен bmim (т. е. основностью ИЖ). Данное взаимодействие будет приводить к обнаружению азота в выделяемых фракциях ИЖ-лигнинов.

3.1.3 Элементный состав

Взаимодействие лигнина с карбеном bmim и наличие остаточных количеств ионной жидкости или продуктов её деструкции приводит к обнаружению азота в элементном составе выделенных ИЖЛ (Табл. 9).

Таблица 9 – Элементный состав выделенных препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ.

Образец	Элементный состав				
	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
ИЖЛ-[bmim]OAc	64,4±1,9	8,0±0,4	2,1±0,1	0,0±0,1	26,5
ИЖЛ-[bmim]Cl	64,9±1,9	5,8±0,4	1,7±0,1	0,0±0,1	27,6
ИЖЛ-[bmim]MeSO ₄	64,8±1,9	7,8±0,4	2,2±0,1	7,3±0,1	18,9
ДЛ	62,6±1,9	7,3±0,4	0,0±0,1	0,0±0,1	30,1

О наличии в составе ИЖЛ остаточной ИЖ или продуктов её деструкции свидетельствуют близкие значения азота в элементном составе ИЖЛ-[bmim]OAc и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄. Так, [bmim]OAc склонен образовывать карбен bmim и большая часть азота в случае ИЖЛ-[bmim]OAc, вероятно, обусловлена ковалентным связыванием карбена bmim с лигнином. Для [bmim]MeSO₄ нехарактерно протекание процессов депротонирования катиона и большая часть азота в ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ вызвана наличием остаточной ИЖ. При использовании [bmim]MeSO₄ возможна модификация лигнина с образованием серосодержащих групп в результате взаимодействия с анионом. Наличие данных кислотных групп будет приводить к прочному нековалентному связыванию катиона bmim вследствие образования солей. О наличии этих групп свидетельствует обнаружение 7,7% серы в элементном составе ИЖЛ. В случае ИЖЛ-[bmim]Cl меньшее содержание азота может быть вызвано отсутствием значительного количества кислотных групп и высокой

степенью сшивки выделяемого препарата, о чём свидетельствуют значительно меньшее содержание водорода в элементном составе.

3.1.4 Спектры 2D ЯМР выделенных фракций лигнина

Для более детальной структурной характеристики полученных образцов ИЖЛ была использована двумерная спектроскопия ЯМР. Спектры HSQC содержат большое количество сигналов, которые накладываются друг на друга, что затрудняет их интерпретацию. Данная особенность может быть вызвана остаточными количествами ИЖ, что было отмечено выше, а также присутствием продуктов разложения как ИЖ, так и лигнина.

Область ароматических структур (Рис. 11) содержит интенсивные сигналы, принадлежащие атомам в положениях 2, 5 и 6 гваяцилпропановой структурной единицы (G₂, G₅ и G₆ соответственно).

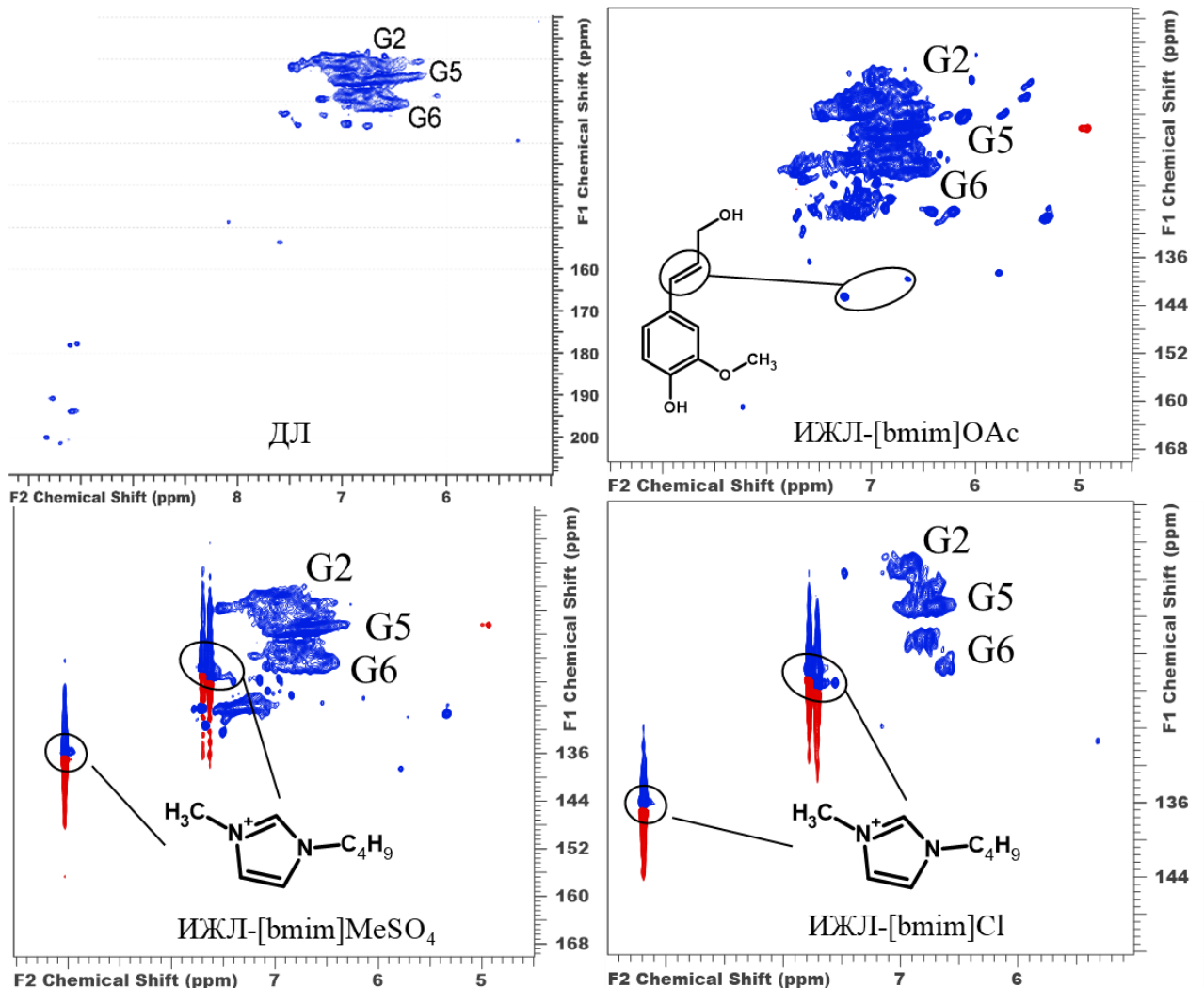


Рисунок 11 – $[\text{H}-^{13}\text{C}]$ HSQC-спектры ароматической области препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ.

В спектрах ИЖЛ-[bmim]Cl и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ наблюдались интенсивные сигналы структуры несвязанного катиона bmim. Это подтверждается наличием соответствующих корреляций в спектрах НМВС. Для ИЖЛ-[bmim]OAc данные сигналы не обнаружены, что может быть связано с высокой основностью ионной жидкости и образованием прочных ассоциатов солевого типа с анионами лигнина или смещением сигналов в связи с ковалентным связыванием карбена bmim с функциональными группами лигнина.

Поиск сигналов в ароматической области спектра, соответствующих структуре химически связанного имидазольного цикла, затруднён в связи с наличием примесей. Образующиеся продукты термической деструкции ионной жидкости (1-бутилимидазол и 1-метилимидазол), а также деградации лигнина (толуол и кониферилловый спирт) перекрывают сигналы от структур связанного имидазола или способствуют их смещению в область меньших химических сдвигов, что будет препятствовать их идентификации.

Анализ алифатической кислородсодержащей области в спектрах HSQC (Рис. 12) подтверждает выводы о возможности химического взаимодействия карбена bmim с лигнином. Помимо сигналов несвязанной ионной жидкости, в диапазоне δ_C/δ_H 50–44/4,3–3,7 ppm для ИЖЛ-[bmim]OAc, наблюдается ряд сигналов при 32,2/3,93 ppm, принадлежащих остатку 1-бутилимидазола, ковалентно связанному с лигнином через атом углерода, расположенный между атомами азота (по данным НМВС спектров). В случае ИЖЛ-[bmim]Cl и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ наблюдается наличие сигналов несвязанной ИЖ.

Гваяцильные единицы в структуре изученных лигнинов соединены в основном связями β -O-4, α -O-4/ β -5 и α -O- γ / β - β , которые образуют структурные фрагменты β -арилового эфира, фенилкумарана и пинорезинола, соответственно. Количественная оценка содержания этих связей (Табл. 10) показывает сходство выделенных образцов и подтверждает более глубокую деградацию эфирных связей при фракционировании древесины с применением ионных жидкостей по сравнению с процессом экстракции лигнина диоксаном.

ИЖЛ-[bmim]Cl и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ резко отличаются от ИЖЛ-[bmim]OAc аномально низким содержанием β -O-4 связей, которые являются самыми лабильными в структуре лигнина. Это является дополнительным свидетельством в пользу гидролитического действия этих ИЖ на лигнин и предположения, что в их среде происходят процессы побочной конденсации с образованием углерод-углеродных связей, препятствующих образованию низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина. Кроме того, в случае ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ анализ спектра HSQC подтвердил реакции метилирования алифатических гидроксильных групп в присутствии метилсульфат-аниона.

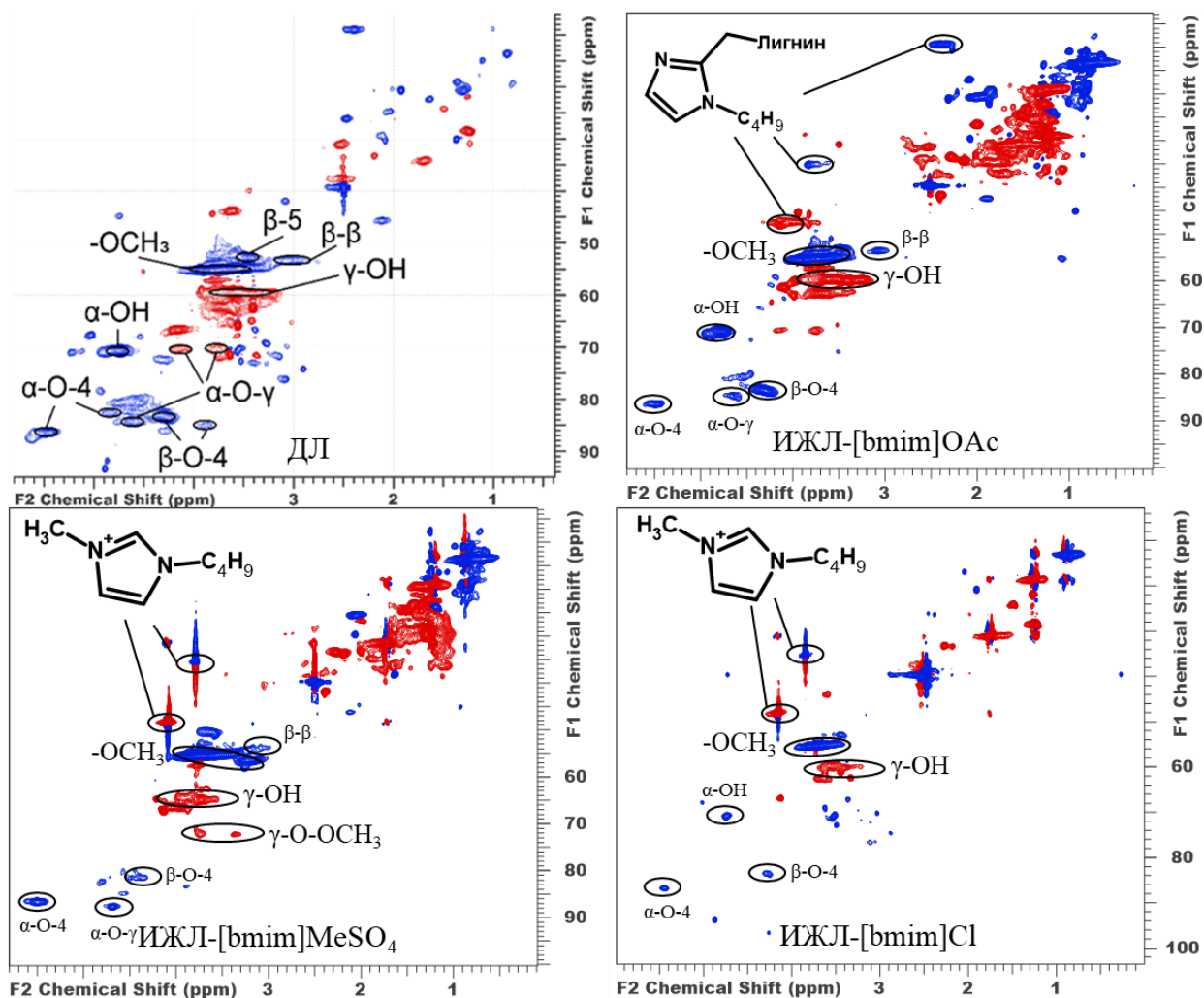


Рисунок 12 – $[^1\text{H}-^{13}\text{C}]$ HSQC-спектры алифатической области препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ.

Таблица 10 – Содержание основных типов связей в препаратах ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ в расчете на 100 ароматических единиц

Образец	β -O-4	α -O-4/ β -5	α -O- γ (γ -O- α)/ β - β
ИЖЛ-[bmim]OAc	19,8	4,7	3,4
ИЖЛ-[bmim]Cl	8,3	5,2	2,1
ИЖЛ-[bmim]MeSO ₄	6,0	4,9	2,4
ДЛ	21,4	7,4	3,5

Отличие лигнинов, полученных с использованием ИЖ, от диоксанлигнина заключается также в отсутствии сигналов от ванилина, ванилиновой кислоты, гидроксиметилфурфура и моносахаридов. Данные особенности, с учетом значений молекулярных масс, индекса полидисперсности и содержания межструктурных связей, обуславливают большую однородность химического состава ИЖ-лигнинов.

3.1.5 Масс-спектры образцов ИЖЛ

Данные, полученные с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, позволили получить информацию о химическом составе на молекулярном уровне и разнообразии олигомеров лигнина в исследуемых образцах. Полученные масс-спектры (Рис. 13) содержат до 3000 пиков депротонированных молекул олигомеров в диапазоне m/z 250–1500 с относительной интенсивностью более 0,1 %.

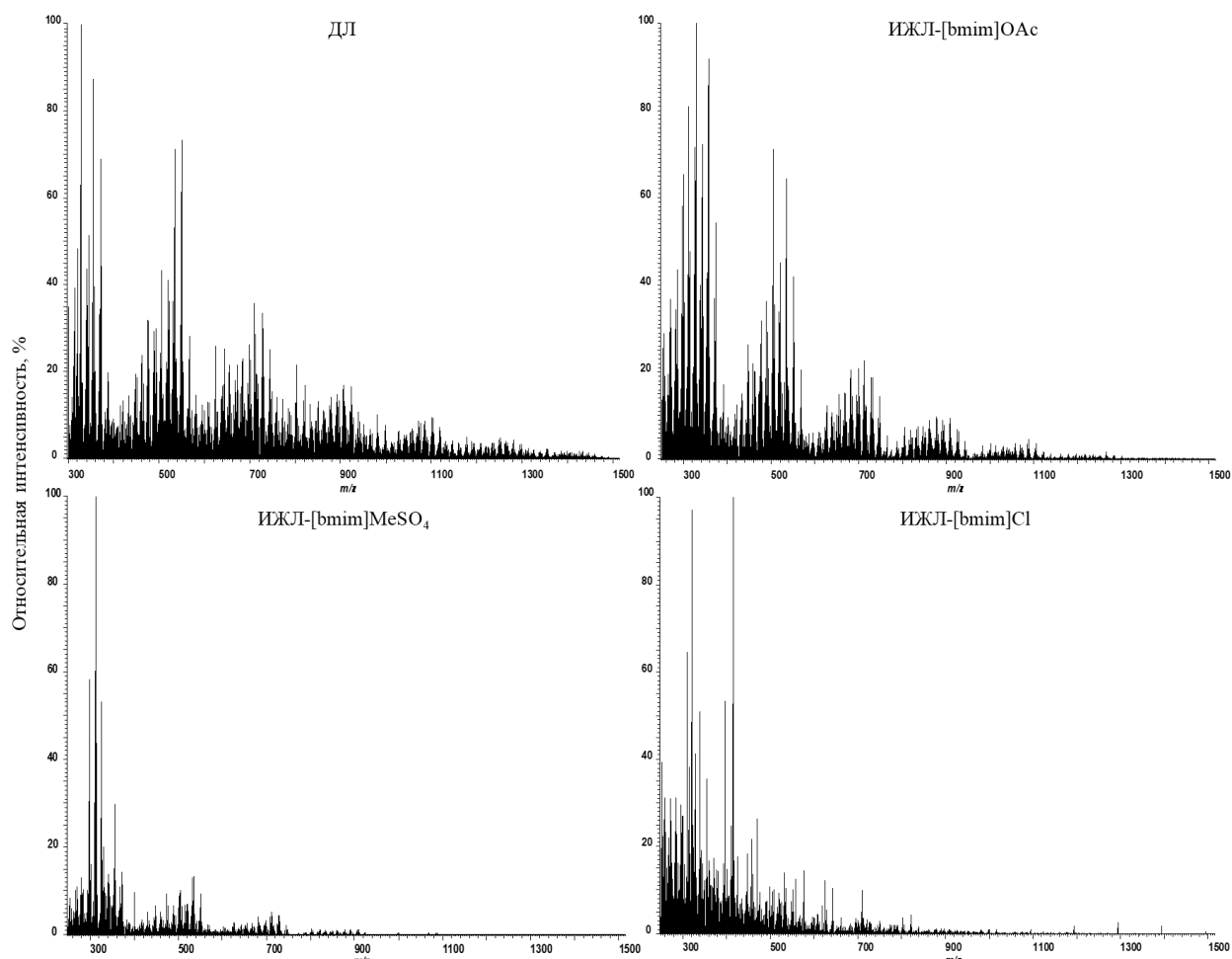


Рисунок 13 – Масс-спектры высокого разрешения препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ

Как и в случае ДЛ [22], пики сгруппированы в отдельные кластеры, соответствующие олигомерам с различным количеством структурных единиц (димеры-октамеры). Если общий вид масс-спектров ИЖЛ-[bmim]OAc аналогичен ДЛ, то для ИЖЛ-[bmim]Cl и ИЖЛ-[bmim]MeSO₄, наблюдаются существенные различия. Они связаны, прежде всего, с более узким диапазоном масс обнаруживаемых олигомеров; сигналы гептамеров и более высокомолекулярных соединений сравнимы с уровнем шума. Это противоречит данным размерно-эксклюзионной хроматографии и может быть объяснено гипотезой об образовании структур в результате конденсации и алкилирования имеющих

более низкую эффективность ионизации в условиях фотоионизации при атмосферном давлении.

Наиболее важные данные о химическом составе таких сложных объектов, как ИЖ-лигнины, могут быть получены при анализе их "изображений" на диаграммах ван Кревелена [24]. По сравнению с ДЛ диаграммы изученных препаратов ИЖЛ в координатах O/C–H/C (Рис. 14) характеризуются отсутствием сигналов в области углеводных остатков и лигноуглеводных комплексов ($H/C = 1,4–2,0$, $O/C = 0,6–1,0$), а также наличием множественных сигналов низкой и средней интенсивности в области $H/C = 1,3–1,8$ и $O/C = 0,1–0,5$, соответствующих структурам с пониженной степенью ненасыщенности.

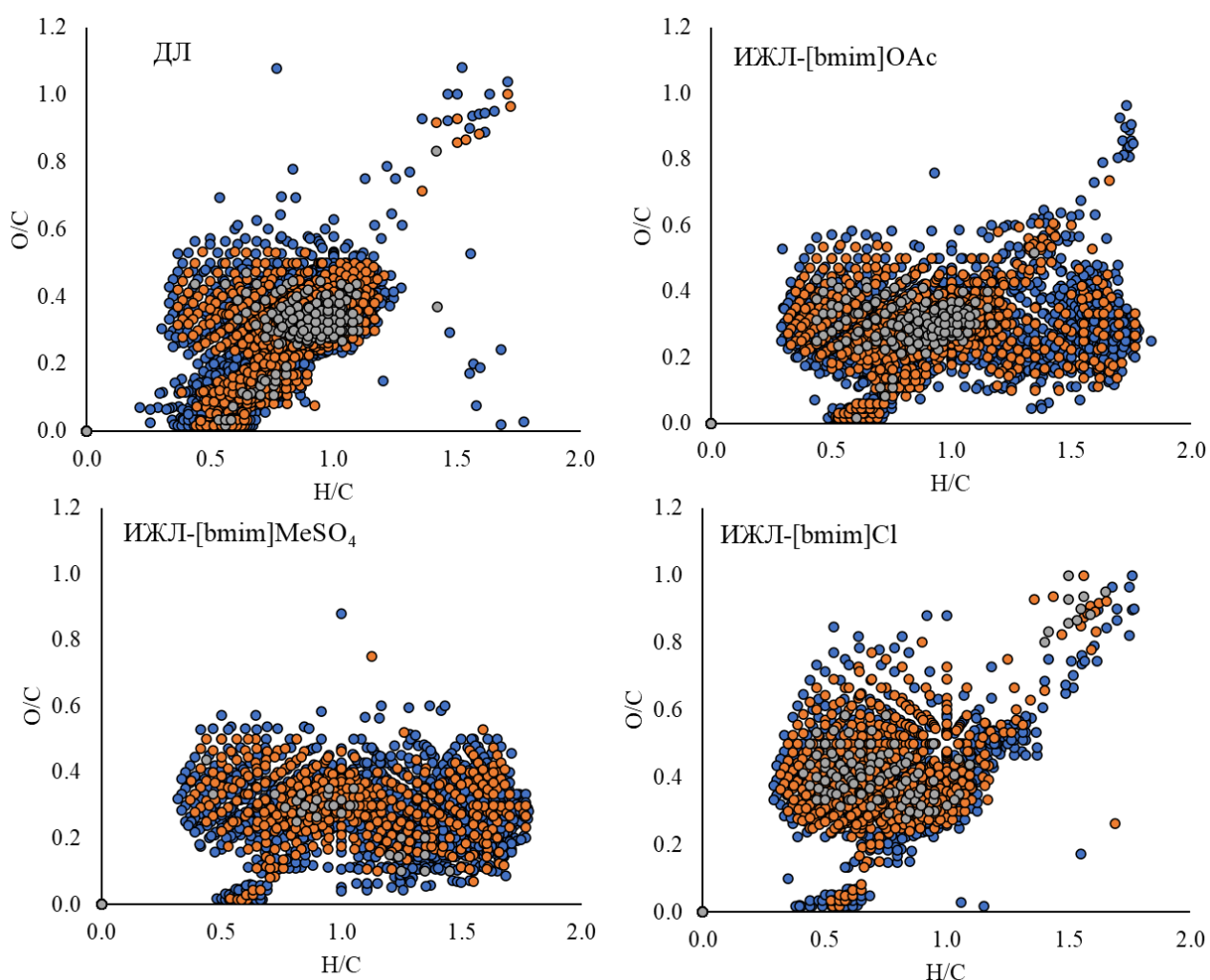


Рисунок 14 – Диаграммы Ван Кревелена препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄ и ДЛ. Цветами точек обозначены относительные интенсивности соответствующих пиков в масс-спектрах: 0,1–1% (синий), 1–10% (коричневый), >10% (серый).

Они могут быть связаны как с продуктами алкилирования олигомеров лигнина, так и, частично, с продуктами разложения ИЖ и лигнина. Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах, относящихся к этой области, соответствуют соединениям с элементным составом $C_{28}H_{44}O_3$, $C_{20}H_{30}O_3$, $C_{20}H_{34}O_9$, $C_{18}H_{32}O_3$ и т.д. и значениями RDB 3–7, которые могут содержать не более одного бензольного (или двух фурановых) колец. Детальное изучение их структур методом tandemной масс-спектрометрии затруднено из-за невозможности выделения соответствующих ионов в квадрупольном масс-филт্রে вследствие присутствия большого числа изобарных соединений.

Образец ДЛ не содержит азотсодержащих соединений в значительных количествах, но в препаратах ИЖЛ были обнаружены сотни компонентов, содержащих до десяти атомов азота и дающих слабые сигналы в масс-спектрах. Элементный состав таких структур в основном соответствует области $H/C = 0,5-1,5$ и $N/C = 0,0-0,3$, смещенной вдоль оси H/C на 0,1–0,2 единицы по сравнению с соединениями класса СНО (Рис. 15).

Обнаруженные соединения можно отнести к продуктам связывания карбена $bmim$ с олигомерами лигнина, приводящего к увеличению соотношения H/C или продуктов деструкции ИЖ. Значения RDB обнаруженных азотсодержащих соединений могут достигать 30–35, что косвенно свидетельствует о наличии в их структуре фрагментов лигнина и согласуется с данными спектроскопии ЯМР. Следует отметить, что наибольшие интенсивности сигналов и разнообразие азотсодержащих структур характерны для ИЖЛ- $[bmim]OAc$, что также хорошо согласуется с выводами, сделанными на основании изучения функционального и элементного состава образцов ИЖ-лигнина.

Таким образом, выделение лигнина с использованием ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия сопровождается образованием значительного разнообразия азотсодержащих олигомеров и накоплением продуктов деструкции ИЖ в составе биополимера. На основании пункта 1.3 можно выдвинуть предположение о том, что азотсодержащие олигомеры образуются за счёт взаимодействия карбена $bmim$ или продуктов деструкции ИЖ с электрон-дефицитными, преимущественно альдегидными, функциональными группами. Также вероятно, что во взаимодействие с карбеном $bmim$ вступают продукты деполимеризации лигнина. Наличие продуктов деструкции ИЖ и азотсодержащих олигомеров в составе ИЖ-лигнинов приводит к обнаружению до 2,2% азота в элементном составе.

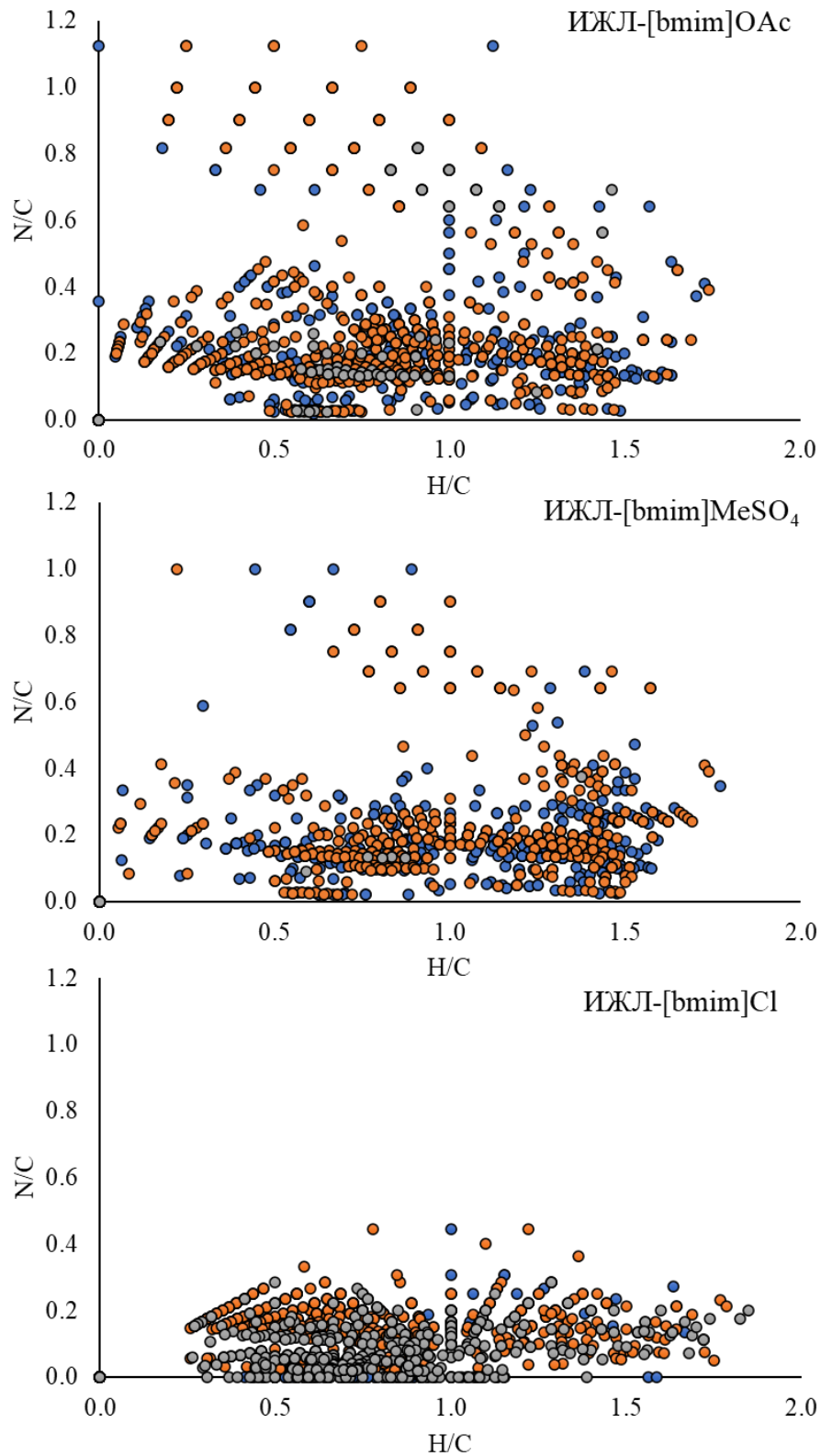


Рисунок 15 – Диаграммы Ван Кревелена азотсодержащих соединений препаратов ИЖЛ-[bmim]OAc, ИЖЛ-[bmim]Cl, ИЖЛ-[bmim]MeSO₄. Цветами точек обозначены относительные интенсивности соответствующих пиков в масс-спектрах: 0,1–1% (синий), 1–10% (коричневый), >10% (серый).

3.2 Модификация лигнина в среде ионной жидкости

Основываясь на литературных данных пункта 1.3 и 3.1 о возможности образования карбена bmim^+ и его ковалентного связывания с альдегидными группами, состава азотсодержащих соединений в лигнинах, выделенных с использованием ИЖ было выдвинуто предположение о протекании реакций взаимодействия лигнина с карбеном bmim^+ в процессе его растворения и деполимеризации в среде ИЖ. Целью данного раздела является более детальное изучение влияния температуры, продолжительности обработки и природы аниона на свойства препаратов лигнина, получаемых с использованием ИЖ на примере лигнина с известными свойствами (диоксанлигнин).

3.2.1 Деполимеризация и конденсация лигнина в среде ИЖ

Молекулярно-массовые распределения исследуемых препаратов демонстрируют наличие трех фракций (<2 кДа, $2-4$ кДа и >4 кДа), содержание которых варьируется в зависимости от условий термической обработки (Рис. 16). Термическая обработка в среде ИЖ приводит к смещению пика в диапазоне $2-4$ кДа в сторону более высоких масс для всех образцов, кроме ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{OAc}$ -24 ч/150 °С). Это происходит за счет конденсации фракций с массой <2 кДа, вследствие образования углерод-углеродных связей. Степень конденсации образцов ИЖ-ДЛ уменьшается в ряду $[\text{bmim}]\text{Cl} > [\text{bmim}]\text{MeSO}_4 > [\text{bmim}]\text{OAc}$ и коррелирует с увеличением параметра pK_a , соответствующей применяемым анионам (соляная, метансульфоновая и уксусная кислоты, соответственно). Таким образом, в среде всех исследуемых ИЖ наблюдается конденсацией лигнина под влиянием кислой среды ИЖ в присутствии остаточной воды.

Аналогичное, но менее выраженное, влияние ИЖ на выделяемый лигнин наблюдалось в пункте 4.1.1. Однако, данные, полученные на примере ИЖ-ДЛ свидетельствуют о том, что конденсация лигнина происходит непосредственно при растворении биополимера в ИЖ (Табл. 11–13).

Термическая обработка ДЛ в среде $[\text{bmim}]\text{OAc}$ при всех исследуемых температурах в течение 2 часов приводит к увеличению M_w в $1,5-2,5$ раза (Табл. 11). Наибольшее увеличение M_w наблюдается для образца ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{OAc}$ -2 ч/100 °С). Увеличение продолжительности обработки при исследуемых температурах приводит к постепенной деполимеризации образцов лигнина. Наблюдается 2-кратное снижение M_w , что соответствует увеличению содержания фракции с массой <2 кДа в результате разрушения фракций с массами >4 кДа. Содержание фракций с массами $2-4$ кДа снижается только после почти полной деградации олигомеров с массами >4 кДа.

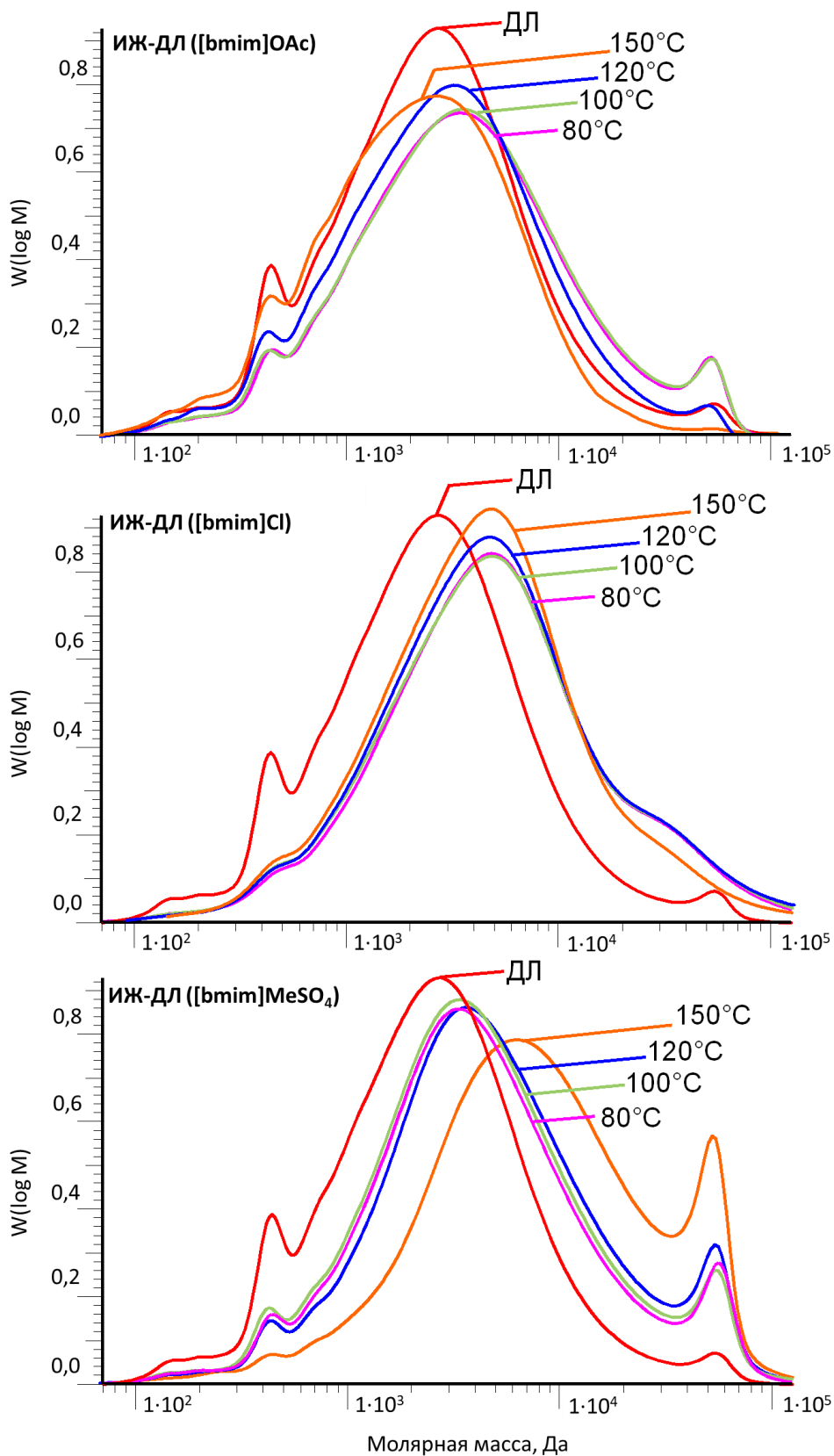


Рисунок 16– Молекулярно-массовое распределение препаратов ИЖ-ДЛ([bmim]OAc), ИЖ-ДЛ([bmim]Cl), ИЖ-ДЛ([bmim]MeSO₄), термически обработанных в течение 24 ч при 80, 100, 120 и 150 °С

Таблица 11 – Молекулярно-массовые свойства образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc)

Образец	M _n , кДа	M _w , кДа	(M _w /M _n)	Содержание фракции, %		
				<2 кДа	2–4 кДа	>4 кДа
ДЛ	1,8	4,6	3,5	10	88	2
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/80 °С)	1,8	9,5	5,2	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/80 °С)	1,8	9,3	5,3	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/80 °С)	1,7	9,1	5,1	6	88	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/80 °С)	1,5	7,7	5,1	7	88	5
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/100 °С)	1,7	10,0	5,0	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/100 °С)	1,7	9,7	5,6	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/100 °С)	1,7	8,6	4,9	6	88	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/100 °С)	1,4	7,7	5,5	7	88	5
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/120 °С)	1,7	8,8	5,2	6	88	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/120 °С)	1,5	7,9	5,5	8	88	4
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/120 °С)	1,5	7,7	5,0	8	88	4
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/120 °С)	1,2	5,7	4,8	10	88	2
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/150 °С)	1,4	6,6	5,0	9	88	3
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/150 °С)	1,4	5,4	4,0	10	88	2
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/150 °С)	1,3	4,9	4,3	11	88	1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С)	1,2	3,6	3,0	12	87	1

Таблица 12 – Молекулярно-массовые свойства образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl)

Образец	M _n , кДа	M _w , кДа	(M _w /M _n)	Содержание фракции, %		
				<2 кДа	2–4 кДа	>4 кДа
ДЛ	1,8	4,6	3,5	10	88	2
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/80 °С)	2,9	13,8	4,8	4	82	14
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/80 °С)	2,1	13,5	5,8	4	82	14
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/80 °С)	1,9	11,7	6,3	4	83	13
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/80 °С)	2,2	10,9	5,0	4	85	11
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/100 °С)	2,2	12,4	5,1	4	83	13
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/100 °С)	2,3	12,0	6,2	4	84	12
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/100 °С)	2,1	11,1	5,6	5	84	11
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/100 °С)	2,3	11,1	4,8	5	84	11
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/120 °С)	2,5	11,2	4,1	5	84	11
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/120 °С)	2,2	11,0	5,2	5	85	10
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/120 °С)	2,5	10,9	4,3	4	86	10
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/120 °С)	2,7	10,4	3,9	4	86	10
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/150 °С)	2,4	11,1	4,5	4	87	10
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/150 °С)	2,7	10,7	4,0	4	87	9
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/150 °С)	2,5	9,1	3,6	4	88	8
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С)	2,5	7,8	3,1	4	88	8

В среде [bmim]Cl наибольший прирост (в 3 раза) M_w наблюдается уже для образца ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/80 °С). При этом конденсации подвергаются фракции с массами <1 кДа и 2–4 кДа (Табл. 12). При увеличении продолжительности и температуры обработки начинают

преобладать процессы деполимеризации лигнина и M_w уменьшается в 1,4 раза за счёт деградации наиболее конденсированных фракций. Так, содержание фракции с массой 2–4 кДа увеличивается за счет деградации олигомеров с массой >4 кДа и конденсации продуктов деполимеризации с массой <2 кДа.

Таблица 13 – Молекулярно-массовые свойства образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄)

Образец	M_n , кДа	M_w , кДа	(M_w/M_n)	Содержание фракции, %		
				<2 кДа	2–4 кДа	>4 кДа
ДЛ	1,8	4,6	3,5	10	88	2
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/80 °С)	2,0	7,7	4,4	6	88	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/80 °С)	2,0	8,0	4,2	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/80 °С)	2,0	8,3	4,1	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/80 °С)	2,0	9,4	4,9	5	88	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/100 °С)	2,1	8,0	4,1	6	88	5
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/100 °С)	2,1	8,3	4,2	6	88	5
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/100 °С)	2,1	8,6	4,1	5	89	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/100 °С)	2,2	9,0	4,5	4	90	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/120 °С)	2,3	8,9	4,2	4	90	6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/120 °С)	2,3	9,4	4,1	3	90	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/120 °С)	2,6	10,7	4,1	4	89	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/120 °С)	2,7	11,5	4,5	4	88	8
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/150 °С)	2,4	9,6	4,1	4	89	7
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/150 °С)	2,7	11,1	4,2	3	89	8
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/150 °С)	3,2	13,1	4,0	2	86	12
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/150 °С)	3,4	15,2	4,4	2	84	14

В среде [bmim]MeSO₄ также протекают процессы деполимеризации (Табл. 13). Так, непродолжительная (4 часа) термическая обработка ДЛ при 80–100°С сопровождается незначительными снижением содержания ранее образовавшихся фракций с массами >4 кДа. Однако, дальнейшее увеличение температуры и продолжительности обработки приводит к конденсации получаемых препаратов ИЖ-ДЛ, что сопровождается снижением содержания фракций <2 кДа и 2–4 кДа, а также к значительному увеличению доли олигомеров с массой >4 кДа. В результате значение M_w увеличивается в 1,6 раза.

Примечательно, что в случае [bmim]OAc и [bmim]Cl наблюдается постепенное увеличение однородности молекулярно-массового распределения получаемых препаратов. В случае же [bmim]MeSO₄ степень полидисперсности получаемых препаратов варьируется в узком диапазоне ($4,4 \pm 0,5$) вне зависимости от условий термической обработки.

Вероятно, что в случае [bmim]OAc и [bmim]Cl ковалентное связывание катиона bmim или продуктов его термической деструкции с продуктами деполимеризации лигнина способствует стабилизации азотсодержащих олигомеров в ИЖ за счёт наличия заряженных

фрагментов. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что более высокая основность [bmim]OAc и [bmim]Cl по сравнению с [bmim]MeSO₄ способствует образованию высокорекреационного имидазолиевого карбена, который способен ковалентно связываться с электрон-дефицитными группами лигнина.

3.2.2 Влияние термической обработки в среде ИЖ на элементный состав лигнина

Изменение элементного состава образцов ИЖ-ДЛ также подтверждает значительную модификацию ДЛ в среде ионных жидкостей. Наибольший интерес в данном случае представляют данные по изменению содержания азота и серы в исследуемых образцах (Табл. 14–16). Для всех исследуемых образцов ИЖ-ДЛ характерно наличие азота в элементном составе. В случае [bmim]OAc и [bmim]MeSO₄ наблюдается рост содержания азота по мере увеличения продолжительности и температуры обработки. Для ДЛ в среде [bmim]Cl характерно незначительное варьирование содержания азота около 1%.

Наличие азота в составе ИЖ-ДЛ обусловлено наличием остаточной ИЖ или продуктов её термической деструкции, состав которых был охарактеризован в пункте 3.2, а также азотсодержащих олигомеров лигнина, наличие которых было продемонстрировано в пункте 4.1.5. В то время, как для образцов ИЖЛ в пункте 4.1.3 характерно наличие около 2 % азота, для препаратов ИЖ-ДЛ наблюдается рост содержания азота до 6,5 %.

Для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc) наблюдается постепенный рост содержания азота по мере увеличения температуры и продолжительности обработки (Табл. 14). Наличие 6,5% азота в ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °C) может свидетельствовать о наличии около 30 катионов bmim на 100 фенолпропановых структурных единиц. Также наблюдается рост содержания углерода и водорода в элементном составе, что обусловлено постепенной деполимеризацией исследуемых препаратов.

Рост содержания азота в элементном составе по мере увеличения температуры и продолжительности обработки также наблюдается для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄) (Табл. 15). Наличие 4,7 % азота в элементном составе свидетельствует о присутствии около 23 катионами bmim на 100 ароматических единиц лигнина. Учитывая, что [bmim]MeSO₄ должен проявлять меньшую реакционную способность по отношению к лигнину, как это было показано в главе 1.3 можно предположить, что большая часть азота в данном случае обусловлена несвязанным катионом bmim.

Модификация лигнина в среде [bmim]MeSO₄ может привести к прочному нековалентному связыванию катиона bmim вследствие образования солей с группами лигнина. Это могут быть серосодержащие группы, образующиеся при взаимодействии с анионом. О наличии данных групп свидетельствует наличие серы в элементном составе.

При этом содержание серы в элементном составе растёт от 0,3 до 9,9% по мере увеличения температуры и продолжительности обработки. Аналогичное взаимодействие возможно в случае ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc) за счет взаимодействия с ацетатными группами.

Таблица 14 – Элементный состав препаратов ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc)

Образец	Элементный состав, %				
	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
ДЛ	62,6	7,3	0,0	0,0	30,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/80 °С)	63,8	7,0	1,1	0,0	28,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/80 °С)	64,1	7,2	1,2	0,0	27,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/80 °С)	65,4	7,8	1,5	0,0	25,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/80 °С)	63,9	7,9	2,4	0,0	25,8
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/100 °С)	64,5	7,4	1,1	0,0	27,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/100 °С)	64,4	7,2	1,2	0,0	27,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/100 °С)	66,2	7,4	1,3	0,0	25,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/100 °С)	64,5	7,7	2,1	0,0	25,7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/120 °С)	65,1	7,3	1,2	0,0	26,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/120 °С)	64,9	7,3	1,3	0,0	26,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/120 °С)	64,9	6,6	1,3	0,0	27,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/120 °С)	65,1	8,0	3,3	0,0	24,7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-2 ч/150 °С)	66,5	7,2	2,0	0,0	24,2
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-4 ч/150 °С)	64,5	6,9	2,3	0,0	26,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-8 ч/150 °С)	64,7	6,5	4,0	0,0	26,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С)	65,5	8,2	6,5	0,0	19,7

Таблица 15 – Элементный состав препаратов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄)

Образец	Элементный состав, %				
	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
ДЛ	62,6	7,3	0,0	0,0	30,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/80 °С)	62,3	6,2	1,6	0,0	29,9
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/80 °С)	63,1	6,3	1,2	0,3	29,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/80 °С)	62,8	6,2	0,7	0,0	30,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/80 °С)	60,2	6,6	2,7	1,2	29,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/100 °С)	62,4	6,3	1,9	0,7	28,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/100 °С)	62,3	6,0	2,0	0,9	28,8
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/100 °С)	62,2	6,3	2,2	1,1	28,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/100 °С)	59,2	6,8	3,6	1,9	28,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/120 °С)	58,0	6,1	2,2	2,1	30,6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/120 °С)	61,5	6,4	2,8	1,7	27,6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/120 °С)	60,2	6,1	3,4	2,9	27,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/120 °С)	60,1	6,9	3,8	2,0	27,2
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -2 ч/150 °С)	59,9	6,2	2,7	2,7	27,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -4 ч/150 °С)	60,5	6,2	3,4	2,5	27,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -8 ч/150 °С)	58,2	5,9	3,8	9,4	22,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/150 °С)	58,3	5,2	4,7	9,9	21,9

Для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄) также наблюдается постепенное снижение содержания водорода в элементном составе, обусловленное конденсацией лигнина в среде ИЖ. Аналогичное снижение содержания водорода в элементном составе лигнина наблюдается при его термической обработке в среде [bmim]Cl (Табл. 16). Вероятно, что для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl) накоплению более 1.5% азота препятствует быстрая конденсация лигнина в среде ИЖ. Высокая термальная стабильность [bmim]Cl (глава 3) по сравнению с [bmim]OAc, отсутствие значительного количества кислотных групп позволяет сделать предположение о том, что большая часть азота (около 0,9 %) в элементном составе обусловлена наличием химически связанного катиона bmim.

Таблица 16 – Элементный состав препаратов ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl)

Образец	Элементный состав, %				
	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
ДЛ	62,6	7,3	0,0	0,0	30,1
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/80 °С)	64.1	6.1	0.8	0,0	29.0
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/80 °С)	60.1	6.1	2.0	0,0	31.8
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/80 °С)	63.8	6.1	1.0	0,0	29.1
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/80 °С)	64.7	6.0	1.0	0,0	28.3
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/100 °С)	64.4	6.0	0.7	0,0	28.9
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/100 °С)	63.3	5.9	1.5	0,0	29.3
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/100 °С)	64.2	5.9	0.9	0,0	29.0
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/100 °С)	64.8	5.9	0.9	0,0	28.4
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/120 °С)	64.6	6.0	0.6	0,0	28.8
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/120 °С)	63.4	5.9	1.4	0,0	29.3
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/120 °С)	64.4	5.8	0.8	0,0	29.0
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/120 °С)	64.9	5.9	0.9	0,0	28.3
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-2 ч/150 °С)	64.7	5.9	0.6	0,0	28.8
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-4 ч/150 °С)	65.5	5.6	0.8	0,0	28.1
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-8 ч/150 °С)	64.9	5.8	0.7	0,0	28.6
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С)	65.0	5.8	0.9	0,0	28.3

На основании данных по изменению молекулярно-массового распределения и элементного состава ДЛ в среде ионных жидкостей можно сделать предположение о том, что конденсация лигнина в среде ионных жидкостей протекает быстрее, чем взаимодействие с катионом bmim. Ковалентное связывание катиона bmim с лигнином, вероятно, происходит при разрушении простых эфирных связей. При этом, присоединение катиона bmim способствует стабилизации заряженных фрагментов лигнина и, как следствие, деполимеризации и росту однородности получаемых препаратов ИЖ-лигнина. При этом модификация ДЛ в среде ИЖ достигается только при длительной термической обработке (8–24 ч) и повышенных температурах (120–150 °С). Препараты ИЖ-лигнина, полученные при температурах 80–120 °С и продолжительности обработки до 8 ч, вероятно,

должны быть схожи по своим свойствам с исходным ДЛ за исключением наличия примесей несвязанной ИЖ. Данные предположения соответствуют результатам главы 4.1, где выделенные препараты ИЖ-лигнина (6 ч, 120 °С) характеризуются схожими свойствами с ДЛ.

3.2.3 Изменение функционального состава и содержания межструктурных связей

Образцы лигнина, полученные при непродолжительной обработке и относительно невысокой температуре (6 ч, 120 °С) были охарактеризованы ранее в главе 4.1. Было установлено, что своим свойствам данные препараты лигнина близки к свойствам малоизменённого ДЛ за исключением наличия азота в элементном составе за счёт наличия остаточной ионной жидкости и связанного катиона bmim или продуктов деструкции. В главе 1.3 было показано, что при фракционировании лигноцеллюлозной биомассы требуется продолжительная обработка до 24 ч при температурах 120–150 °С. В связи с этим далее характеризовались образцы, полученные в результате термической обработки ДЛ в течение 24 ч при температурах 120–150 °С. При этом, связи с высокой растворяющей способностью, в случае использования $[\text{bmim}]\text{OAc}$ были также охарактеризованы препараты, полученные при меньших температурах.

Результаты функционального анализа образцов ИЖ-ДЛ методом спектроскопии (^{13}C и ^{31}P) ЯМР отражают значительную модификацию ДЛ в ионной жидкости (Табл. 17). Для образцов ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{OAc}$ и $[\text{bmim}]\text{Cl}$) наблюдается снижение содержания метоксильных групп, что обусловлено протеканием побочных процессов деметоксилирования при повышенных температурах обработки. Для образцов ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$) влияние процесса деметоксилирования нивелируется влиянием аниона и наблюдается рост содержания метоксильных групп за счёт метилирования гидроксильных групп. Примечательно, что даже при продолжительной обработке содержание метоксильных групп изменяется не более чем на 20%.

Значительно большей модификации подвергаются гидроксильные и карбонильные функциональные группы. Взаимодействие с анионом в среде $[\text{bmim}]\text{OAc}$ (ацетилирование) и $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ (метилирование и присоединение серосодержащих групп) приводит к снижению содержания алифатических, а в случае $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ и фенольных гидроксильных групп. Постепенная деполимеризация лигнина в среде $[\text{bmim}]\text{OAc}$ способствует росту содержания фенольных гидроксильных групп. В случае $[\text{bmim}]\text{Cl}$ значительной модификации алифатических и фенольных гидроксильных групп не происходит и их содержание незначительно растёт по мере постепенной деполимеризации

лигнина. Примечательно, что степень модификации гидроксильных групп убывает в ряду [bmim]MeSO₄>>[bmim]OAc>[bmim]Cl.

Таблица 17 – Функциональный состав препаратов ИЖ-ДЛ, обработанных в течение 24 ч и 120–150 °С, определённый с помощью ³¹P и ¹³C спектроскопии ЯМР.

Образец	в % от массы образца				на 100 ароматических единиц	
	ОН _{общ.}	ОН _{фен.}	ОН _{алиф.}	СООН	-ОСН ₃	С=О
ДЛ	9,1	3,3	5,8	0,1	96,1	10,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-80 °С)	9,9	3,5	6,4	0,4	94,1	2,3
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-100 °С)	9,7	3,9	5,8	0,5	91,1	1,4
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-120 °С)	8,7	4,0	4,7	0,7	80,1	0,6
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-150 °С)	8,6	5,1	3,5	1,4	79,1	0,0
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-150 °С)	10,4	4,3	6,1	0,2	82,3	1,6
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -150 °С)	2,7	1,4	1,3	0,2	106,0	3,0

Содержание альдегидных групп уменьшается при термической обработке для всех исследуемых образцов, что обусловлено их ковалентным связыванием с катионом bmim. Количество альдегидных групп уменьшается в ряду [bmim]MeSO₄>[bmim]Cl>>[bmim]OAc, что коррелирует с увеличением основности ионных жидкостей, т. е. способности образовывать карбен bmim (глава 1.3), который взаимодействует с лигнином.

Примечательно, что наибольшее влияние на изменение функционального состава получаемых препаратов лигнина оказывает не продолжительность обработки, а её температура и природа применяемого аниона. При этом функциональный состав подвергается наименьшим изменениям в среде [bmim]Cl, в случае [bmim]OAc в основном изменяется содержание электрон-дефицитных структур (карбонильные группы) за счёт взаимодействия с катионом bmim, а в случае [bmim]MeSO₄ электрон-избыточные структуры (гидроксильные группы) за счёт взаимодействия с анионом.

Для исследуемых препаратов ИЖ-ДЛ также наблюдается значительное изменение содержания межструктурных связей (Табл. 18). Для всех исследуемых препаратов ИЖ-ДЛ наблюдается снижение содержания β-O-4 связей, которые являются наименее термолабильными. При использовании [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄ наблюдается наименьшее содержание данного вида связей в лигнине несмотря на большие значения молекулярных масс. Это обусловлено активным образованием углерод-углеродных связей в кислой среде данных ИЖ. Постепенное снижение содержания β-O-4 связей в случае [bmim]OAc коррелирует с постепенной деполимеризацией препаратов лигнина.

Таблица 18 – Содержание межструктурных связей в образцах ИЖ-ДЛ, обработанных в течение 24 ч и 80–150 °С, определённый с помощью двумерной спектроскопии ЯМР.

Образец	На 100 ароматических единиц		
	β -O-4	α -O-4/ β -5	α -O- γ / β - β
ДЛ	21.4	7.4	3.5
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-80 °С)	19.1	9.3	5.0
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-100 °С)	14.4	6.2	3.9
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-120 °С)	12.0	5.4	3.7
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-150 °С)	4.1	1.1	2.3
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-150 °С)	3.6	4.4	3.4
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -150 °С)	0.0	8.4	1.1

Примечательно, что α -O-4/ β -5 связи проявляют устойчивость к гидролитическому действию ИЖ. Заметная деградация данного типа связей наблюдается только при температурах выше 120 °С. При этом в образцах обработанных при 150 °С устойчивость данного типа связей снижается по мере увеличения основности применяемой ИЖ. Так, при использовании [bmim]MeSO₄ возрастает относительное содержание данного типа связей. Вероятно, что деградация α -O-4/ β -5 либо требует предварительного депротонирования данного фрагмента, либо обусловлена взаимодействием с катионом bmim.

Связи α -O- γ / β - β также проявляют устойчивость к действию ИЖ при температурах ниже 120 °С. Однако, повышение температуры способствует их деградации только в случае использования [bmim]OAc и [bmim]MeSO₄. В случае [bmim]Cl даже длительная обработка при повышенной температуре не оказывает влияния на содержание данного типа связей. Вероятно, что деградация простых эфирных связей в структуре α -O- γ / β - β требует предварительной модификации гидроксильных групп.

3.2.4 Оценка степени модификации лигнина в среде ИЖ

Для более детальной структурной характеристики и оценки степени модификации полученных образцов ИЖ-ДЛ была использована двумерная спектроскопия ЯМР. Область ароматических структур (Рис. 17) содержит интенсивные сигналы, принадлежащие атомам в положениях 2, 5 и 6 гваяцилпропановой структурной единицы (G₂, G₅ и G₆, соответственно).

Спектры ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/80–150 °С) содержат интенсивные сигналы, обусловленные наличием несвязанного катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (δ C/ δ H 135,9/9,06; 121,7/7,71; 123,1/7,63; 48,2/4,10; 35,2/3,80; 31,1/1,71; 18,5/1,21; и 13,0/0,85) и 1-бутилимидазолиевых структур (при δ C/ δ H 136,8/7,60; 118,9/7,14; 128,0/6,87; 45,3/3,94; 32,3/1,66; 18,9/1,21; и 13,2/0,87), соответственно.

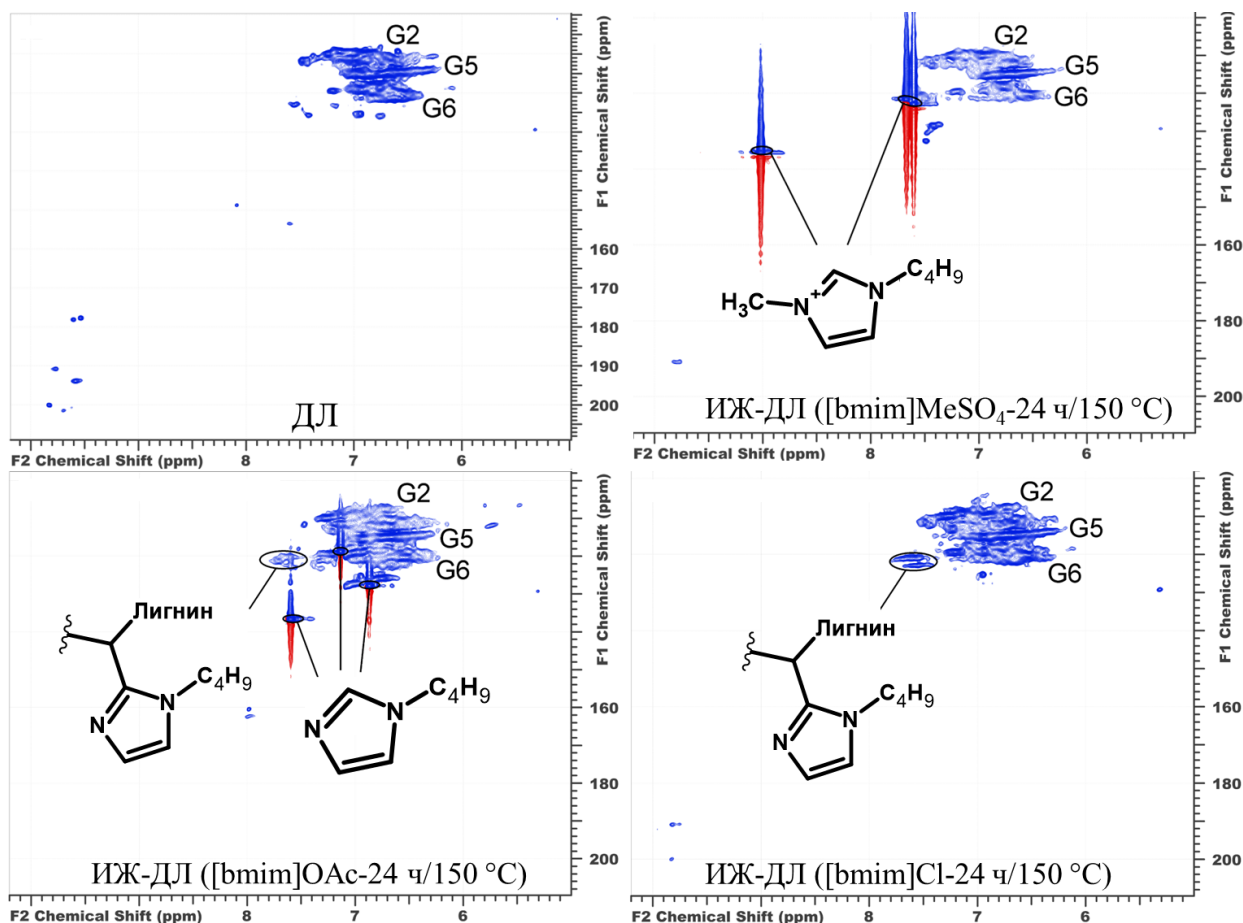


Рисунок 17 – $[^1\text{H}-^{13}\text{C}]$ HSQC-спектры ароматической области препаратов ДЛ и ИЖ-ДЛ (24 ч/150 °C), полученных с использованием $[\text{bmim}]\text{OAc}$, $[\text{bmim}]\text{Cl}$ и $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$

В случае ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{Cl}$ -24 ч/150 °C) не было обнаружено сигналов, соответствующих несвязанному имидазолиевому катиону. Однако на спектре присутствуют сигналы связанного с лигнином 1-бутилимидазолия, но с гораздо меньшей интенсивностью. Об их присутствии свидетельствуют несколько характерных перекрестных пиков при $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 121,1/7,58; 123,0/7,56; 47,5/4,11; 35,1/3,79; 31,1/1,55; 18,6/1,15 и 13,0/0,82. Однако из-за слабой интенсивности сигналов невозможно было определить тип связи ИЖ с лигнином. Предполагается, что это может быть ковалентная связь между C_2 -атомом 1-бутилимидазолия и α -атомом пропановой цепи в структурной единице лигнина. Аналогичные перекрестные пики обнаружены для образца ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{OAc}$ -24 ч/150 °C). В случае ИЖ-ДЛ ($[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ -24 ч/150 °C) интенсивные сигналы несвязанной ионной жидкости препятствуют обнаружению этих перекрестных пиков.

Приблизительный расчет количества ковалентно связанного катиона bmim может быть сделан на основании элементного состава (общее содержание ИЖ в пересчёте на 1-

бутил-3-метилимидазол) и данных 2D спектроскопии ЯМР (содержание несвязанного 1-бутил-3-метилимидазола и 1-бутилимидазола) (Табл. 19).

Таблица 19 – Содержание ИЖ (на 100 ароматических единиц) в препаратах ИЖ-ДЛ, термически обработанных в течение 24 ч при 80–150 °С

Образец	Общее содержание	Свободная ИЖ	Связанная ИЖ
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-80 °С)	12,0	9,1	2,9
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-100 °С)	10,5	6,5	4,0
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-120 °С)	16,5	11,9	4,6
ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-150 °С)	32,5	21,7	10,8
ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -150 °С)	23,5	23,0	0,5
ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-150 °С)	4,5	0,0	4,5

Количество связанной ионной жидкости варьирует от 0,5 до 10,8 на 100 ароматических единиц и растет с увеличением основности ИЖ. Как и ожидалось, в случае ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) азот в составе лигнина в основном обусловлен наличием несвязанной ИЖ. Для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) наоборот характерно наличие связанного с лигнином имидазола. Отсутствие свободной ИЖ в составе ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-150 °С) коррелирует с данными главы 4.2.2 и подтверждает предположение о том, что наличие кислородсодержащих групп в образцах, полученных с использованием [bmim]OAc и [bmim]MeSO₄ является основной причиной прочного нековалентного связывания катиона bmim с лигнином.

Анализ алифатической кислородсодержащей области спектров HSQC также указывает на значительную модификацию ДЛ в ионных жидкостях (Рис. 18, 19).

Наибольшая модификация наблюдается для ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С). Гваяцильные единицы в структуре этого лигнина соединены в основном α -O-4/ β -5 и β - β связями, образуя структурные фрагменты фенолкумарона, метилзамещенного фенолкумарона, диваланилтетрагидрофурана и, в меньшей степени, пинорезинола. Однако поперечные пики групп -СН- и -СН₂- в β и γ положениях пропановой цепи фенолкумарана смещены в область слабого поля, что можно объяснить присоединением серосодержащей группы к спиртовой гидроксильной группе (Рис. 20).

Смещение в область слабого поля наблюдается для всех сигналов, соответствующих α -O-4/ β -5 связям. Это позволяет предположить наличие около 8,4 на 100 а.е. серосодержащих групп в препарате ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С). Данное количество серосодержащих групп соответствует 8,4 % серы в элементном составе лигнина и хорошо коррелирует с данными СНNS-анализа. Однако, весьма вероятно, что в данном случае возможно присоединение серосодержащих групп и к другим алифатическим гидроксильным группам.

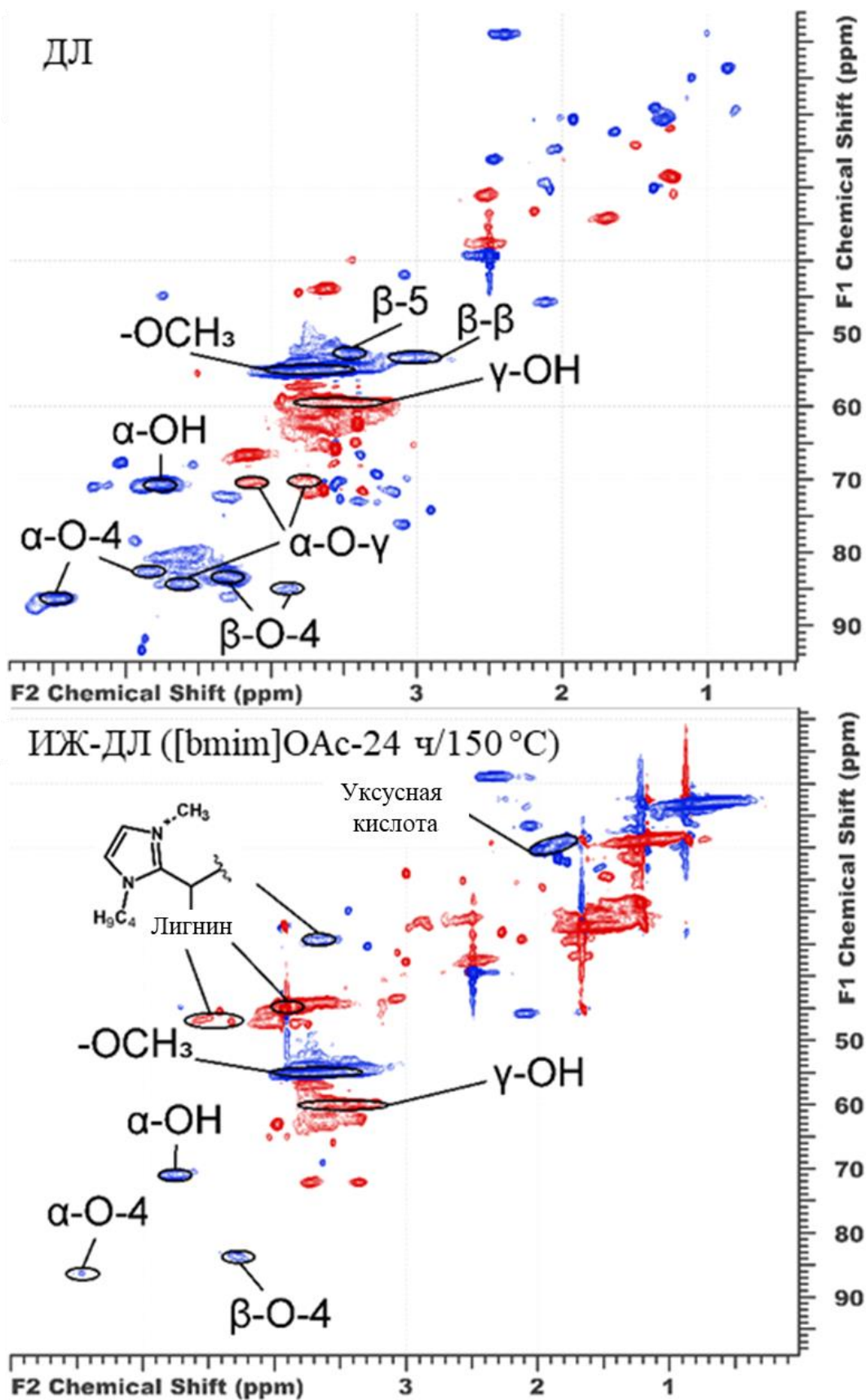


Рисунок 18 – $[^1\text{H}-^{13}\text{C}]$ HSQC-спектры алифатической области препаратов ДЛ и ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С)

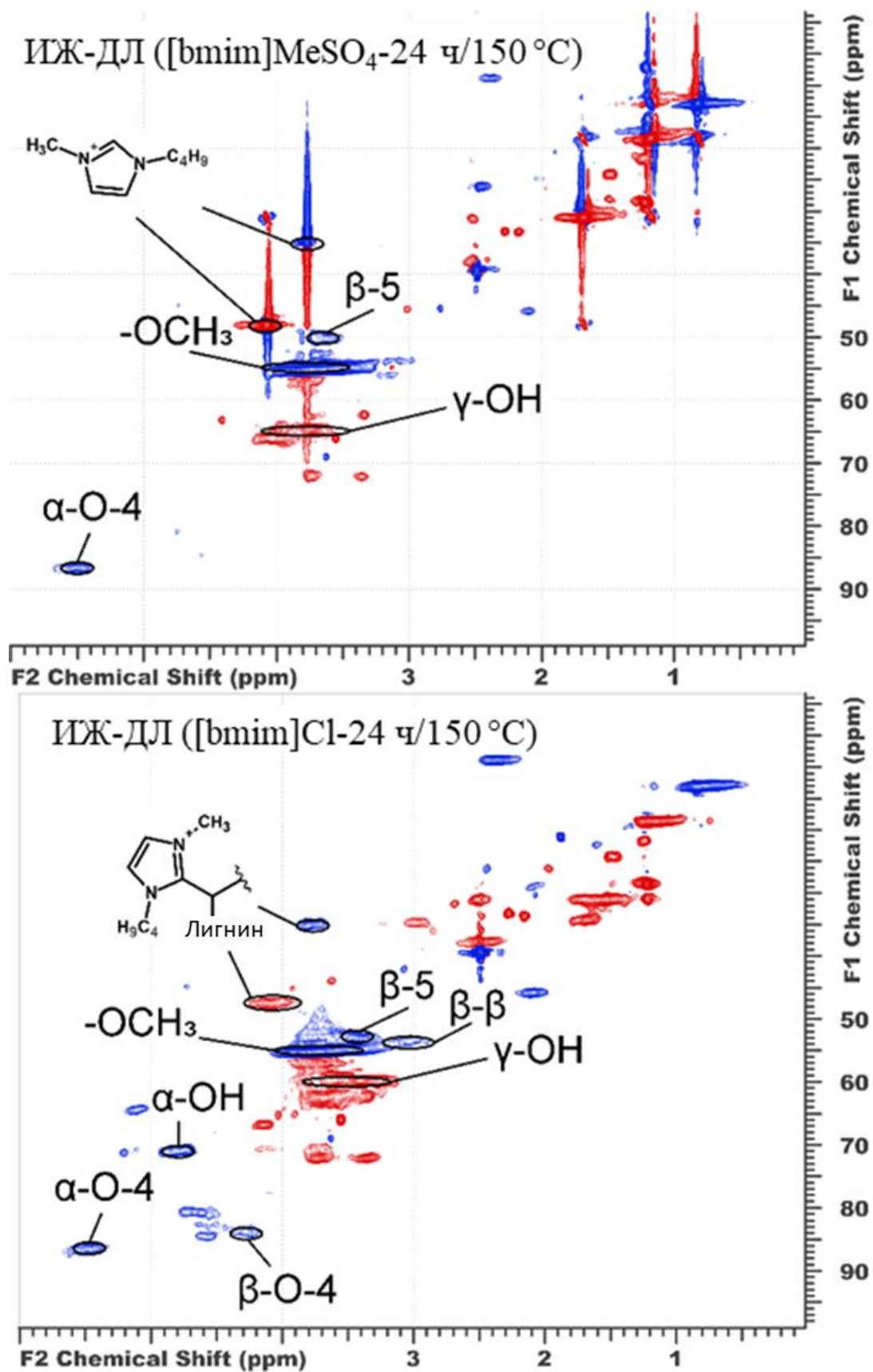


Рисунок 19 – [¹H-¹³C] HSQC-спектры алифатической области препаратов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С)

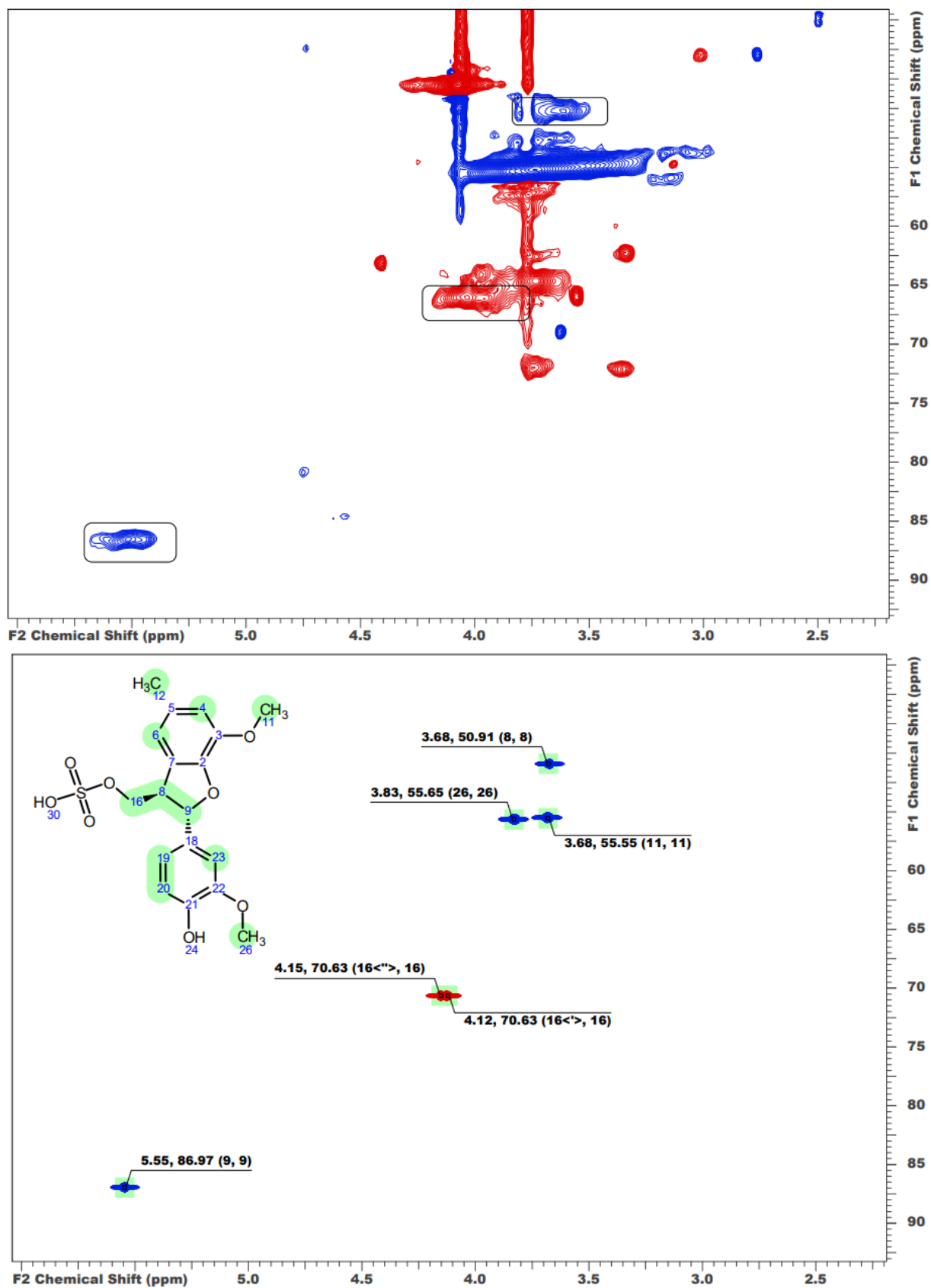


Рисунок 20 – Экспериментальный и рассчитанный HSQC спектр алифатической области ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С)

Соответственно, наличие серы в образцах лигнина, полученных с использованием [bmim]MeSO₄ в основном обусловлено наличием серосодержащих групп (Рис. 21).

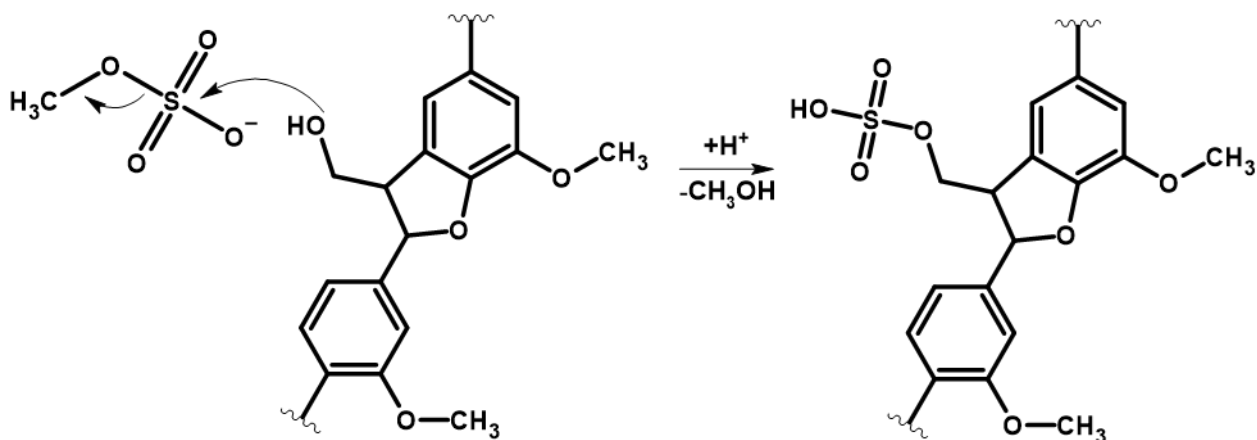


Рисунок 21 – Возможный механизм присоединения серосодержащей группы к фрагменту лигнина

В меньшей степени изменения наблюдались для образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С). Помимо описанных выше фрагментов, в составе этих лигнинов по-прежнему наблюдаются димеры β-ариловых эфиров, образованные за счет связи β-О-4, а также фрагменты лигнина с ковалентно связанным катионом bmim или 1-бутил-3-метилимидазолом.

В случае ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) были обнаружены сигналы продуктов деполимеризации лигнина, которые подверглись ацетилированию через алифатические гидроксильные группы и взаимодействию с катионом bmim через алифатические атомы углерода. Наличие на спектрах HSQC большого количества сигналов, которые накладываются друг на друга, затрудняют однозначную интерпретацию полученных данных для определения структур мономерных соединений лигнина. Однако, удалось подтвердить наличие связанного с катионом bmim продукта деполимеризации α-О-4/β-5 фрагмента с ацетильной алифатической группой (Рис. 22, 23). Доля ацетильных групп в данной структуре не превышает 0,6 на 100 ароматических единиц. Вероятно, что большинство ацетильных групп находятся при алифатических атомах углерода, что частично подтверждается данными двумерной спектроскопии ЯМР, но провести количественную оценку или определить точную структуру оказалось невозможно. Примечательно, что ранее в образце ИЖЛ-[bmim]OAc было обнаружено около 16 групп на 100 ароматических единиц.

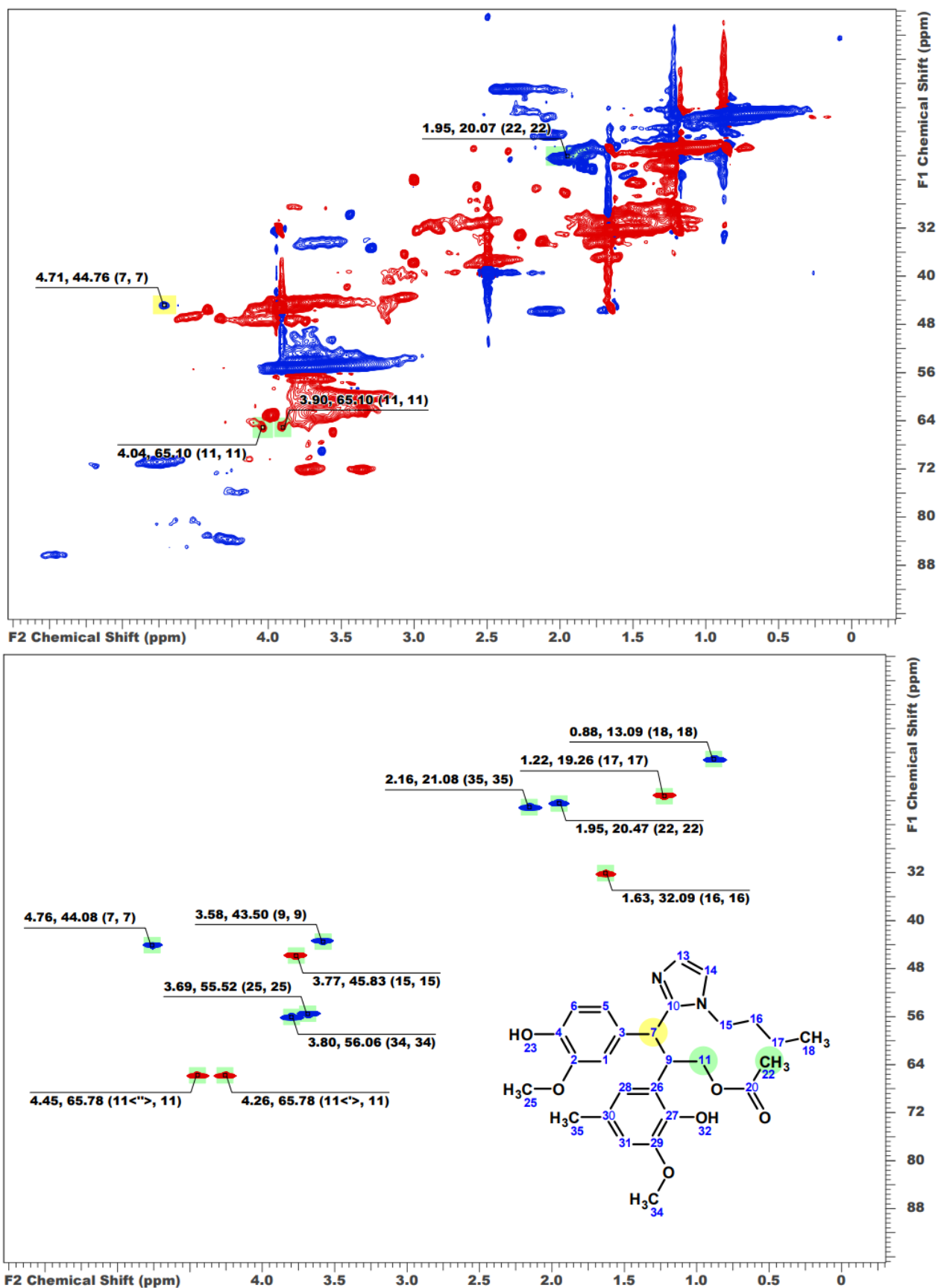


Рисунок 22 – Экспериментальный и рассчитанный HSQC спектр алифатической области ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °C)

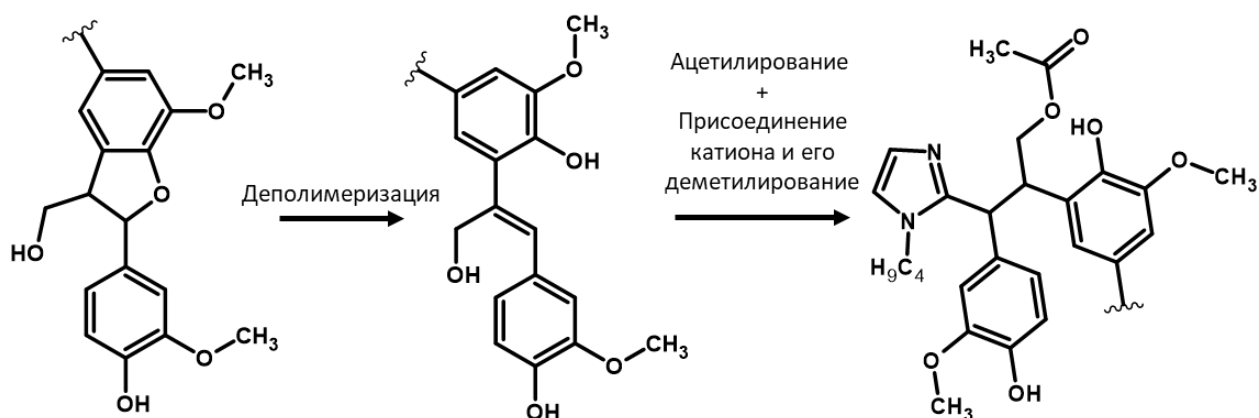


Рисунок 23 – Схема ацетилирования и взаимодействия с катионом bmim α -O-4/ β -5 фрагмента

3.2.5 Поиск азотсодержащих олигомеров лигнина методом масс-спектрометрии высокого разрешения

Данные, полученные с применением метода спектроскопии ЯМР, не позволяют сделать вывод о составе азотсодержащих олигомеров, образующихся при взаимодействии катиона bmim с ДЛЕ. Решение проблемы поиска и определения структурных формул азотсодержащих олигомеров лигнина может быть осуществлено методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Высокая полярность азотсодержащих олигомеров, обусловленная наличием связанного катиона bmim, делает возможным отделение моно-, ди- и тримеров путем ультразвуковой обработки препаратов ИЖ-ДЛ смесью ацетонитрил/вода. Однако, наиболее вероятен переход в раствор мономеров и димеров, что является ограничением для предложенного далее подхода. Для поиска азотсодержащих олигомеров лигнина использовали препараты, обработанные в среде ИЖ при 150 °С в течение 24 ч в связи с наибольшим содержанием в них азотсодержащих олигомеров в соответствии с данными предыдущей главы. Высокая способность азотсодержащих соединений к протонированию в растворах обуславливает применение в качестве метода ионизации режим электрораспыления с детектированием положительно заряженных ионов (ЭРИ+).

Для общей характеристики состава продуктов, перешедших в смесь ацетонитрил/вода, проводили анализ путём введения образца в область ионизации без предварительного хроматографического разделения. Примечательно, что среди исследуемых образцов ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) отличается тем, что образец полностью растворился в исследуемой смеси несмотря на высокие значения молекулярных масс. Данная особенность, вероятно, вызвана наличием полярных серосодержащих групп в составе данного лигнина, повышающих его растворимость в полярных растворителях. В

случае ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) полученные масс-спектры характеризуются наличием до 500 пиков протонированных молекул олигомеров в диапазоне m/z 150–900 с относительной интенсивностью более 1 % (Рис. 24).

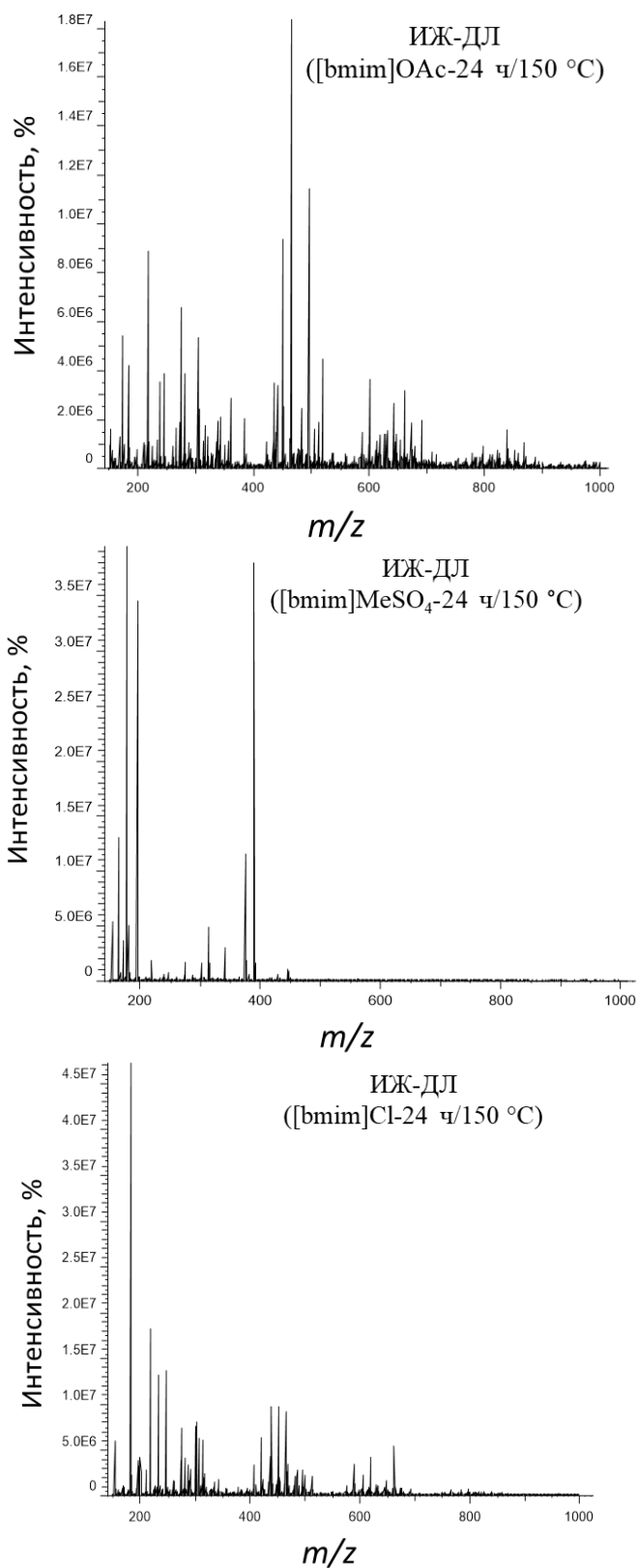


Рисунок 24 – Масс-спектры высокого разрешения (Orbitrap) ЭРИ+ образцов ИЖ-ДЛ (24 ч/150 °С), полученных с использованием [bmim]OAc, [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄

Пики обнаруженных соединений сгруппированы в четыре кластера, соответствующие преимущественно азотсодержащим олигомерам лигнина. Масс-спектры характеризуются низкой относительной интенсивностью ионов со значением m/z более 700 Да. Наибольшая интенсивность наблюдается для ионов со значением m/z от 400 до 500. Значения RDB (около 12,5) и наличие в элементном составе 2 атомов азота и до 6 атомов кислорода позволяют предположить наличие димеров лигнина. Данные 2D спектроскопии ЯМР позволяют предположить, что основным фрагментом лигнина в обнаруженных ионах является фрагмент фенилкумарона или продукт его деполимеризации. В случае ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) кластерная структура менее выражена и масс-спектр в основном содержит набор интенсивных ионов индивидуальных соединений.

Возможность образования олигомеров с близкими значениями m/z обуславливает необходимость хроматографического разделения исследуемых аналитов. Состав перешедших в раствор ацетонитрил/вода азотсодержащих соединений анализировали далее методом tandemной ВЭЖХ-МСВР в режиме широкополосной активированной соударениями диссоциации с мониторингом по точной массе ионов-продуктов катиона bmim с последующим поиском соответствующих ионов-предшественников и изучением их tandemных масс-спектров. Предложенный подход, за счёт наличия в tandemных масс-спектрах азотсодержащих олигомеров лигнина ионов-продуктов с m/z 139,1229 и 137,1073, позволяет селективно обнаруживать искомые соединения в составе сложных смесей (Рис. 20).

Использование указанного выше подхода позволило обнаружить более 10 азотсодержащих олигомеров лигнина, часть из которых представлена в таблице 25. Для исследуемых олигомеров характерно наличие 2 атомов азота и до 6 атомов кислорода с RDB от 6,5 до 12,5, что свидетельствует об обнаружении азотсодержащих моно- и димерных соединений.

Изменение площадей хроматографических пиков для обнаруженных азотсодержащих олигомеров коррелирует с основностью применяемых ионных жидкостей и убывает в ряду [bmim]OAc, [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄. Наличие азотсодержащих олигомеров в составе ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150°С) свидетельствует о том, что даже при низком параметре основности ИЖ протекают процессы образования карбена bmim с его последующим присоединением к структурам лигнина.

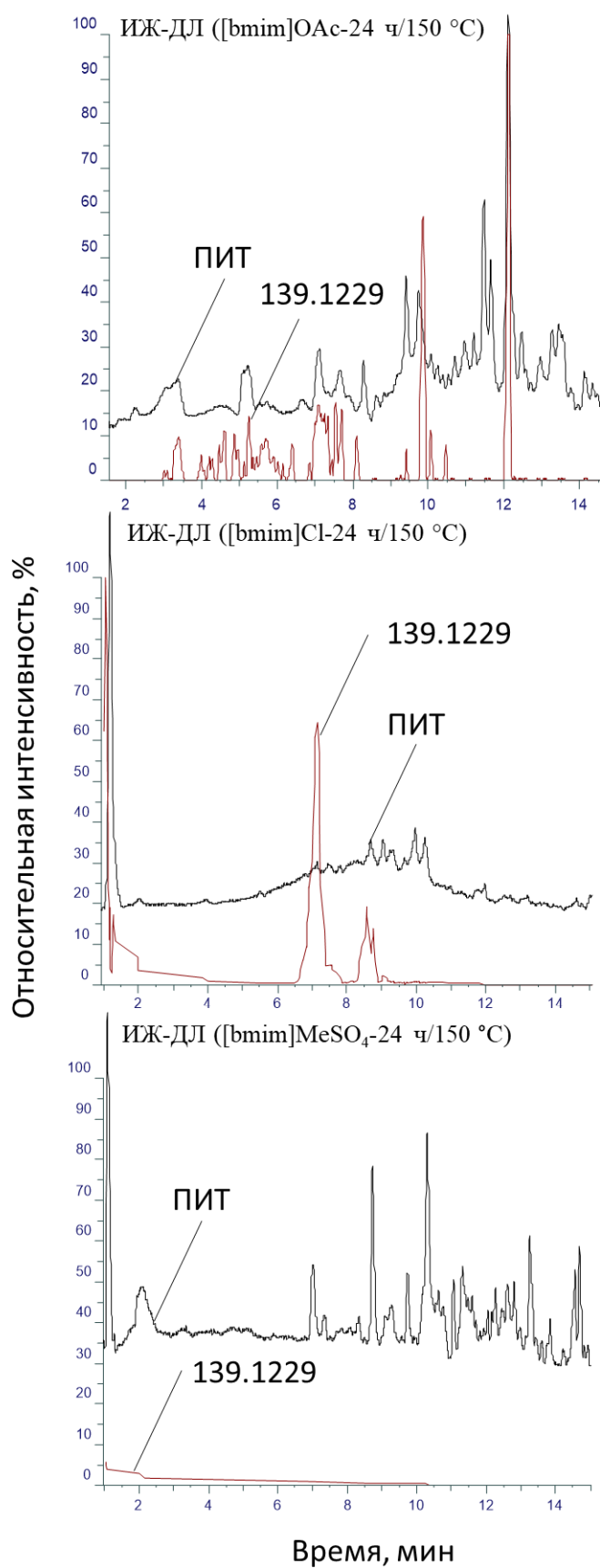


Рисунок 25 – ВЭЖХ-МСВР хроматограммы по полному ионному току и выбранным ионам-продуктам для образцов ИЖ-ДЛ (24 ч/150 °С), полученных с использованием [bmim]OAc, [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄

Таблица 20 – Обнаруженные азотсодержащие олигомеры в составе образцов ИЖ-ДЛ (24 ч/150 °С), полученных с использованием [bmim]OAc, [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄

Формула	RDB	m/z	A, ppm	Площади хроматографических пиков, у. е. × 10 ⁶		
				ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150°С)	ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150°С)	ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO ₄ -24 ч/150°С)
[C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N ₂] ⁺	6,5	261,1599	0,7	10	22	9
[C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N ₂] ⁺	6,5	275,1755	0,3	439	130	73
[C ₁₆ H ₂₃ O ₃ N ₂] ⁺	6,5	291,1703	0,1	49	39	5
[C ₁₈ H ₂₅ O ₂ N ₂] ⁺	6,5	301,1910	0,4	5	157	17
[C ₁₇ H ₂₅ O ₃ N ₂] ⁺	6,5	305,1860	0,1	233	97	2
[C ₂₄ H ₂₇ O ₄ N ₂] ⁺	12,5	407,1967	0,6	9	80	4
[C ₂₅ H ₂₉ O ₅ N ₂] ⁺	12,5	437,2072	0,4	64	196	15
[C ₂₇ H ₃₃ O ₅ N ₂] ⁺	12,5	465,2386	0,4	1200	450	7
[C ₂₇ H ₃₅ O ₆ N ₂] ⁺	11,5	483,2487	0,5	206	41	1
[C ₂₈ H ₃₅ O ₆ N ₂] ⁺	12,5	495,2491	0,8	24	140	4

Тандемные масс-спектры позволяют сделать выводы о структурных формулах обнаруженных азотсодержащих олигомеров (Рис. 26). Невозможно однозначно определить место присоединения карбена *bmim* к структурам лигнина. Однако алифатический α-атом углерода, вероятно, проявляет наибольшую реакционную способность по отношению к карбену *bmim* из-за его сопряжения с бензольным кольцом. В пользу данного предположения также свидетельствуют данные, полученные с использованием метода 2D ЯМР.

Полученные тандемные масс-спектры в основном содержат ионы-продукты, образованные при деалкилировании прекурсор иона, фрагмент 1-бутил-2-метилимидазола (*m/z* 137,1073), фрагменты ароматической структуры (*m/z* 151,0392) и производные имидазола (*m/z* 169,1337 и 168,1259). Также в составе тандемных масс-спектров присутствуют ионы-продукты состава [C₁₆H₁₅O₄]⁺ (*m/z* 271,0967), [C₁₈H₁₉O₄]⁺ (*m/z* 327,1227) и [C₂₀H₁₉O₅]⁺ (*m/z* 339,1223). Полученные данные не позволяют установить однозначную структурную формулу данных фрагментов. Однако, данные 2D спектроскопии ЯМР спектроскопии позволяют предположить, что обнаруженные фрагменты могут быть отнесены к структурам фенилкумарона и фенилкумарана. Также, для образца ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150°С) дополнительно проводили запись масс-спектров с детектированием отрицательно заряженных ионов, что позволило подтвердить наличие серосодержащих групп в составе олигомеров лигнина (Рис. 27).

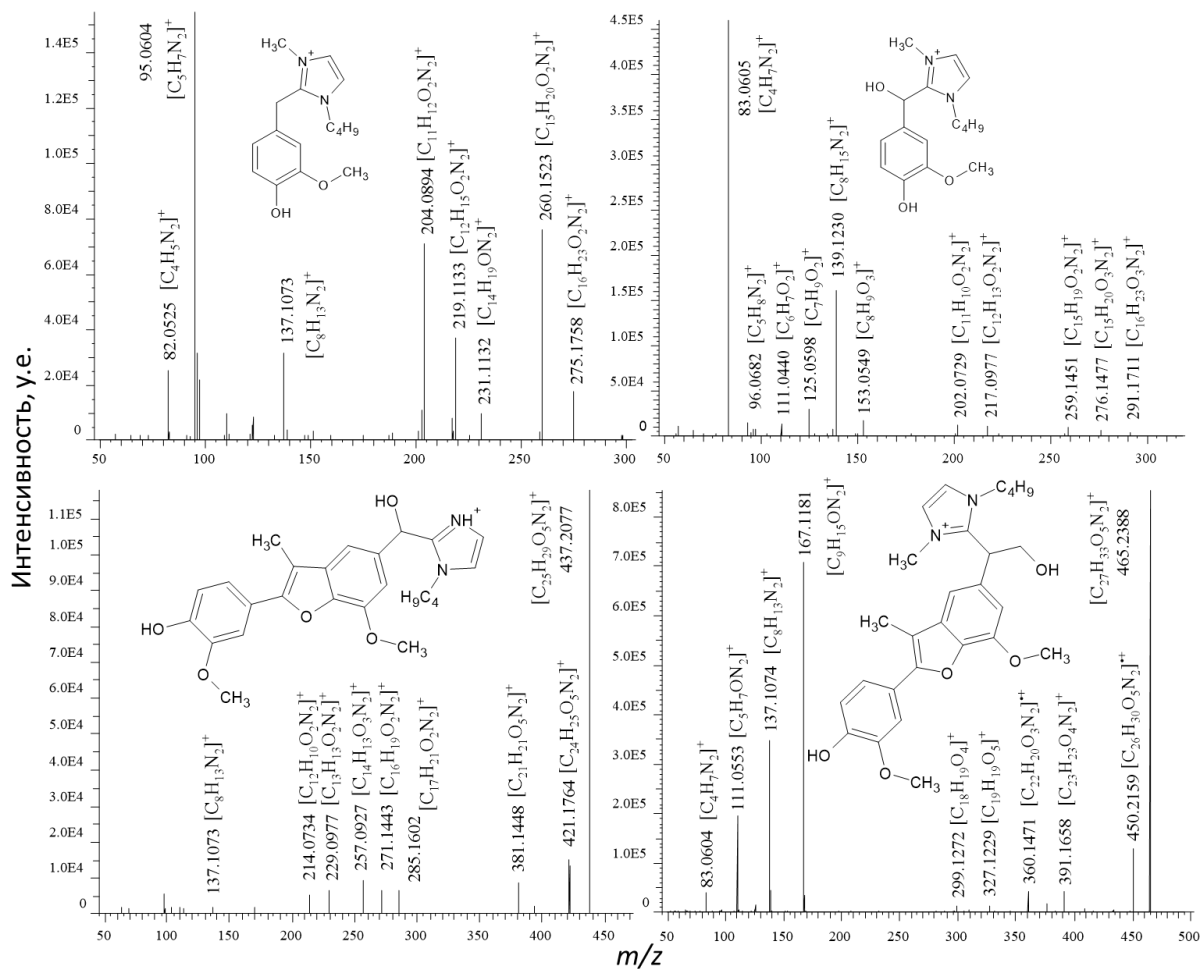


Рисунок 26 – Пример тандемных масс-спектров обнаруженных соединений

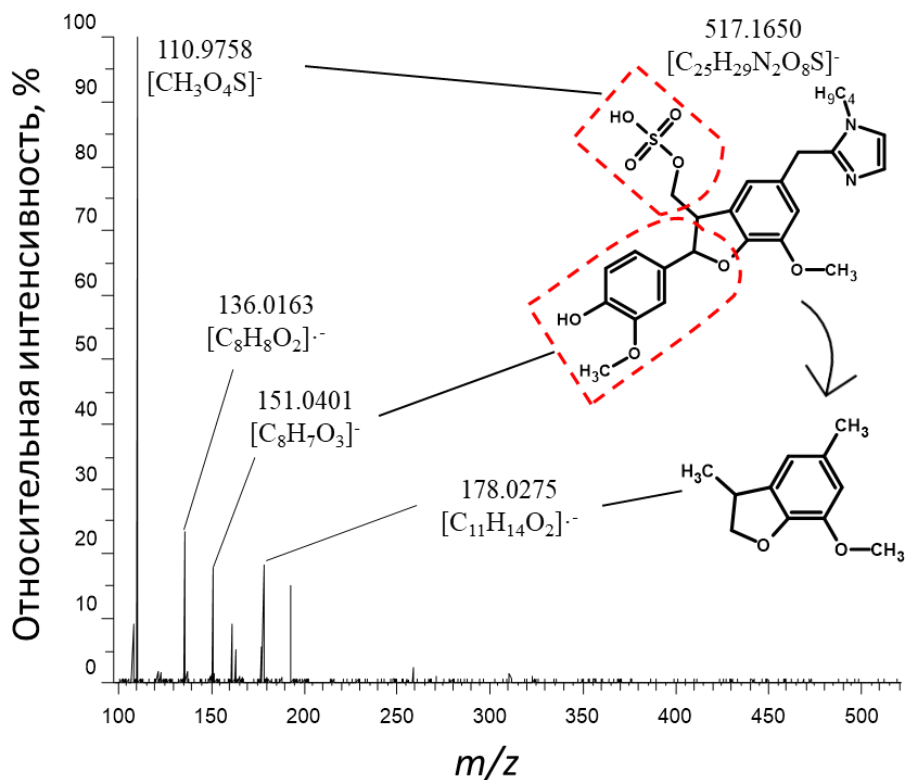


Рисунок 27 – Пример тандемного масс-спектра серосодержащего олигомера

Полученные данные свидетельствуют о наличии в составе ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150°C) димеров лигнина в диапазоне m/z 400–600 для которых характерно наличие ион-фрагмента с m/z 110,0975, одного атома серы и двух атомов азота. Эта особенность подтверждает данные, полученные с использованием метода 2D спектроскопии ЯМР, об образовании серосодержащих фрагментов фенилкумарана.

3.2.6 Характеристика азотсодержащих олигомеров лигнина методом МАЛДИ МС

Применение методов спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения не позволяет в достаточной мере охарактеризовать состав азотсодержащих олигомеров, образующихся в результате взаимодействия карбена bmim с лигнином. Обнаруженные олигомеры в основном представляют собой азотсодержащие димеры лигнина. Таким образом, детальное изучение азотсодержащих структур в ИЖ-лигнинах затруднено вследствие чрезвычайно сложного состава объекта исследования и требует применения масс-спектрометрических методов, позволяющих с достаточной селективностью регистрировать сигналы целевых компонентов. К таким методам относится масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ-МС). Эффективность ионизации лигнина в МАЛДИ невелика в силу особенностей структуры и функционального состава лигнина. При этом введение в структуру лигнинных олигомеров фиксированного заряда в форме катионов диалкилимидазолия или других азотсодержащих группировок, способных легко протонироваться, должно способствовать селективной ионизации и детектированию образующихся соединений в условиях МАЛДИ-МС. Использование техники тандемной масс-спектрометрии открывает возможности для получения ценной структурной информации об азотсодержащих олигомерах.

Сравнение полных ионных токов в масс-спектрах исследуемых образцов (Рис. 28) показало, что исходный ДЛ дает незначительные сигналы, относящиеся преимущественно к области мономеров-тримеров (100–600 Да), подавляя при этом сигналы матрицы. Картина кардинально меняется при переходе к препаратам ИЖ-ДЛ – суммарные интенсивности сигналов в их масс-спектрах возрастают практически на 2 порядка по сравнению с ДЛ. При этом прослеживается тенденция роста полного ионного тока в области $m/z > 300$ с увеличением времени взаимодействия ДЛ и ИЖ. Наиболее заметна данная тенденция для препаратов, полученных с использованием [bmim]Cl и [bmim]OAc. Примечательно, что для препаратов ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl) обнаруживаются интенсивные сигналы ионной жидкости в области m/z 100–300. При этом, при исследовании препарата ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150°C) методом двумерной спектроскопии ЯМР не было обнаружено сигналов несвязанной

ионной жидкости (глава 4.2.4). Вероятно, что высокий параметр кислотности [bmim]Cl приводит к смещению сигналов несвязанной ИЖ в область меньших химических сдвигов, что препятствует их идентификации. В связи с наибольшей интенсивностью полного ионного тока состав азотсодержащих олигомеров далее исследовался на примере препаратов лигнина, обработанных при 24 ч/150 °С.

Полученные масс-спектры ИЖ (Рис. 29) содержат различные сигналы нескольких сотен однозарядных ионов лигнинных олигомеров с молекулярными массами до 1400–1500 Да. В области мономеров (m/z 100–300) наблюдаются интенсивные сигналы десятка соединений, не характерных для исходного ДЛ и матрицы. Среди них доминирует пик иона с m/z 139, относящийся к катиону 1-бутил-3-метилимидазолия. Это подтверждает наличие в препаратах ИЖ-ДЛ некоторых количеств неудаляемой свободной ИЖ, которая может связываться с лигнином по ионообменному механизму.

Остальные сигналы в этой области также могут быть объяснены присутствием азотсодержащих соединений, образующихся при термической деградации ИЖ или частичной фрагментации азотсодержащих лигнинных олигомеров в источнике ионов МАЛДИ, поскольку в тандемных масс-спектрах дают ионы с m/z 139 и 137, характерные для ИЖ. Для ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) в данной области обнаруживаются интенсивные сигналы продуктов деградации ионной жидкости и азотсодержащих мономеров лигнина. Отсутствие аналогичных сигналов для ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) обусловлено меньшей основностью и большей термостабильностью ИЖ, а также конденсацией мономеров под действием аниона. Примечательно, что с ростом температуры обработки ДЛ ионной жидкостью относительная интенсивность сигналов в данной области масс-спектра существенно снижается, что говорит о расходовании катиона bmim и продуктов его деструкции в реакциях с лигнином.

Масс-спектры препарата ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) в области m/z 300–850 имеют хорошо выраженную и характерную для лигнинов структуру – пики наблюдаются для каждого значения номинальной массы и группируются в кластеры, отстоящие друг от друга на расстояние 14 Да (метиленовая группа, введение в структуру атома кислорода и двойной связи). По своему общему виду такие масс-спектры очень близки к масс-спектрам продуктов деполимеризации лигнинов, полученным с использованием техники ЛДИ.

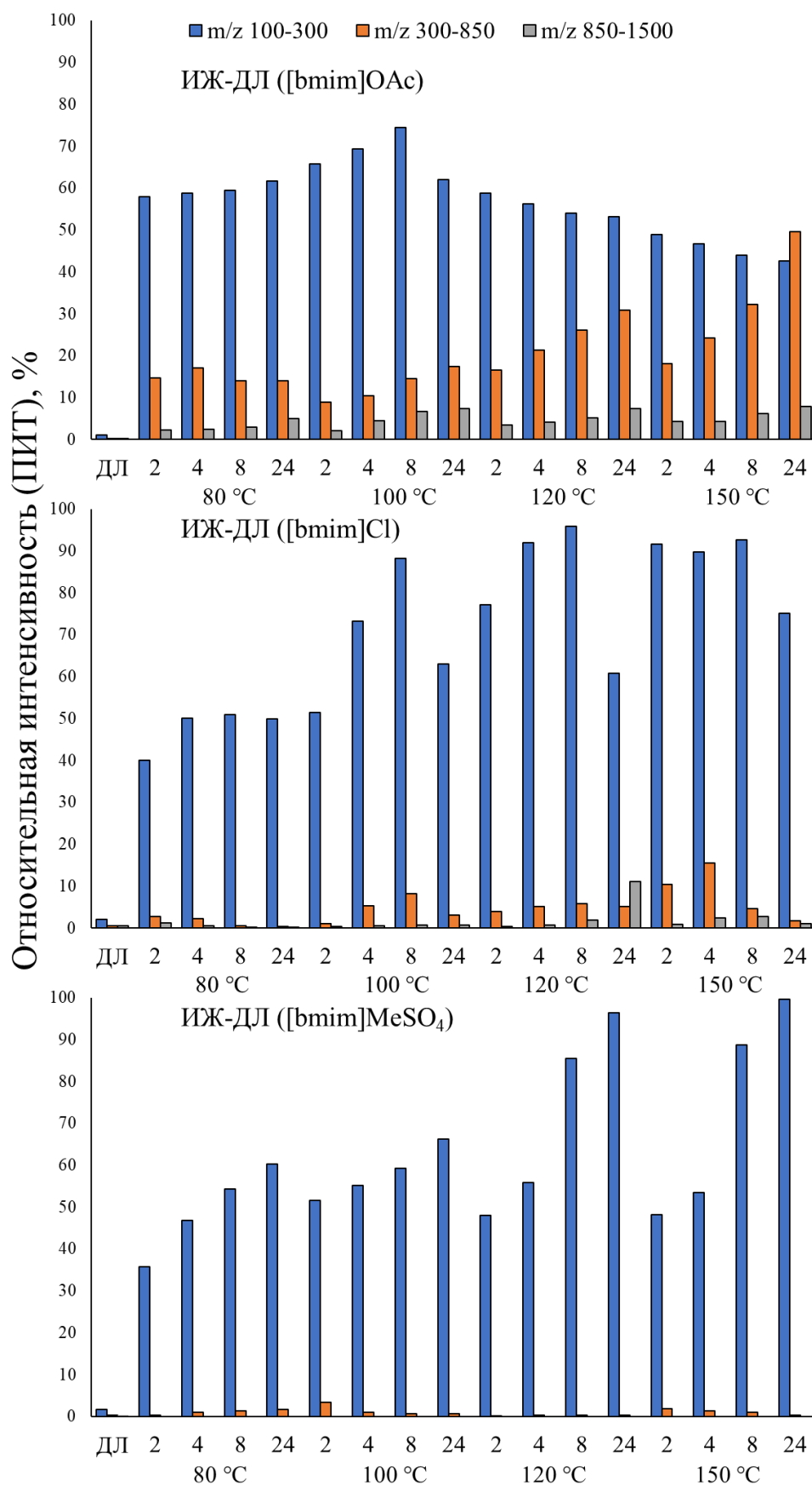


Рисунок 28 – Сравнение величин полного ионного тока (ПИТ) масс-спектров МАЛДИ для образцов ИЖ-ДЛ в различных диапазонах m/z .

Важной общей чертой для них является и преобладание пиков с четными номинальными значениями m/z , которые должны относиться к катион-радикалам. Образование последних может протекать как за счет значительной роли прямой фотоионизации молекул исследуемого образца, так и потери алкильных радикалов в результате частичной фрагментации в источнике ионов или ионной ловушке. Обилие пиков в данной области уменьшается по мере уменьшения основности ИЖ. Для ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) кластеры азотсодержащих олигомеров все еще можно обнаружить. Для ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) преобладают пики отдельных соединений. Для ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) повышение температуры обработки приводит к меньшему увеличению относительной интенсивности этой области по сравнению с ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С), что, вероятно, вызвано быстрой конденсацией лигнина в среде bmimCl на начальных стадиях.

Особый интерес представляют масс-спектры в области $m/z > 800$. Как правило, их получение для традиционных препаратов нативных и технических лигнинов крайне затруднено и требует применения особых техник. В то же время масс-спектры препаратов ИЖ-ДЛ характеризуются абсолютными интенсивностями пиков лигнинных олигомеров, сопоставимыми с достигнутыми ранее с использованием наиболее эффективных ионно-жидкостных матриц, и пригодны для реализации экспериментов с применением tandemной масс-спектрометрии. Практически полное отсутствие в составе препаратов ИЖ-ДЛ способных легко протонироваться карбонильных групп дает основание полагать, что интенсивные сигналы в масс-спектрах обусловлены азотсодержащими продуктами присоединения катиона bmim (или продуктов его деградации) к лигнинным олигомерам. Максимум интенсивности сигналов для ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) приходится на область тетра-пентамеров (800–900 Да), что не вполне соответствует величинам M_n , полученным методом эксклюзионной хроматографии (~1200 Да), хотя и позволяет говорить о приемлемой близости результатов, определяемых двумя методами. В целом, реакции конденсации способствуют смещению сигналов масс-спектра для ИЖ-ДЛ ([bmim]Cl-24 ч/150 °С) и ИЖ-ДЛ ([bmim]MeSO₄-24 ч/150 °С) в область более высоких масс по сравнению с ИЖ-ДЛ ([bmim]OAc-24 ч/150 °С) и увеличению их относительного содержания.

750–1500 Да

300–750 Да

100–300 Да

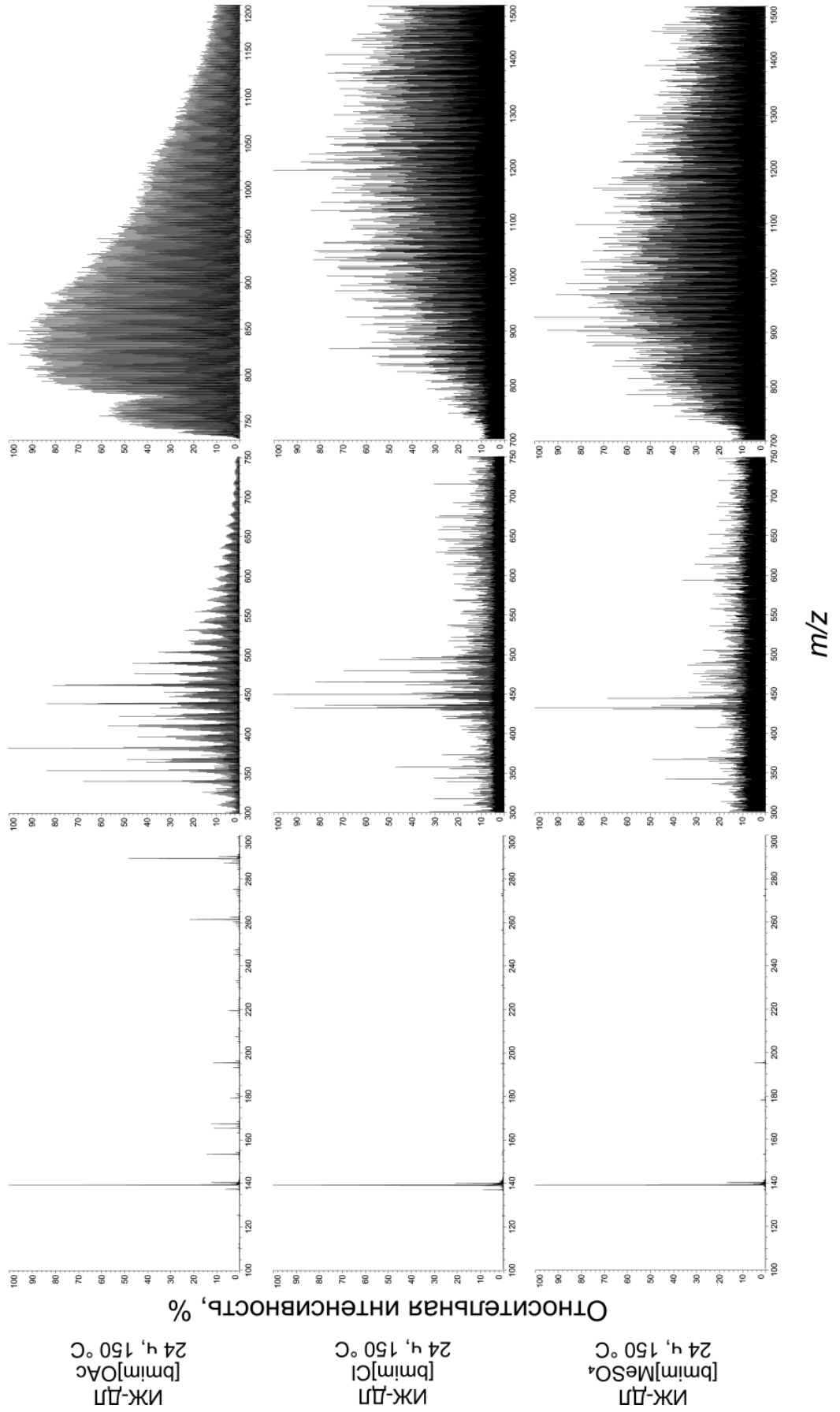


Рисунок 29 – Масс-спектры МАЛДИ образцов ИЖ-ДЛ (24 ч, 150 °C) в диапазонах m/z 100–300, 300–850 и 850–1500

Высокая интенсивность сигналов олигомеров ИЖ-ДЛ в масс-спектрах МАЛДИ позволила получить тандемные масс-спектры (MS^2) для исследуемых препаратов (Табл. 21). Их отличительной особенностью, не характерной для исходного ДЛ, является присутствие уже упомянутых сигналов фрагментных ионов с m/z 139 и 137, которые относятся к самому 1-бутил-3-метилимидазолия и катиону 1-бутил-2-метил-1H-имидазола (Рис. 30).

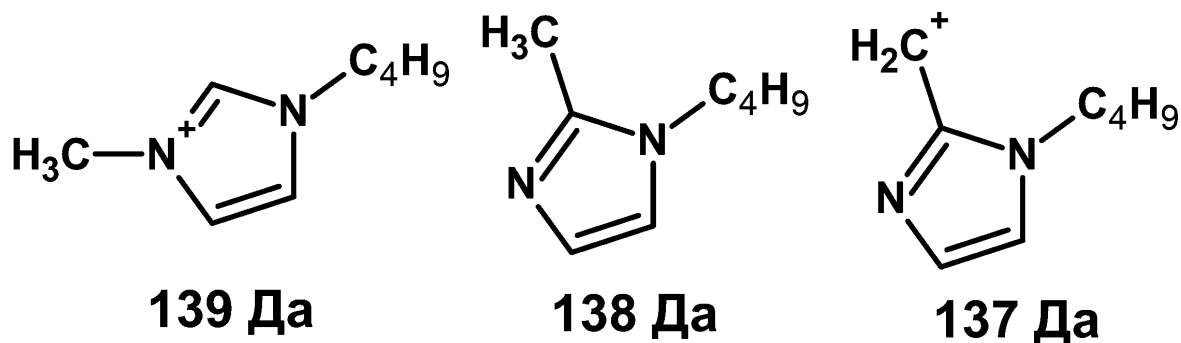


Рисунок 30 – Продукты ДАС, характерные для тандемных масс-спектров ИЖ-ДЛ.

Последний, по-видимому, образуется в результате деметилирования $bmim$ и расщепления алифатической С-С связи в продукте присоединения катиона ИЖ к карбонильной группе. Соответственно, наблюдается и потеря нейтральной молекулы 1-бутил-2-метил-1H-имидазола (–138 Да). Еще одним специфическим признаком тандемных масс-спектров ИЖЛ является потеря бутена или бутильного радикала, присутствующего в группировке $bmim$ – соответствующие пики в MS^2 спектрах имеют наиболее высокую интенсивность. В таблице 20 представлены основные фрагментные ионы, наблюдаемые в MS^2 спектрах восьми ионов-предшественников с наибольшей интенсивностью сигналов в диапазоне m/z 300–1200.

Детальный анализ тандемных масс-спектров полученного ИЖ-ДЛ указывает на распространенность типичных для лигнинов хвойных пород древесины фенолкумарановых димерных структур. Иллюстрацией данному факту является MS^2 спектр иона с m/z 462, дающего один из наиболее интенсивных сигналов и отнесенного к продукту присоединения катиона $bmim$ к структуре типа дегидродигидроизоэвгенола (Рис. 31).

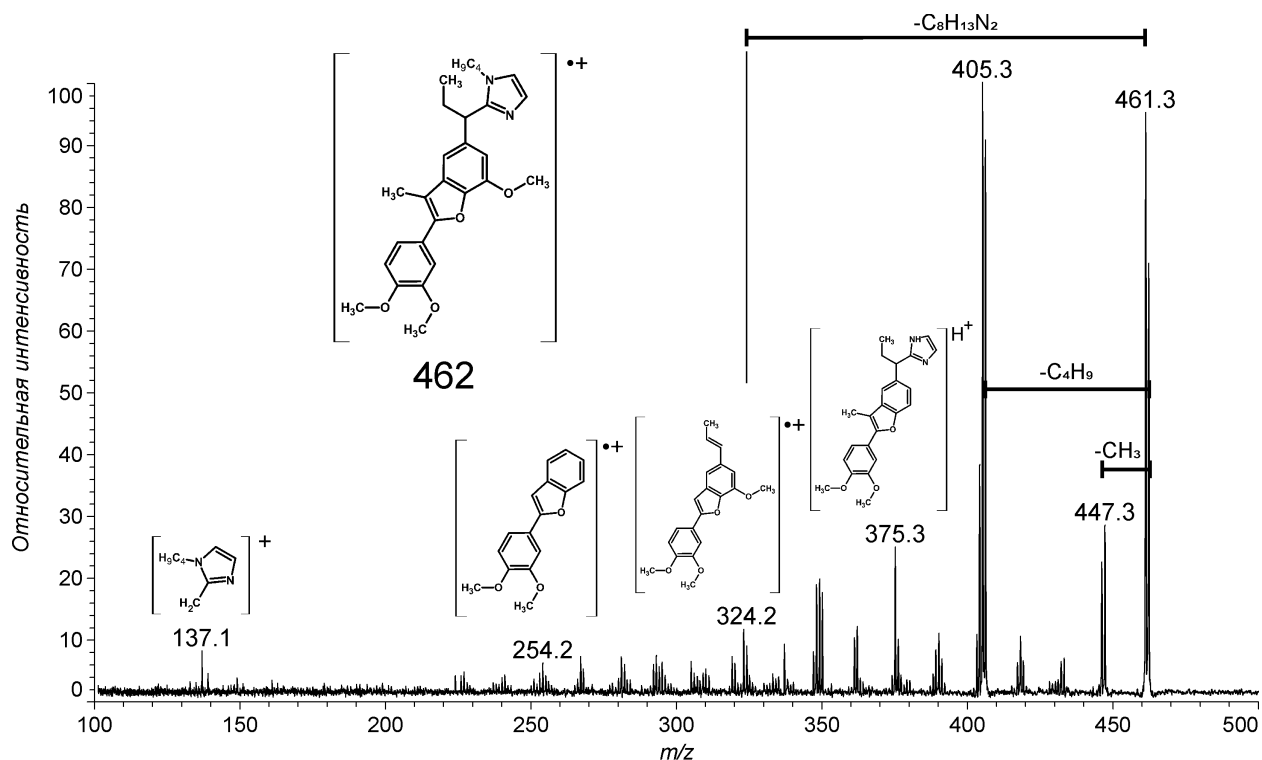
В исходном ДЛ последняя, по-видимому, содержала α - или β -карбонильную группу в боковой пропановой цепи и представляла собой производное баланофолина. Данное соединение неоднократно идентифицировалось в различных лигнинах методами масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР как один из наиболее распространенных лигнинных димеров.

Таблица 21 – Тандемные (МС²) масс-спектры олигомеров с наибольшими интенсивностями сигналов в масс-спектрах

Ион-предшественник <i>m/z</i>	Продукт-ион <i>m/z</i> (относительная интенсивность)	Ион-предшественник <i>m/z</i>	Продукт-ион <i>m/z</i> (относительная интенсивность)
[M] ⁺ , 340	[M-C ₄ H ₈] ⁺ , 284 (100) 228 (30) [C ₈ H ₁₃ N ₂] ⁺ , 137 (5)	[M] ⁺ , 764	[M-H] ⁺ , 763 [M-CH ₄] ⁺ , 748 (90) [M-CH ₂ O] ⁺ , 734 (40) 719 (50) [M-C ₄ H ₉] ⁺ , 706 (100) 690 (40) 662 (30) [M-H-C ₈ H ₁₄ N ₂] ⁺ , 624 (40) 583 (20), 563 (15), 430 (10), 367 (10), 296 (10)
[M] ⁺ , 354	338 (20) 298 ([M-C ₄ H ₈] ⁺ , 100) 282 (20) 215 (15) [C ₈ H ₁₃ N ₂] ⁺ , 137 (10)	[M] ⁺ , 809	[M-CH ₄] ⁺ , 793 (80) [M-CH ₂ O] ⁺ , 779 (30) 765 (40) [M-C ₄ H ₉] ⁺ , 752 (100) 736 (30), 709 (25) [M-C ₈ H ₁₄ N ₂] ⁺ , 671 (40) 629 (20), 600 (15), 521 (10), 442 (10), 285 (10), 231 (10)
[M] ⁺ , 382	[M-C ₄ H ₈] ⁺ , 326 (100) 270 (20) [M-H-C ₈ H ₁₅ N ₂] ⁺ , 243 (15) 188 (10) [C ₈ H ₁₅ N ₂] ⁺ , 139 (20)	[M] ⁺ , 945	[M-CH ₄] ⁺ , 929 (70) [M-C ₄ H ₉] ⁺ , 888 (100) 872 (50) [M-C ₈ H ₁₄ N ₂] ⁺ , 807 (75) 737 (30), 615 (20), 471 (25) 387 (15), 309 (20)
[M] ⁺ , 438	422 (80) [M-C ₄ H ₉] ⁺ , 381 (100) ([M-H-C ₈ H ₁₄ N ₂] ⁺ , 299 (60) 281 (30) 137 ([C ₈ H ₁₃ N ₂] ⁺ , (60)	[M] ⁺ , 1157	[M-C ₄ H ₈] ⁺ , 1101 (30) [M-C ₈ H ₁₃ N ₂] ⁺ , 1020 (25) [M-C ₉ H ₁₃ O ₄] ⁺ , 972 (20) 876 (10), 738 (10), 628 (10) 547 (15), 397 (10), 310 (10)

Таким образом, масс-спектрометрия МАЛДИ является эффективным инструментом для обнаружения азотсодержащих мономерных и олигомерных соединений в составе технических лигнинов, получаемых в процессах делигнификации и фракционирования растительного сырья с использованием в качестве растворителей ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия. Ее использование для изучения препаратов ионно-жидкостного лигнина хвойной древесины позволило доказать возможность ковалентного связывания катионов 1-бутил-3-метилимидазолия с лигнинными олигомерами, протекающего, в первую очередь, с участием карбонильных групп. Высокая интенсивность сигналов получаемых соединений с фиксированным зарядом обеспечила возможность

получения тандемных масс-спектров с применением активированной соударениями диссоциации ионов-предшественников и установления их структурных особенностей.



ИЖ-лигнины, полученные с использованием алкилимидазолиевых ИЖ, подвергаются значительной химической модификации при температурах выше 120 °С и продолжительной обработке (более 6 ч). При меньшей температуре и продолжительности обработки получаемые препараты лигнина близки по свойствам к малоизменённым препаратам диоксанлигнина. При больших температурах одновременное протекание реакций конденсации и деполимеризации приводит к тому, что средневзвешенная молекулярная масса изменяется в широком диапазоне от 3,6 до 15,2 кДа. Деполимеризация происходит за счёт разрыва простых эфирных, в основном β -O-4, связей, а конденсация – за счёт образования С-С углерод-углеродных связей. Наличие аниона сильной кислоты способствует конденсации лигнина в среде [bmim]Cl и [bmim]MeSO₄. Возможность образования карбена bmim приводит к ковалентному связыванию катиона bmim с лигнином (до 11 на 100 а.е.) за счёт взаимодействия с электрон-дефицитными, преимущественно, альдегидными группами лигнина. Образование значительного разнообразия азотсодержащих олигомеров способствует стабилизации продуктов деполимеризации лигнина в среде ИЖ за счёт наличия заряженных фрагментов. Степень деполимеризации

лигнина уменьшается в ряду [bmim]OAc > [bmim]Cl > [bmim]MeSO₄, что коррелирует с уменьшением способности ИЖ образовывать карбен bmim, т. е. снижением параметра основности ИЖ. Помимо ковалентно связанной ионной жидкости, лигнин может накапливать несвязанную ионную жидкость (около 20 на 100 а.е.м.), за счет образования водородных связей между катионом и его кислотными группами. Эти группы могут образовываться при взаимодействии с анионом: ацетатных групп в случае [bmim]OAc и серосодержащих групп в случае [bmim]MeSO₄. В образцах, полученных с использованием [bmim]MeSO₄ число серосодержащих групп может достигать 9 групп на 100 ароматических единиц лигнина и повышать его растворимость в полярных растворителях. В случае применения [bmim]OAc ацетилирование гидроксильных групп протекает в меньшей степени и, вероятно, не превышает 16 ацетильных групп на 100 ароматических единиц. В случае применения [bmim]Cl не наблюдается значительной химической модификации лигнина. Получаемые препараты, за исключением высоких значения молекулярных масс близки по своим свойствам к свойствам малоизменённых препаратов диоксанлигнина.

4 ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНА С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В разделах 3.1 и 3.2 было продемонстрировано, что в результате взаимодействия ИЖ на основе катиона bmim^+ с лигнином происходит образование значительного разнообразия азотсодержащих олигомеров за счёт ковалентного связывания лигнина с катионом bmim^+ и продуктами его термической деструкции. Было выдвинуто предположение о том, что во взаимодействие в основном вступают электрон-дефицитные функциональные группы лигнина и продукты его деполимеризации. Для подтверждения данного предположения и установления механизма взаимодействия лигнина с катионом bmim^+ были проведены эксперименты на ряде мономерных ароматических соединений, моделирующих гваяцильные и сирингильные структурные единицы макромолекул лигнина с различным функциональным составом (наличие карбонильных, карбоксильных, спиртовых и фенольных гидроксильных групп). Структурные формулы используемых модельных соединений представлены на рисунке 9. Модельные соединения с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью использовались для моделирования взаимодействия катиона bmim^+ с продуктами деполимеризации лигнина, образующихся при разрыве простых эфирных связей и дегидратации. В связи со склонностью образовывать карбен bmim^+ за счёт высокого параметра основности для изучения взаимодействия ИЖ с модельными соединениями лигнина использовали $[\text{bmim}]\text{OAc}$.

Навеску модельного соединения помещали в виалу с магнитной мешалкой, содержащую предварительно нагретую ИЖ. Термическую обработку проводили при постоянном перемешивании при 80, 120 и 150 °С в нагревательном модуле Reacti-Therm I (Thermo Fisher Scientific, США). Отобранные аликвоты (при продолжительности обработки от 10 минут до 5 часов) разбавляли смесью ацетонитрил/вода (20/80). Состав образующихся соединений исследовали методом ВЭЖХ-МС/МСВР с информационно-зависимым сбором данных.

4.1 Взаимодействие с альдегидными и гидроксильными группами

Аддукты, образовавшиеся при взаимодействии $[\text{bmim}]\text{OAc}$ с ванилином, сиреневым и вератровым альдегидами, а также ванилиновым спиртом, обнаруженные с помощью ВЭЖХ-МСВР, суммированы в таблице 22. Точное измерение массы показало наличие 2 или 3 атомов азота в формулах, что предполагает не только присоединение катиона bmim^+ , но и продуктов его термической деструкции.

Таблица 22 – Продукты взаимодействия [bmim]OAc с альдегидами и спиртами

Соединение	Продукт	Формула	Время выхода, мин	m/z	m/z _{расч}	Δ , ppm
Ванилин/ Ванилиновый спирт	1a	$[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3]^+$	5,3	291,1700	291,1703	1,0
	1b	$[\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3]^+$	5,7	289,1552	289,1547	1,7
	1c	$[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2]^+$	5,5	275,1749	275,1754	1,8
	1d	$[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2]^+$	5,6	302,1867	302,1863	1,3
	1e	$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2]^+$	6,5	344,2322	344,2333	3,2
Сиреневый альдегид	1a	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4]^+$	5,3	321,1807	321,1809	0,6
	1b	$[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4]^+$	5,8	319,1656	319,1652	1,3
	1c	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3]^+$	5,5	305,1855	305,1860	1,6
	1d	$[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3]^+$	5,7	332,1962	332,1969	2,1
	1e	$[\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3]^+$	6,5	374,2452	374,2438	3,7
Вератровый альдегид	1a	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3]^+$	5,5	305,1862	305,1860	0,7
	1c	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2]^+$	6,0	289,1906	289,1911	1,7

Наибольшей интенсивностью в масс-спектре соединения 1a обладают ионы-продукты со значением m/z 139 $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ и 83 $[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2]^+$ (Рис. 32).

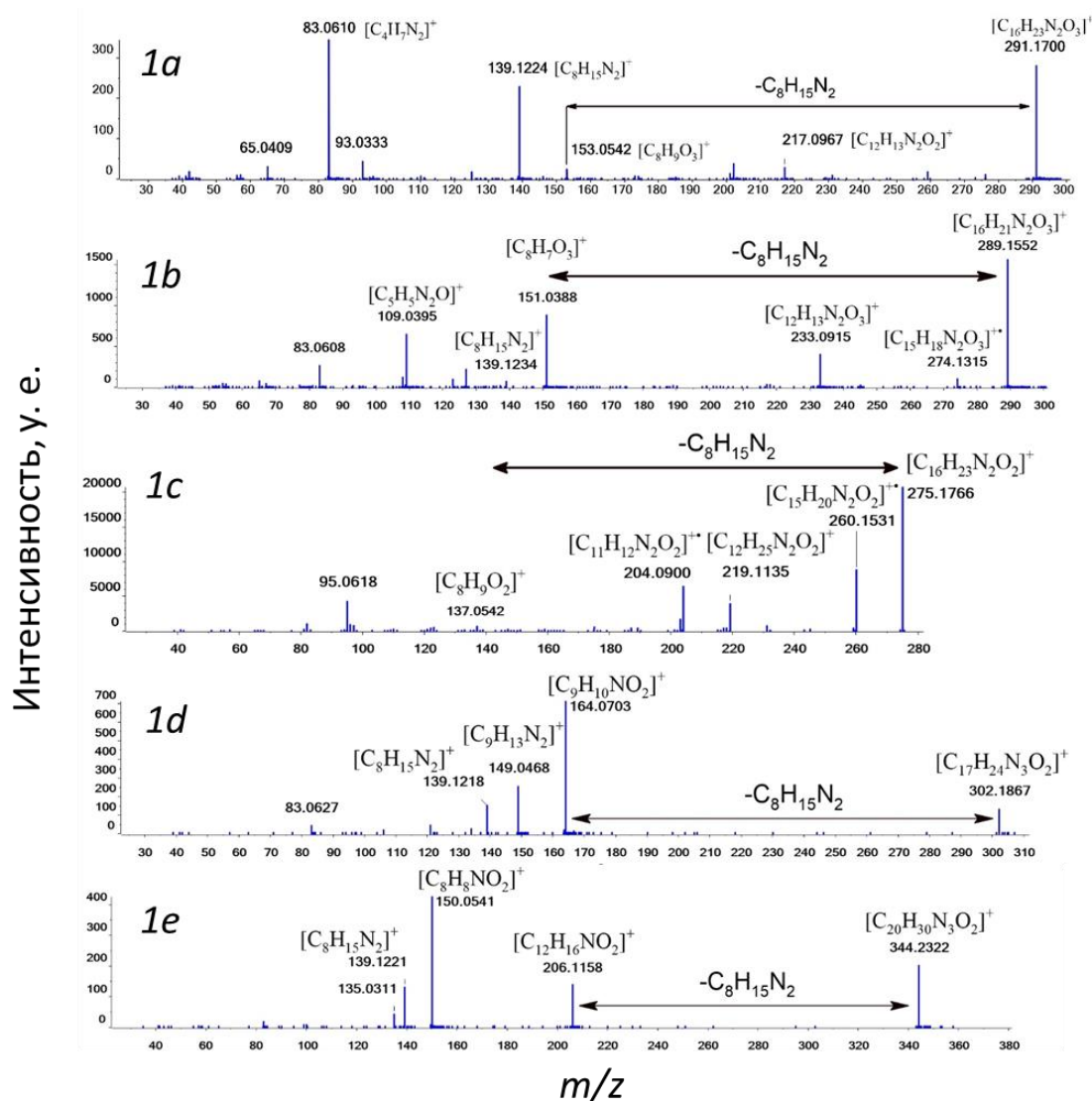


Рисунок 32 – Тандемные масс-спектры соединений 1a-1e

Минорные пики масс-спектра указывают на то, что гидроксibenзильный ароматический фрагмент связан с C₂-атомом имидазольного цикла. Формулы 1a и 1b отличаются на 2 атома водорода, что увеличивает значение эквивалента двойных связей на 1 и свидетельствует о замене гидроксильной группы в 1a на карбонильную группу.

Ионы-продукты в масс-спектрах соединений 1b со значением m/z 151 и 181 соответствуют структурам Ar-C=O⁺ для аддуктов, образующихся при обработке ванилина и сиреневого альдегида, а также ионы-продукты со значением m/z 109 [C₅H₅N₂O]⁺ со структурой 2-ацилоил-1-метилимидазола свидетельствуют о том, что карбонильная группа является мостиком между циклом bmim и ароматическим кольцом.

Соединение 1c отличается от 1a только на один атом кислорода. Основные процессы фрагментации данного соединения включают в себя расщепление связей с имидазольным циклом: потеря метильного радикала, бутена или сразу двух фрагментов. Состав ионов-продуктов позволяет сделать предположение об образовании связи между катионом bmim и ароматической модельного соединения частью через -CH₂- группу.

Также, были обнаружены соединения, образующиеся в результате взаимодействия с продуктами термической деструкции ионной жидкости. Так, продукты 1d и 1e могут быть результатом реакции 1b с продуктами термического разложения ионной жидкости, а именно метиламином и *n*-бутиламином. Ионы-продукты, наблюдаемые в масс-спектрах, свидетельствуют об образовании N-алкилиминовых производных продукта 1b со структурными формулами Ar-C(=NR)-bmim (R= CH₃ или C₄H₉).

Некоторые структуры обнаруженных соединений были подтверждены данными 2D спектроскопии ЯМР (Рис. 33). Перекрестные пики в спектре HSQC и корреляции между ними в спектре HMBC подтверждают образование 1a и 1c при взаимодействии альдегидов с катионом bmim. Спектр HSQC 1a характеризуется наличием кросс-пика третичного C₁₀-ОН атома углерода (62,92/6,47 ppm), связанного, согласно спектру HMBC, со структурой бензольного кольца Ar_{1,3,5} (109,87/6,47, 127,64/6,47 и 117,48/6,47 ppm, соответственно) и bmim C₁₁ (147,55/6,47 ppm). Спектр HSQC 1c характеризуется наличием кросс-пика вторичного атома углерода C₁₀-H (27,39/4,44 ppm), также связанного, согласно спектру HMBC, со структурой бензольного кольца Ar_{1,3,5} (112,45/4,44, 121,83/4,44 и 119,85/4,44 ppm, соответственно) и bmim C₁₁ (145,06/4,44 ppm). Однако кросс-пики, присутствующие в спектрах ЯМР, не позволили подтвердить структуры 1b и 1d/1e, что может быть связано с тем, что они имеют в своем составе протонодефицитные фрагменты, т.е. ряд последовательных атомов углерода в положениях 1, 10 и 11, корреляции между которыми не могут быть определены из спектра HMBC.

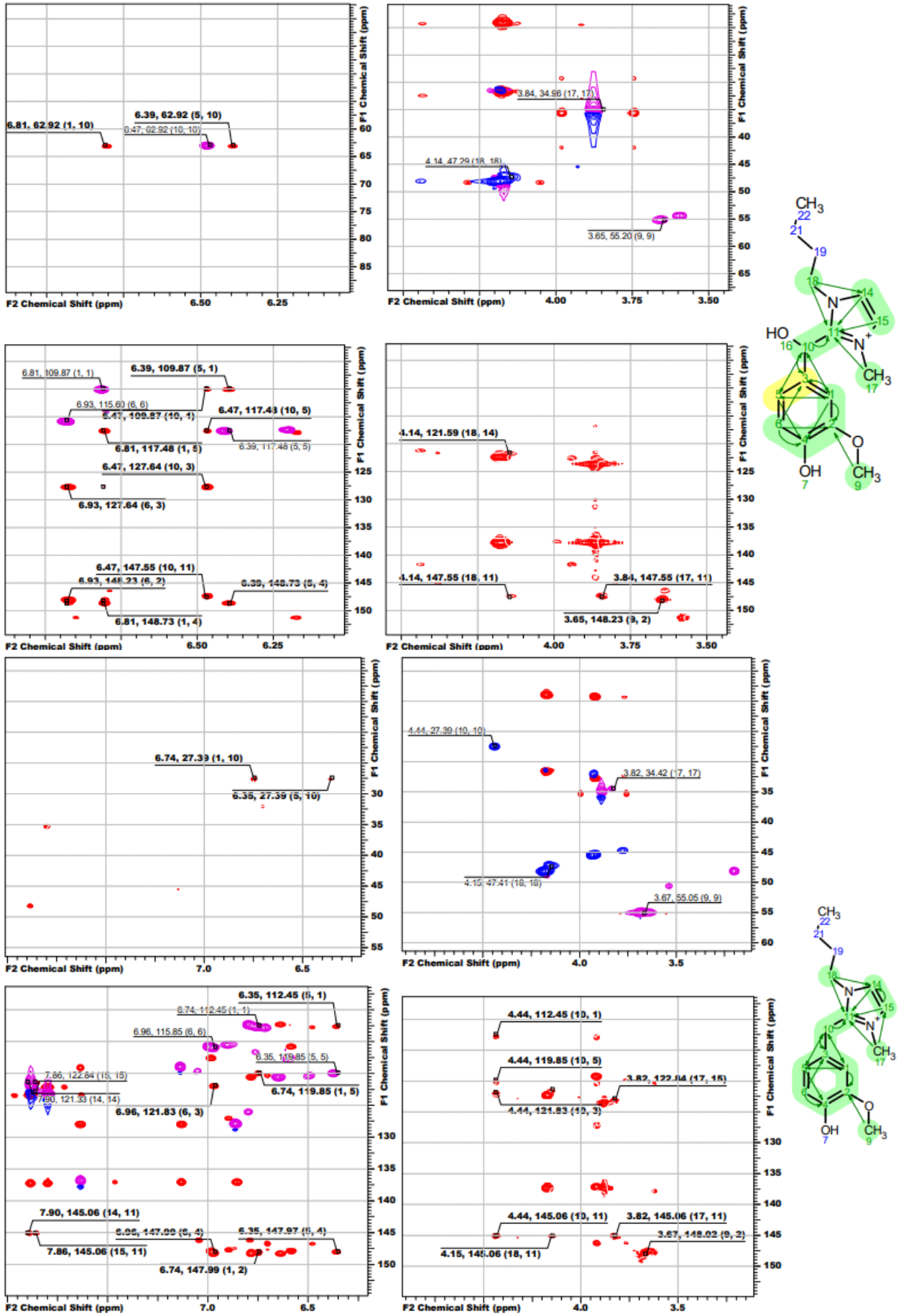


Рисунок 33 – 2D ЯМР-спектры соединений 1a и 1c

На основании полученных данных была предложена схема образования наблюдаемых соединений (Рис. 34).

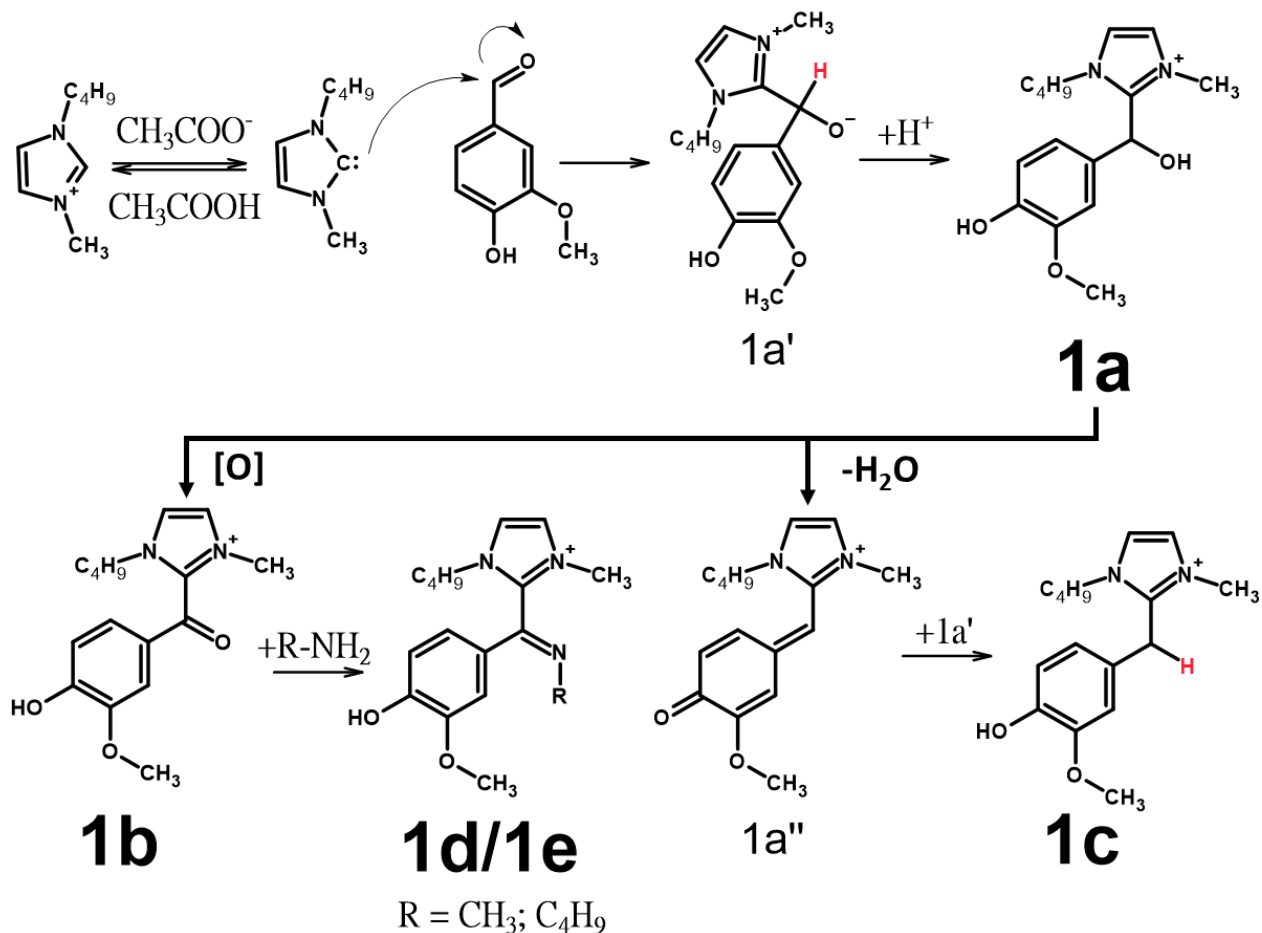


Рисунок 34 - Образование соединений 1a–1e на примере ванилина

Образование 1a происходит в результате нуклеофильного присоединения карбена btm^{\ominus} с образованием промежуточной структуры 1a'. Образованию продукта 1c предшествует дегидратация 1a приводящая к образованию высокореакционного промежуточного продукта 1a''. Перенос гидроида от 1a' к 1a'' является единственным возможным способом для осуществления полного восстановления бензильного С-атома. И 1b, и 1c образуются данным образом. Однако не исключено, что соединение 1b может образоваться и в результате окисления 1a кислородом воздуха. Последующая реакция конденсации 1b с алифатическими аминами (метиламином и н-бутиламином) приводит к образованию 1d и 1e. В случае вератрового альдегида образование промежуточного продукта E невозможно, что объясняет отсутствие продуктов 1b, 1d и 1e в реакционной смеси.

Наблюдаемые соединения имеют довольно сходную структуру и, следовательно, сходную эффективность ионизации в условиях ЭРИ+. Это позволяет принять сумму

площадей для всех обнаруженных продуктов за 100% и сравнить уровни каждого компонента в реакционной смеси (Табл. 23).

В течение первых 10 минут эксперимента соединение 1a является основным продуктом реакции в смеси. Дальнейшая обработка приводит к накоплению продуктов 1b, 1c, 1d и 1e. При 80 °С в реакционной смеси преобладают 1a и 1b, а повышение температуры до 120 °С способствует еще большему образованию карбена *bmim* и увеличивает исходный уровень 1a. Повышение температуры до 120 °С также приводит к более высокой степени деградации ионной жидкости, соответственно стимулируя образование продуктов 1d и 1e. Повышение температуры до 150 °С способствует образованию продукта 1c, вероятно, увеличивая скорость образования промежуточного продукта 1a". В случае с вератрового альдегида образование Е невозможно, поэтому просто наблюдаются более высокие концентрации 1a. Наряду с альдегидами, упомянутыми выше, при обработке ИЖ также изучалась трансформация ванилинового спирта. В целом, обнаруженные продукты были очень похожи на те, которые были найдены для ванилина, однако были обнаружены и некоторые особенности. Образование продукта 1c может быть достигнуто за счет первоначальной дегидратации ванилинового спирта с последующим взаимодействием с карбеном *bmim*. Кроме того, продукт 1c имеет самые высокие площади хроматографических пиков среди всех компонентов при температурах 80 и 150 °С.

Окисление ванилинового спирта при 120 °С приводит к постепенному увеличению уровней 1b, 1d и 1e, одновременно снижая относительное содержание 1c. Однако проведение реакции в инертной атмосфере аргона при 150°С в течение 6 часов приводит к полному отсутствию 1b, снижению уровня 1a и повышению уровня 1c по сравнению с экспериментом без аргона. Это свидетельствует о том, что 1b может частично образовываться в результате окисления 1a.

Таблица 23 – Содержание соединений 1a-1e, % от суммы всех соединений (альдегиды)

Соединение	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин								
		10	20	30	60	90	120	180	240	300
Ванилин – 1a	80	58	60	53	42	41	39	31	21	19
	120	88	83	76	61	56	50	40	35	35
	150	67	59	52	37	14	12	6	2	1
Сиреневый альдегид – 1a	80	57	71	73	61	52	45	38	29	28
	120	83	73	64	48	41	38	28	23	20
	150	45	35	28	14	10	8	4	4	4
Вератровый альдегид – 1a	80	100	100	100	100	100	100	100	99	99
	120	100	99	98	93	87	82	74	67	45
	150	95	96	94	89	84	74	47	34	25
Ванилиновый спирт – 1a	80	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	120	0	0	0	1	1	1	3	7	19
	150	0	1	1	1	1	1	1	1	0
Ванилин – 1b	80	42	40	46	56	57	58	66	74	76
	120	9	13	17	20	21	20	20	20	17
	150	4	6	6	6	4	2	1	0	0
Сиреневый альдегид – 1b	80	4	12	17	27	35	41	45	53	50
	120	8	10	12	15	12	11	8	6	5
	150	1	2	2	1	1	0	0	0	0
Ванилиновый спирт – 1b	80	32	20	19	16	13	10	8	7	7
	120	2	4	6	8	9	11	13	27	44
	150	2	1	0	0	0	0	0	0	0
Ванилин – 1c	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	2	3	4	12	13	17	22	23	26
	150	22	24	29	43	67	80	91	96	97
Сиреневый альдегид – 1c	80	39	17	8	8	8	6	5	3	2
	120	1	0	0	1	3	3	8	10	12
	150	42	46	49	67	71	72	85	85	89
Вератровый альдегид – 1c	80	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	120	0	1	1	6	12	16	24	30	53
	150	5	3	5	10	15	25	51	64	73
Ванилиновый спирт – 1c	80	67	79	80	83	86	89	90	90	89
	120	97	96	94	91	89	85	78	55	19
	150	98	98	99	98	97	97	97	97	98
Ванилин – 1d	80	0	0	0	1	1	1	1	2	2
	120	0	0	1	3	5	7	11	15	17
	150	4	8	9	10	9	4	1	1	1
Сиреневый альдегид – 1d	80	0	0	0	1	2	2	3	6	5
	120	2	6	9	20	29	34	45	51	52
	150	8	12	16	14	14	15	8	8	5
Ванилиновый спирт – 1d	80	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	120	0	0	0	0	0	1	4	7	10
	150	0	0	0	1	1	1	1	1	1
Ванилин – 1e	80	0	0	1	1	1	2	2	3	2
	120	1	1	2	5	5	6	6	6	5
	150	2	3	3	5	6	2	1	0	0
Сиреневый альдегид – 1e	80	0	1	1	3	3	6	9	10	15
	120	6	11	14	16	14	14	11	9	10
	150	5	5	5	4	4	4	2	3	2
Ванилиновый спирт – 1e	80	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	120	0	0	0	0	1	1	2	3	9
	150	0	0	0	0	0	1	1	1	0

4.2 Взаимодействие с кето-группами

Нуклеофильное присоединение катиона *bmim* также возможно в случае енолизируемых карбонильных соединений, что приводит к образованию соединения 2a по аналогии с 1a (Рис. 35).

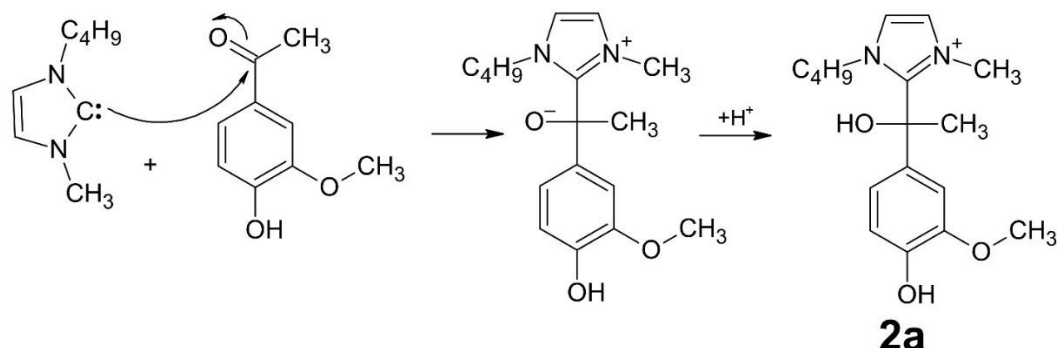


Рисунок 35 – Образование соединения 2a на примере ацетованилона

Анализ состава реакционной смеси методом ВЭЖХ-МСВР указывает на образование большего числа соединений. Список всех продуктов взаимодействия ацетованилона и ацетосирингона с $[bmim]OAc$ представлен в таблице 24.

Таблица 24 – Продукты взаимодействия кетонов с $[bmim]OAc$

Соединение	Продукт	Формула	Время выхода, мин	m/z	$m/z_{расч}$	Δ , ppm
Ацетованилон	2a	$[C_{17}H_{25}N_2O_3]^+$	5,182	305,1854	305,1860	2,0
	2b	$[C_{17}H_{23}N_2O_3]^+$	6,807	303,1701	303,1703	0,7
	2c	$[C_{18}H_{25}N_2O_3]^+$	5,980	317,1854	317,1860	1,9
	2d	$[C_{21}H_{31}N_2O_3]^+$	6,131	359,2327	359,2329	0,6
Ацетосирингон	2a	$[C_{18}H_{27}N_2O_4]^+$	5,440	335,1962	335,1965	0,9
	2b	$[C_{18}H_{25}N_2O_4]^+$	6,341	333,1807	333,1809	0,6
	2c	$[C_{19}H_{27}N_2O_4]^+$	6,004	347,1950	347,1965	4,3
	2d	$[C_{22}H_{33}N_2O_4]^+$	6,578	389,2427	389,2434	1,8

Образование 2a протекает аналогично 1a. Так, тандемные масс-спектры продукта 2a включают ионы-продукты, соответствующие потере метильной группы $[M-15]^+$, молекул бутена и H_2O $[M-74]^+$, последующей потере нескольких метильных групп, бутена и H_2O $[M-90]^+$ и $[M-104]^+$ и имидазолиевые фрагменты m/z 139 $[C_8H_{15}N_2]^+$ и 83 $[C_4H_7N_2]^+$, что свидетельствует об образовании связи через C_2 -атом имидазолиевого цикла и α -атом углерода модельного кетона (Рис. 36).

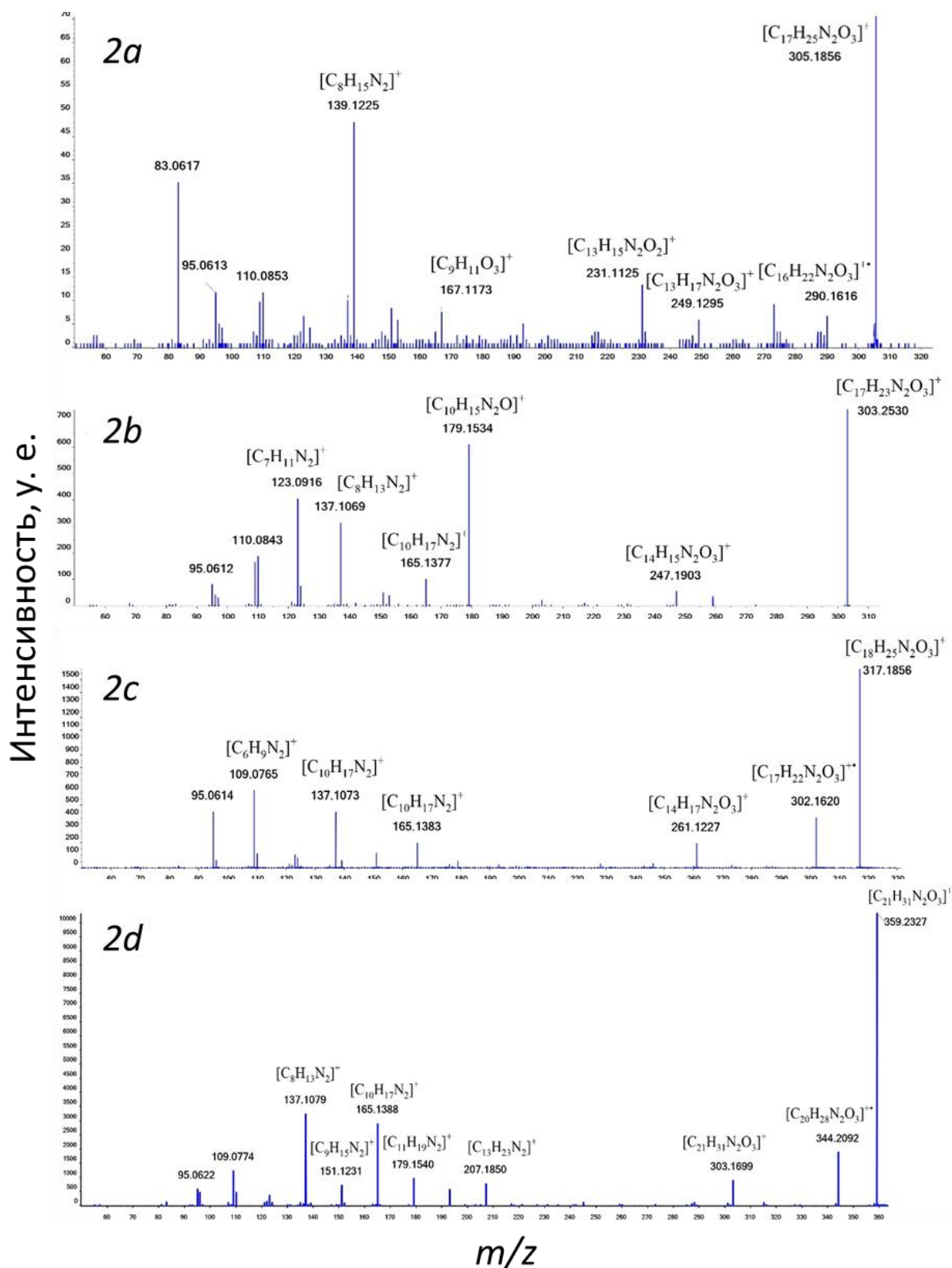


Рисунок 36 – Тандемные масс-спектры соединений 2a-2d

Масс-спектры соединений 2b–2d также содержат ионы, образовавшиеся при упомянутых выше потерях алкильных фрагментов из имидазолинииевого цикла $[M-15]^+$, $[M-56]^+$ и $[M-71]^+$. Однако наиболее важным продукт ионом, дающим представление о структуре, является ион со значением m/z 151 (для ацетованилона), который соответствует

структуре Ar-C=O^+ . Данная особенность свидетельствует об образовании связи через β -атом углерода и C_2 -атом цикла *bmim*. Более того, масс-спектры соединений *2c*, *2d* свидетельствуют о дальнейшем алкилировании *2b*. Судя по наблюдаемым продуктам ионам масс-спектра, можно предполагать, что дополнительные алкильные заместители присоединены к одному и тому же β -атому углерода.

Образование соединений происходит преимущественно при высоких температурах и сопровождается значительной термической деструкцией ИЖ, что затрудняет анализ исследуемых соединений методом 2D спектроскопии ЯМР (Рис. 37, 38).

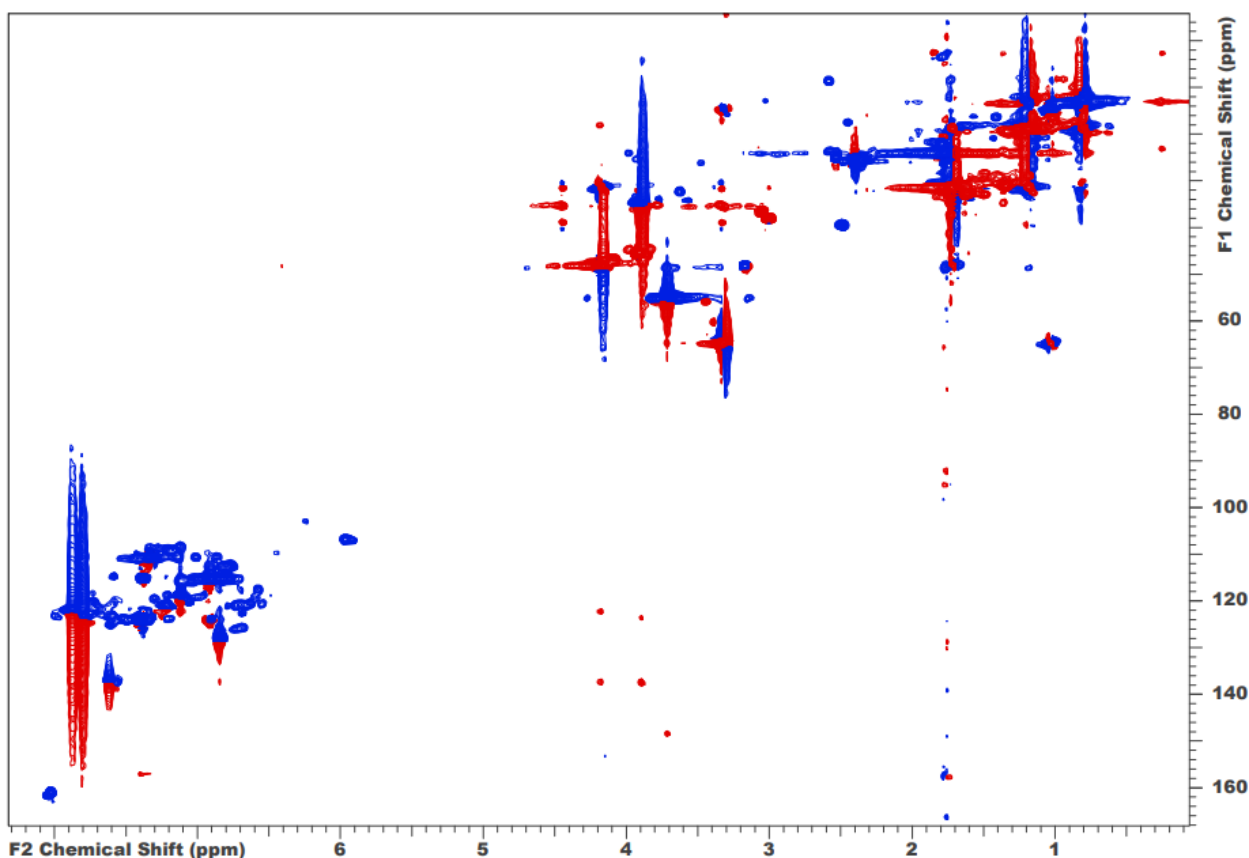


Рисунок 37 – 2D ЯМР спектр реакционной смеси ацетованилон-[*bmim*]ОAc.

Основные области спектра HSQC сильно перегружены сигналами от остаточной ионной жидкости и продуктов её деградации. Наличие перекрывающихся кросс-пиков продуктов деградации ИЖ и низкая интенсивность кросс-пиков найденных соединений затрудняет четкую идентификацию данных структур. Среди рассчитанных кросс-пиков, только для атома углерода C_{10} (35–45/4,5–5,5 ppm) отсутствует сигнал на HMBSC спектрах образцов. Отсутствие расчетных сигналов на спектрах реальных образцов может быть связано с экранирующим эффектом, вызванным присутствием сопряженного катиона *bmim* и кето-группы.

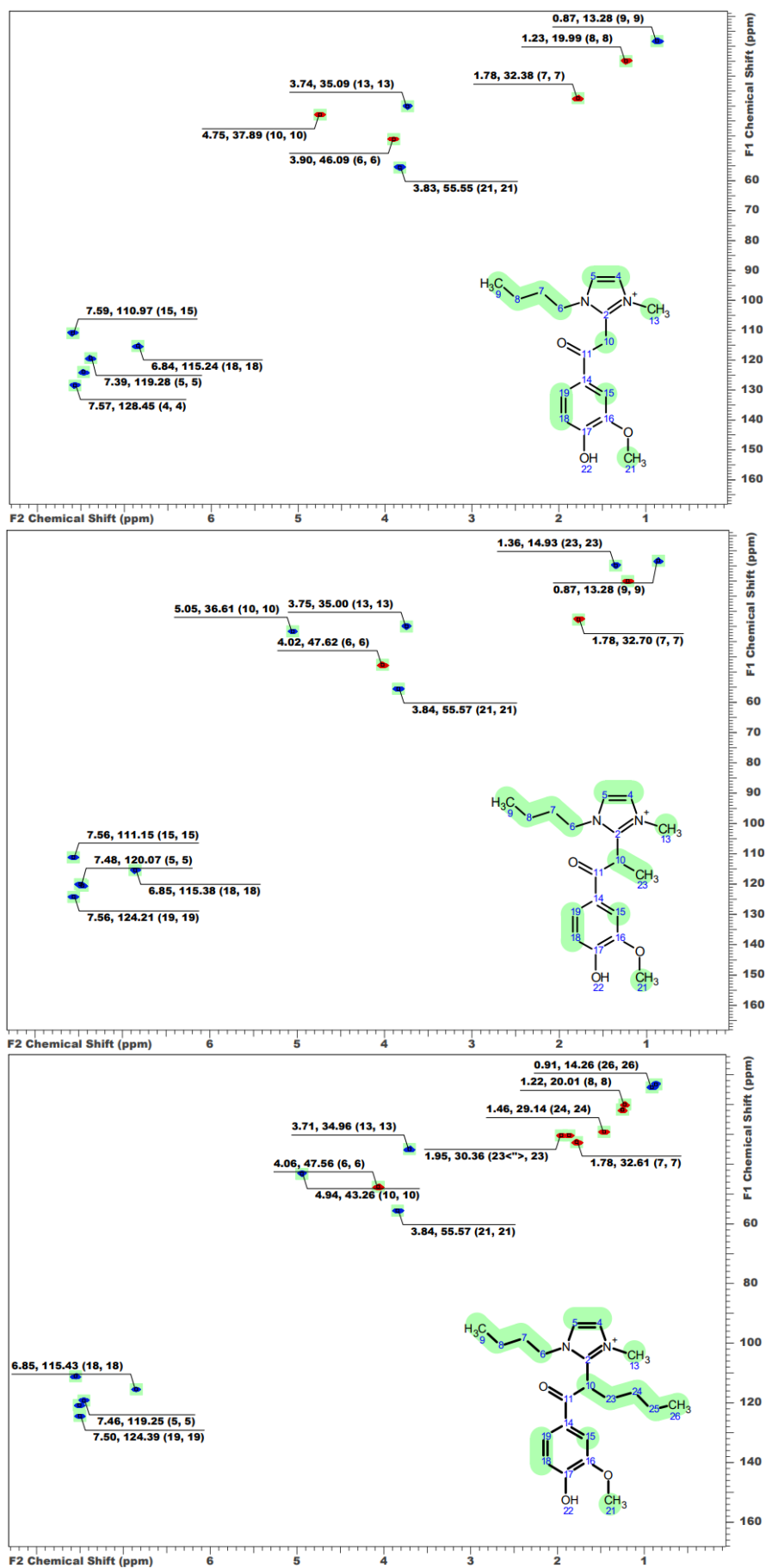


Рисунок 38 – Рассчитанные 2D ЯМР спектры соединений 2b-2d.

На основании полученных данных была предложена схема образования обнаруженных соединений (Рис. 39).

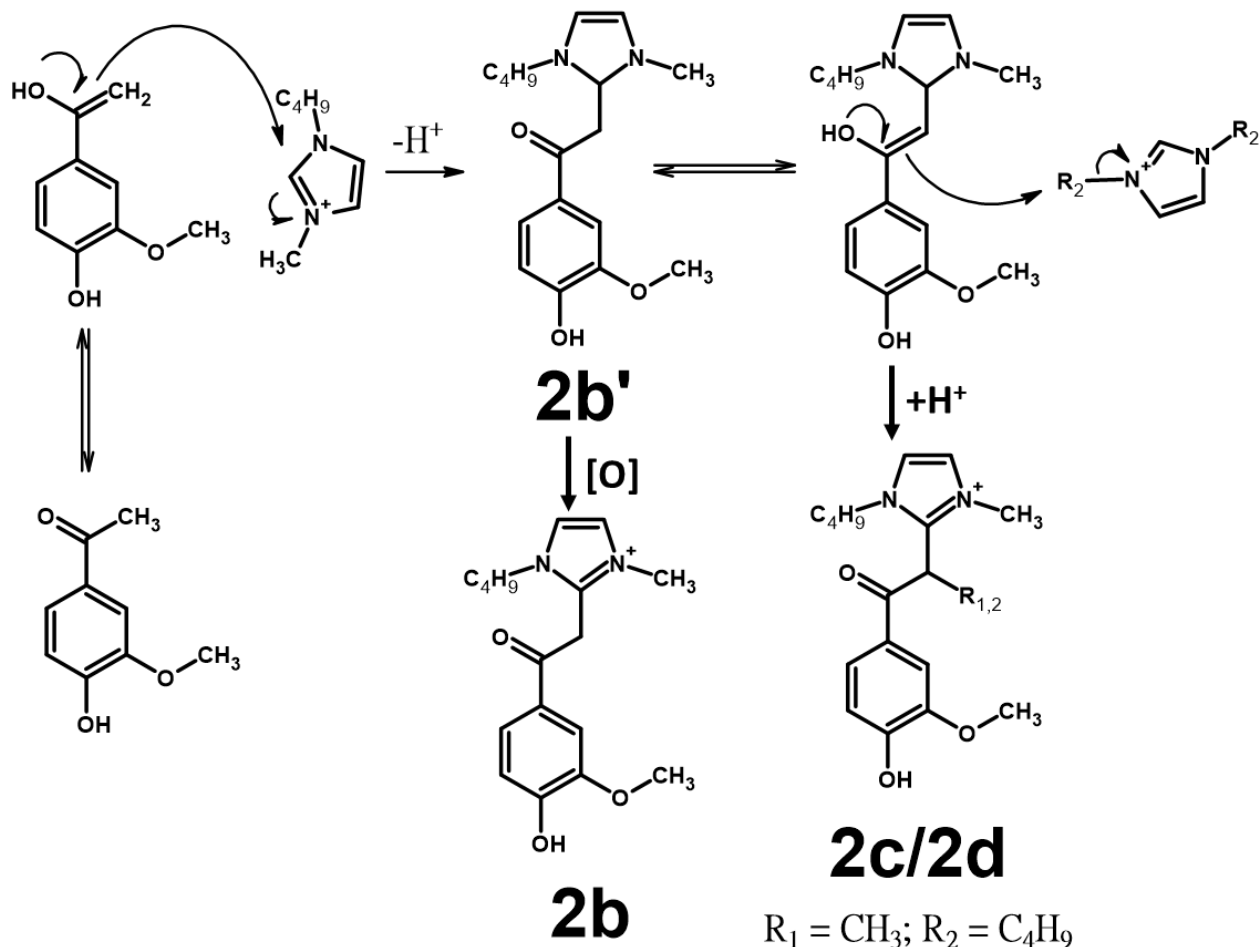


Рисунок 39 - Образование соединений 2b, 2c, 2d на примере ацетованилона

Соединения 2b–2d ранее не были описаны в литературе, а механизмы их образования не изучались. Можно предположить, что енолизация модельного кетона обуславливает его нуклеофильные свойства, что способствует взаимодействию с C_2 -атомом катиона bmim^+ и образованию продукта 2b'. Последующее окисление приводит к ароматизации гетероциклической части, возвращая ее к фрагменту имидазола в структуре 2b. Енольная форма 2b' может подвергаться дальнейшим превращениям, а именно алкилированию катионом bmim^+ через $\text{S}_{\text{N}}2$ нуклеофильное замещение с образованием 2c и 2d. Ранее было показано, что реакции деалкилирования имидазола происходят при температуре выше 120 °С. Относительное содержание соединений представлено в таблице 25.

Ниже 120 °С только ацетованилон взаимодействует с ИЖ преимущественно с образованием 2a. Увеличение температуры до 120 °С способствует образованию и росту содержания 2b. При 150 °С преобладают реакции термического разложения катиона, приводящие к образованию 2c и 2d.

Таблица 25 – Содержание соединений 2a–2d, % от суммы всех соединений (кетоны)

Соединение	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин.								
		10	20	30	60	90	120	180	240	300
Ацетованилон – 2a	80	100	100	100	83	77	76	75	77	74
	120	58	60	58	53	51	47	49	48	44
	150	78	71	52	26	17	9	6	4	2
Ацетосирингон – 2a	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	50	57	55	41	36	38	36	36	33
	150	40	12	9	5	4	4	2	1	1
Ацетованилон – 2b	80	0	0	0	17	23	24	25	23	26
	120	42	40	42	44	45	48	45	44	49
	150	12	14	18	17	13	14	15	20	26
Ацетосирингон – 2b	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	50	43	45	59	64	62	64	64	67
	150	40	38	43	35	37	33	20	13	9
Ацетованилон – 2c	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	3	4	5	6	8	8
	150	9	10	19	47	50	56	57	57	52
Ацетосирингон – 2c	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	150	20	12	15	13	11	12	18	17	22
Ацетованилон – 2d	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	150	2	5	10	10	20	21	21	19	20
Ацетосирингон – 2d	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	150	0	38	33	47	48	51	60	69	69

4.3 Взаимодействие с двойной С=C связью

Взаимодействие модельных соединений с двойными С=C связями с катионом *bmim* ранее не было описано в литературе. С применением метода ВЭЖХ-МСВР было обнаружено два основных продукта взаимодействия (Табл. 26).

Таблица 26 – Продукты взаимодействия двойных С=C связей с [bmim]OAc

Соединение	Продукт	Формула	Время выхода, мин	<i>m/z</i>	<i>m/z_{расч}</i>	Δ , ppm
Изоэвгенол	3a	[C ₁₈ H ₂₇ N ₂ O ₂] ⁺	6,125	303,2071	303,2067	1,3
	3b	[C ₁₈ H ₂₅ N ₂ O ₂] ⁺	6,128	301,1896	301,1911	5,0
Эвгенол	3a	[C ₁₈ H ₂₇ N ₂ O ₂] ⁺	6,127	303,2058	303,2067	3,0
	3b	[C ₁₈ H ₂₅ N ₂ O ₂] ⁺	6,129	301,1907	301,1911	1,3

Обнаруженные соединения отличаются на 1 единицу RDB, т.е. на 2 атома водорода.

Тандемные масс-спектры (Рис. 40) выглядят имеют схожие фрагменты, обнаруживая потери метильного и этильного радикалов, молекулы бутена или, соответственно, суммарную потерю всех фрагментов.

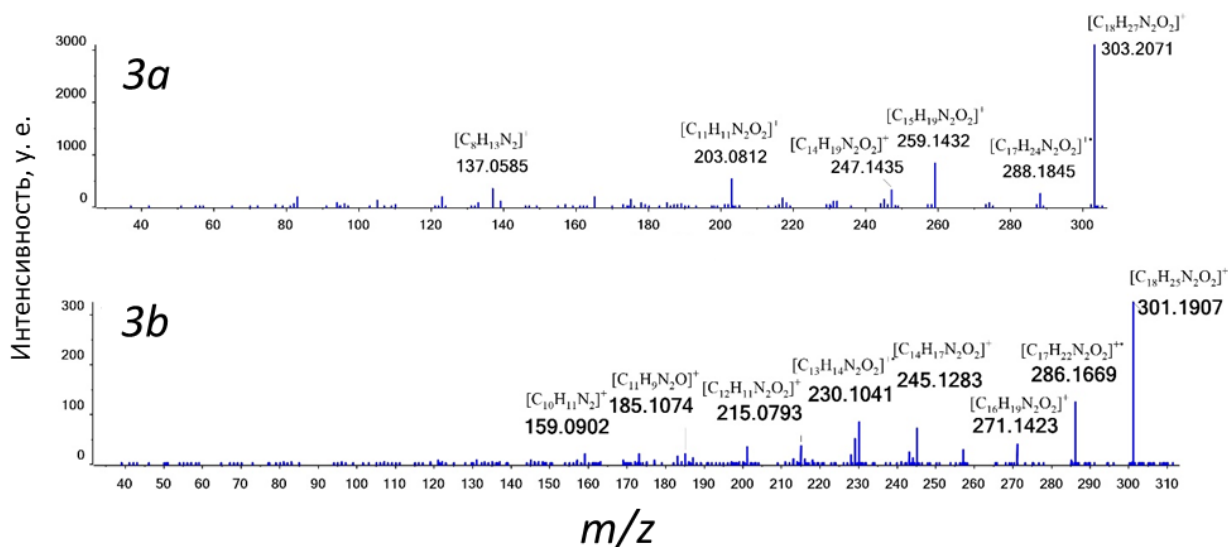


Рисунок 40 – Тандемные масс-спектры соединений 3а, 3б

Наличие продукт иона $[M-C_2H_5]^+$ возможно только в том случае, если карбен bmim связан с α -углеродным атомом изоэвгенола. Поскольку масс-спектры обоих продуктов содержат ионы-продукты, возникающие при потере этильного радикала, их структурные особенности должны быть схожими. Экстрагированные хроматограммы (Рис. 41) по точному значению m/z указывают на образование смеси изомеров при образовании 3а и 3б.

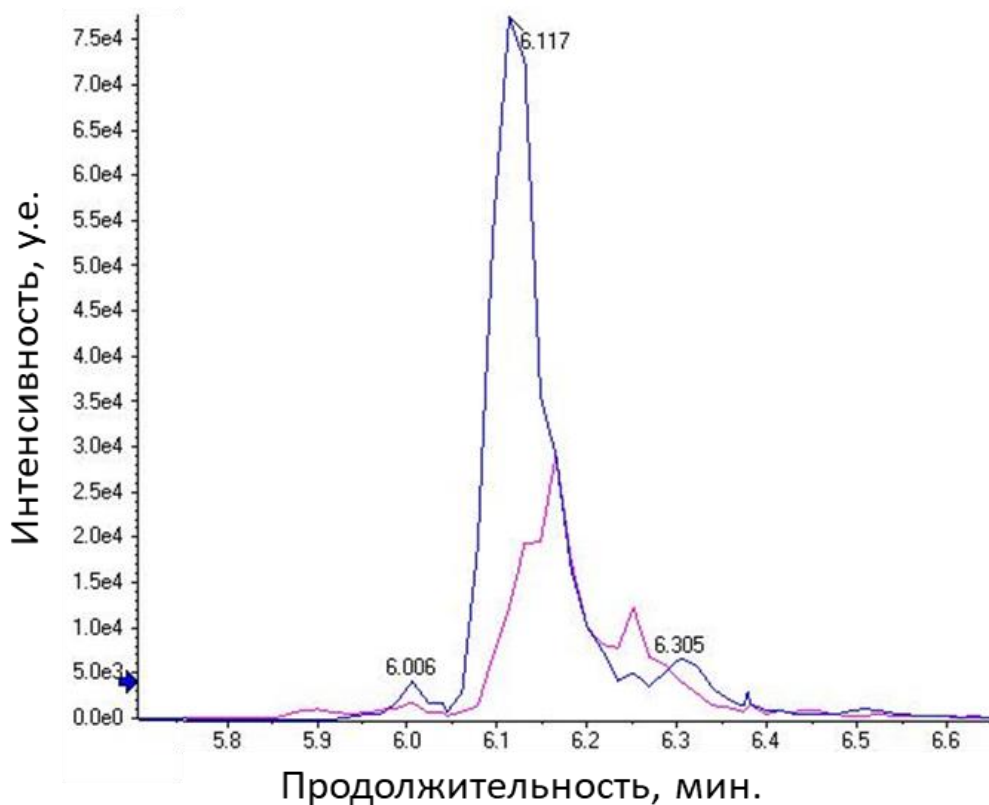


Рисунок 41 – Хроматограммы по точным массам соединений 3а, 3б для изоэвгенола

Низкие концентрации аддуктов по сравнению с продуктами термической деградации не позволили обнаружить соответствующие кросс-пики в спектре HSQC и корреляции между ними в спектре HMBC. Как и в случае с кетонами, экранирующий эффект, вызванный присутствием имидазола, препятствует идентификации структур. Можно предположить, что изначально образуется продукт 3а, в то время как 3b является продуктом дальнейшего превращения, возникающего в результате процесса окисления (Рис. 42).

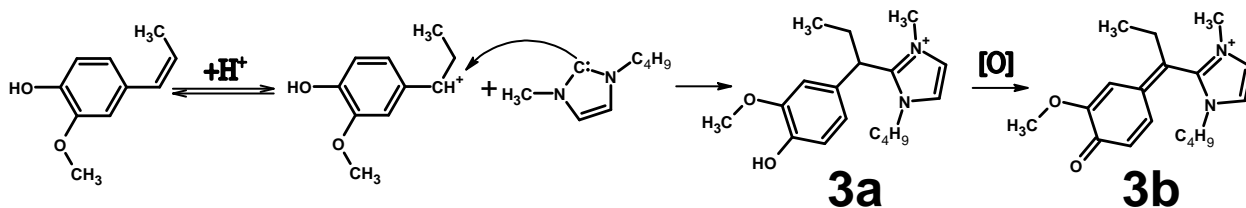


Рисунок 42 - Образование соединений 3а и 3b на примере изоэвгенола.

Основной особенностью С=С связи являются реакции электрофильного присоединения, что обуславливает ее протонирование на первой стадии реакции. Образовавшийся карбокатион быстро взаимодействует с карбеном *bim* образуя продукт 3а. Следует отметить, что в случае эвгенола карбокатион, образовавшийся на первой стадии, легко перегруппировывается через гидридный сдвиг в более стабильный бензилкарбокатион, что приводит в дальнейшем к тем же продуктам, которые были обнаружены для изоэвгенола. В составе реакционной смеси также были обнаружены продукты, образовавшиеся при термической обработке ванилина (1а–1с), что указывает на постепенное окисление двойной С=С связи (Табл. 27).

При 80°C в реакционной смеси преобладают 1а–1с. Взаимодействие с двойной С=С связью наблюдается, начиная со 120 °С, о чём свидетельствует увеличение доли 3а и 3b. Наличие сопряженной двойной связи в изоэвгеноле способствует более раннему образованию наблюдаемых соединений. Соединение 3а образуется в большем количестве, чем 3b. Длительное нагревание приводит к постепенному уменьшению относительного количества 3а и увеличению содержания 3b. При 150 °С максимальный уровень 3а наблюдается после 120 минут нагрева. Эта особенность может быть связана с постепенным образованием различных азотсодержащих оснований, которые препятствуют образованию карбокатиона при реакции с любыми остатками кислот.

Таблица 27 – Содержание соединений 1a-1c, 3a, 3b % от суммы всех соединений (C=C связь)

Соединение	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин.								
		10	20	30	10	90	120	10	240	300
Изоэвгенол - 1a	80	19	21	16	10	12	12	10	9	9
	120	5	5	5	5	5	5	6	7	7
	150	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Эвгенол - 1a	80	36	32	28	23	17	16	11	12	13
	120	20	18	15	17	14	13	14	13	12
	150	14	5	4	4	4	4	4	4	4
Изоэвгенол - 1b	80	63	61	70	79	77	78	80	83	81
	120	44	39	31	20	14	13	9	9	9
	150	3	2	1	1	0	0	0	0	0
Эвгенол - 1b	80	27	32	39	40	57	59	72	71	73
	120	26	33	29	22	25	22	16	12	12
	150	14	8	7	1	0	0	0	0	0
Изоэвгенол - 1c	80	18	15	12	7	7	5	4	4	4
	120	21	17	16	16	14	15	16	17	19
	150	6	4	4	4	4	5	5	6	6
Эвгенол - 1c	80	37	36	34	36	26	25	17	18	14
	120	51	45	50	50	47	50	51	53	48
	150	35	18	18	14	13	14	16	26	28
Изоэвгенол - 3a	80	1	3	3	4	4	4	6	5	7
	120	31	39	48	59	66	65	68	64	63
	150	88	87	88	82	83	79	59	52	50
Эвгенол - 3a	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	2	3	5	6	8	11	13	15
	150	32	65	64	73	76	76	67	53	49
Изоэвгенол – 3b	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	0	1	1	2	2	2
	150	2	6	6	12	12	15	35	41	43
Эвгенол – 3b	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	3	3	4	6	7	7	7	9	13
	150	5	4	6	8	7	7	13	17	19

4.4 Реакционная способность функциональных групп лигнина по отношению к катиону b^{tm}

Реакционная способность ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия по отношению к лигнину и его модельным соединениям обусловлена образованием карбена b^{tm} . Депротонирование катиона b^{tm} происходит преимущественно при температуре выше 120°C. Образующийся карбен обладает выраженными нуклеофильными свойствами. Нуклеофильные свойства проявляют также алифатические амины, образующиеся в результате термического разрушения катиона b^{tm} при температуре обработки выше 100 °С, как это было показано в главе 3.2. Таким образом, основным типом взаимодействия между ИЖ и модельными соединениями лигнина является нуклеофильное присоединение карбена b^{tm} и продуктов его термической деструкции. Образование продуктов взаимодействия при температурах ниже 120 °С указывает на то, что катиона b^{tm} может депротонироваться при более низких температурах. Увеличение продолжительности

обработки и температуры приводит к постепенному снижению содержания модельных соединений в реакционной смеси (Табл. 28).

Таблица 28 – Изменение содержания (мг на 1 г ИЖ) модельных соединений

Соединение	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин.									
		0	10	20	30	60	90	120	180	240	300
Ванилин	80	10.0	8.3	7.8	7.2	6.9	6.6	6.1	5.9	5.5	5.1
	120	10.0	7.2	6.9	6.8	6.3	5.8	5.4	5.0	5.0	4.6
	150	10.0	6.3	5.9	5.1	4.4	4.1	3.6	3.3	2.8	2.4
Сиреневый альдегид	80	10.0	9.5	9.2	8.5	8.0	7.9	7.8	7.6	7.2	7.0
	120	10.0	9.3	9.0	8.3	8.4	8.2	7.9	7.2	6.8	6.3
	150	10.0	9.4	9.1	8.3	7.3	6.9	5.5	4.8	2.7	2.5
Вератровый альдегид	80	10.0	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
	120	10.0	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.4	0.2
	150	10.0	2.3	2.1	2.0	1.5	0.9	0.5	0.3	0.1	0.1
Ванилиновый спирт	80	10.0	8.9	8.6	8.0	7.7	7.6	7.2	6.9	6.5	6.2
	120	10.0	8.0	7.8	7.5	7.2	6.8	6.2	6.0	5.7	5.4
	150	10.0	7.6	6.5	6.2	5.9	5.5	5.1	4.8	4.5	4.2
Ацетованилон	80	10.0	9.9	9.8	9.8	9.8	9.5	9.1	8.9	8.7	8.6
	120	10.0	9.9	9.5	9.4	9.2	8.7	8.6	8.3	8.3	8.2
	150	10.0	8.8	8.3	7.2	7.2	6.5	4.6	3.1	2.3	2.1
Ацетосирингон	80	10.0	9.9	9.7	9.5	9.3	8.9	8.6	8.4	8.1	7.9
	120	10.0	9.7	9.5	9.2	9.2	8.8	8.5	8.3	7.9	7.7
	150	10.0	9.6	9.4	9.0	8.7	8.5	8.2	7.9	7.7	7.5
Эвгенол	80	10.0	8.9	8.8	8.7	8.3	7.9	7.0	6.8	6.5	6.1
	120	10.0	8.6	8.5	8.3	8.0	7.1	6.8	6.2	5.6	4.4
	150	10.0	8.4	8.1	8.0	7.3	6.7	5.7	5.4	4.6	2.6
Изоэвгенол	80	10.0	8.6	7.6	7.6	6.8	6.5	5.9	5.2	5.0	4.6
	120	10.0	7.9	7.3	7.1	6.6	6.5	5.8	5.0	4.2	4.0
	150	10.0	7.8	7.2	7.1	6.5	6.2	5.2	4.5	3.6	2.6

Полученные данные позволяют расположить модельные соединения в порядке убывания реакционной способности: альдегиды > соединения с двойными С=С связями > соединения с алифатическими спиртовыми группами > кетоны. Исследуемые соединения реагируют не полностью, что может быть связано с образованием азотистых оснований при термической деструкции ИЖ. Образующиеся соединения сдвигают рН реакционной смеси в щелочную область, препятствуя взаимодействию карбена bim^+ с модельными соединениями.

Соединения с альдегидной группой взаимодействуют с катионом bim^+ уже при 80 °С. Дальнейшее повышение температуры обработки до 120 °С способствует депротонированию катиона, что приводит к увеличению количества и разнообразия образующихся соединений. Однако при 150 °С наблюдается преобладание одного основного соединения (1с). Взаимодействие с кето-группами преимущественно протекает при температурах выше 120 °С и сопровождается алкилированием промежуточных соединений по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму в результате взаимодействия к алкильным радикалам

катиона bim . Взаимодействие с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью происходит после предварительного образования структур карбокатиона с последующим окислением продукта взаимодействия. В результате этого взаимодействия образуется смесь изомеров и продуктов взаимодействия имидазольного карбена с ванилином из-за окисления двойной связи.

На основании данных, полученных с использованием модельных соединений лигнина установлено, что растворение лигнина в алкилимидазольных ИЖ приводит к его химической модификации за счет нуклеофильного присоединения карбена bim к электрон-дефицитным группам. Реакционная способность групп лигнина по отношению к катиону bim , исходя из данных по снижению содержания модельных соединений, уменьшается в ряду альдегиды >соединения с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью >соединения с алифатическими спиртовыми группами >кетоны. Взаимодействие с карбеном bim наблюдается начиная с 80°C . При 120°C начинается интенсивное образование карбена bim , что приводит к увеличению количества и разнообразия образующихся соединений. При 150°C преобладает одно основное соединения (1с), что, вероятно, обусловлено термической стабильностью образующейся $\text{C}-\text{C}$ связи.

5 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И СОСТАВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

В разделе 1.3 было показано, что для полного растворения лигноцеллюлозной биомассы в ИЖ требуется длительная (до 24 ч) обработка при повышенных температурах (100–170 °С). Выдерживание при данных условиях может привести к частичной деградации ИЖ и накоплению продуктов её термической деструкции. В главах 3 и 4 было показано, что часть азотсодержащих олигомеров образуется в результате взаимодействия лигнина с продуктами деструкции ИЖ. В данной главе сочетание различных аналитических методов (ГХ-МС, ВЭЖХ-МСВР, ЯМР, СТА) было использовано для всесторонней характеристики продуктов деградации ацетата, хлорида и метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия, образующихся при 150°С в течение 6 и 24 ч термической обработки. Полученные данные представлены в статьях [124, 125]

5.1 Летучие продукты термической деструкции ионных жидкостей

Предварительный нагрев или повторное использование ИЖ может приводить к постепенному накоплению продуктов термической деструкции в их составе. Активное накопление летучих продуктов деградации во время термической обработки ИЖ при 150°С наглядно иллюстрируется потерей веса при выдерживании образцов в вакуумном сушильном шкафу при 60°С в течение ночи (Рис. 43).

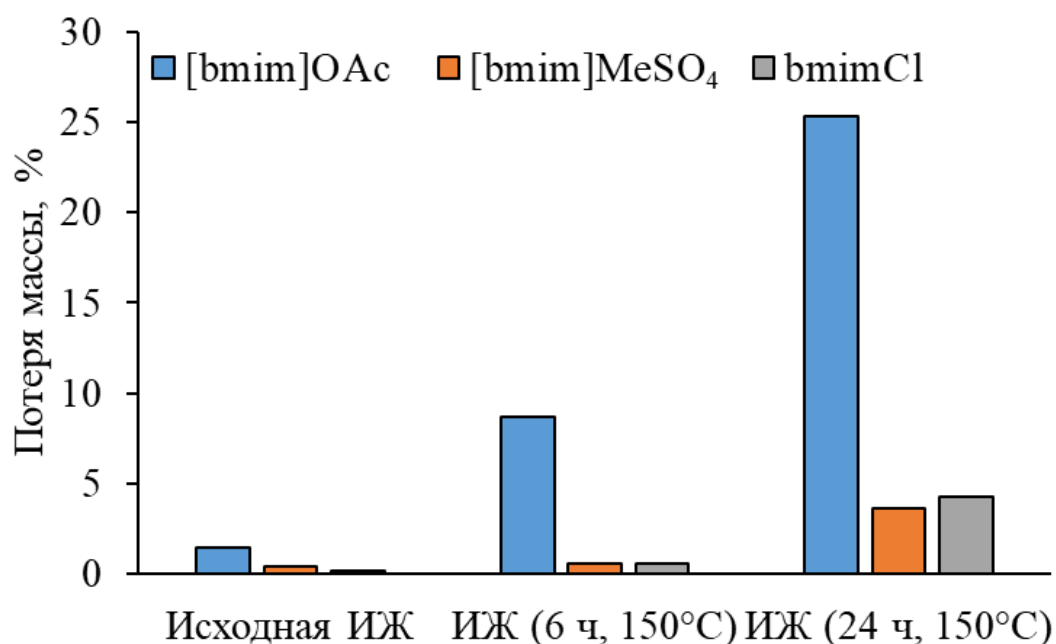


Рисунок 43 – Потеря веса образцами ИЖ во время вакуумной сушки при 60°С.

В случае [bmim]OAc потеря веса достигает 8 и 25% при продолжительности обработки 6 и 24 ч, соответственно. Количество летучих продуктов различается для исследованных ИЖ, их можно расположить в соответствии с потерей веса в следующей последовательности: [bmim]OAc >> [bmim]Cl > [bmim]MeSO₄. Это полностью согласуется с вышеупомянутой концепцией влияния основности анионов на термическую деструкцию ИЖ за счет образования промежуточного карбена bmim.

Методы ГХ-МС позволяют сделать выводы о составе основных летучих продуктов деградации исследуемых ИЖ и изменении их относительного содержания после термической обработки. Для ГХ-МС анализа образующихся соединений использовали два подхода. Первый основан на изучении равновесной паровой фазы над ИЖ, подвергнутых термической обработке при 150°C. Полученные результаты (Табл. 29) свидетельствуют об образовании и накоплении в ИЖ двенадцати летучих и полунлетучих соединений.

Таблица 29 – Результаты ГХ-МС анализа летучих и полунлетучих продуктов деградации в образцах ИЖ до (0 ч) и после 6 и 24 ч термической обработки при 150°C

Соединение	Площади хроматографических пиков, у. е. ×10 ²								
	[bmim]OAc			[bmim]Cl			[bmim]MeSO ₄		
	0 ч	6 ч	24 ч	0 ч	6 ч	24 ч	0 ч	6 ч	24 ч
1-Метанол	950	3200	18000	–	110	1200	–	16900	19000
1-Бутанол	–	43	40	–	–	–	–	–	–
Метилацетат	1	13700	18000	–	–	–	–	–	–
Бутилацетат	–	86	77	–	–	–	–	–	–
1-Бутилимидазол	–	–	–	–	2400	4300	–	–	–
1-Метил-1Н-Имидазол	–	–	–	–	87	190	–	–	–
N-Метилформаид	–	75	470	–	2	7	–	–	–
N-Метилацетаид	6	250	2900	–	29	55	1	2	2
Триметиламин	–	15	1100	–	–	–	–	–	–
N,N-Диметилбутиламин	–	1	11	–	–	–	–	–	–
Метанол	–	160	187	–	–	–	–	–	–
1-Бутанол	–	24	41	–	–	–	–	–	–

Деградация [bmim]OAc приводит к образованию десяти основных продуктов, обнаруженных в составе паровой фазы над ИЖ. Среди них преобладают метанол и метилацетат, что указывает на протекание реакций деалкилирования катиона bmim, в том числе с участием остаточных количеств воды в ИЖ. Возможность элиминирования н-бутильной группы, вместо деметилирования, подтверждается образованием н-бутанола и бутилацетата, хроматографические пики которых отличаются гораздо меньшей интенсивностью из-за меньшей летучести этих соединений по сравнению с метилированными аналогами. Соответственно, при термической обработке содержание метил- и бутилимидазола в ИЖ быстро увеличивается. Другой, хотя и менее вероятный,

путь разложения катиона bmim^+ через образование карбена включает расщепление имидазольного кольца с образованием триалкиламинов (триметиламина и N,N -диметилбутиламина). Следует отметить, что наряду с алкиламинами также образуются N -алкиламиды. Два представителя этого класса были обнаружены в составе паровой фазы над ИЖ - N -метилацетамид и N -метилформамид. Причиной их образования могут быть побочные окислительные процессы, а также вторичные реакции с участием ацетат-аниона.

Спектр обнаруженных летучих продуктов трансформации $[\text{bmim}]\text{Cl}$ включает пять соединений. Помимо уже упомянутых метанола и 1-алкилимидазолов, 1-хлорметан и 1-хлорбутан были обнаружены в составе паровой фазы над ИЖ в значительных количествах. Более того, 1-хлорметан дает пик с наибольшей интенсивностью сигнала на хроматограмме, что, однако, объясняется высокой летучестью этого соединения. Образование 1-хлоралканов, а также алкилацетатов в случае $[\text{bmim}]\text{OAc}$, очевидно, связано с известной реакцией аниона ИЖ с алкильными группами в катионе bmim^+ , приводящей к образованию 1-алкилимидазолов и протекающей по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ нуклеофильного замещения. Аналогичный механизм может быть задействован при взаимодействии катиона bmim^+ с остаточной водой, что приводит к образованию метанола и бутанола.

Как и ожидалось, $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$ продемонстрировал самую высокую стабильность - из всех азотсодержащих продуктов только следовые количества 1-метил-1- H -имидазола были обнаружены в составе паровой фазы над ИЖ. Удивительно, но второе (и последнее) обнаруженное соединение, метанол, сохранялся на уровне, близком к уровню $[\text{bmim}]\text{OAc}$. Это можно объяснить тем, что он образуется не в результате деградации катиона bmim^+ , а в результате деметилирования метилсульфат-аниона в присутствии остаточного количества воды.

Для оценки влияния предварительной термической обработки на ход термической деградации ионных жидкостей были проведены дополнительные эксперименты с использованием метода пиролизической ГХ-МС. Выбранные температуры пиролиза соответствовали максимальным скоростям разложения ИЖ и составили 242, 290 и 363°C для ацетата, хлорида и метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия, соответственно. Химический состав полученных продуктов пиролиза (Табл. 30) в целом аналогичен составу, полученному при анализе состава паровой фазы над ИЖ, и отличается наличием нескольких соединений.

Таблица 30 – Продукты пиролиза ацетата, хлорида и метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия при 242, 290 и 363 °С, соответственно, идентифицированные методом ГХ-МС до (0 ч) и после 6 и 24 ч термической обработки при 150°С

Соединение	Площади хроматографических пиков, у. е. ×10 ³								
	[bmim]OAc			[bmim]Cl			[bmim]MeSO ₄		
	0 h	6 h	24 h	0 h	6 h	24 h	0 h	6 h	24 h
Метилацетат	100	110	140	–	–	–	–	–	–
Бутилацетат	31	63	92	–	–	–	–	–	–
1-Метил-1H-Имидазол	24	35	72	270	350	390	2200	2900	3000
1-Бутилимидазол	640	1200	1600	2300	2900	2900	2800	3400	4300
N-Метилацетамид	–	1	8	–	–	–	–	–	–
N-Бутилацетамид	–	5	23	–	–	–	–	–	–
N-Бутилформамид	–	6	15	–	–	–	–	–	–
1-Бутанол	3	5	7	–	1	1	130	130	140
Метанол	–	1	2	–	1	1	150	160	260
1-Хлорбутан	–	–	–	220	280	280	–	–	–
Хлорметан	–	–	–	5	6	6	–	–	–
1-Метоксибутан	–	–	–	–	–	–	–	5	5
Диоксид серы	–	–	–	–	–	–	2	82	84

N-бутиламиды и диоксид серы были обнаружены в небольших количествах среди продуктов пиролиза [bmim]OAc и [bmim]MeSO₄, соответственно, в то время как триалкиламины не были обнаружены вообще. Другой особенностью [bmim]MeSO₄ является образование 1-метоксибутана, которое может быть результатом метилирования н-бутанола метилсульфат-анионом. Обращает на себя внимание факт значительного увеличения количества большинства обнаруженных продуктов пиролиза и, как следствие, общей интенсивности пиков на хроматограммах, с увеличением продолжительности термической обработки ИЖ. Это можно объяснить быстрым испарением летучих продуктов, накапливающихся в ИЖ при нагревании образца до целевой температуры пиролиза, без разложения на простые газообразные соединения (азот, аммиак, метан и др.), которые не удерживаются в криоловушке и хроматографической колонке. Другим фактором является изменение условий пиролиза из-за присутствия продуктов деградации, например, высокоосновных аминов, которые могут способствовать образованию карбена bmim.

Резюмируя вышесказанное, можно сказать, что основные реакции, происходящие при термической деструкции исследуемых ИЖ, включают взаимодействие с анионом по механизму S_N2, а также образование и дальнейшее разложение карбена bmim в соответствии со схемой, представленной на рисунке 44.

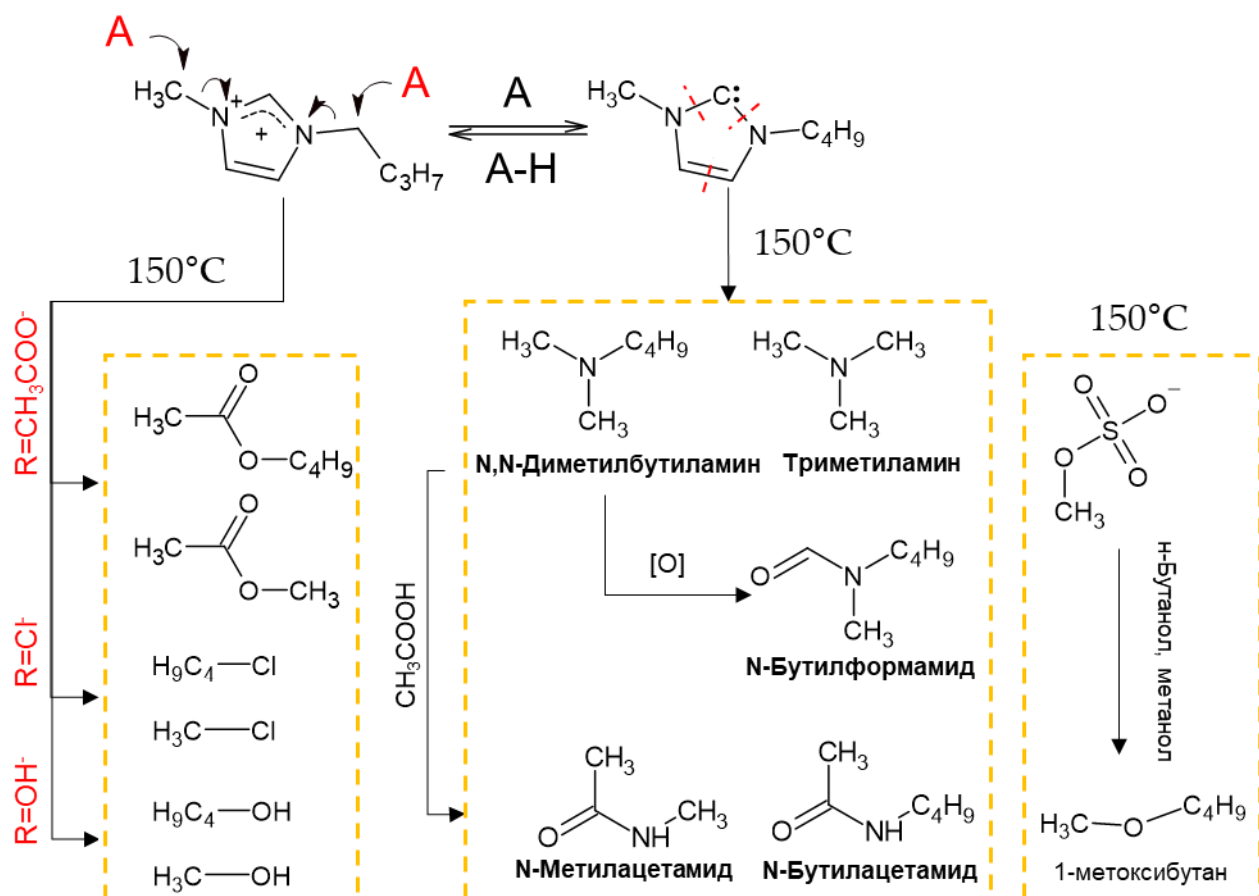


Рисунок 44 – Пути термической деградации ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с образованием летучих и полунлетучих соединений.

Полученные данные свидетельствуют о значительном разнообразии летучих и полунлетучих продуктов термической деструкции. Данные соединения могут активно образовываться температурах ниже точки разложения ионной жидкости и накапливаться в виде растворенных примесей. Образующиеся при нагреве [bmim]OAc азотистые основания могут способствовать образованию и последующей трансформации карбена bim. Данные особенности малоизучены и их необходимо учитывать при создании новых технологий по переработке ЛЖ с применением ионных жидкостей.

5.2 Нелетучие продукты термической деструкции ионных жидкостей

Образование менее летучих соединений в процессе деструкции ИЖ в основном связано с образованием термически лабильного и реакционноспособного карбена bim. Применение двумерной спектроскопии ЯМР (Рис. 45, 46) в сочетании с экспертной системой ACD/Labs для анализа [bmim]OAc, подвергнутого 24 ч термической обработке при 150°C, позволило обнаружить семь основных продуктов деградации ИЖ (Табл. 31).

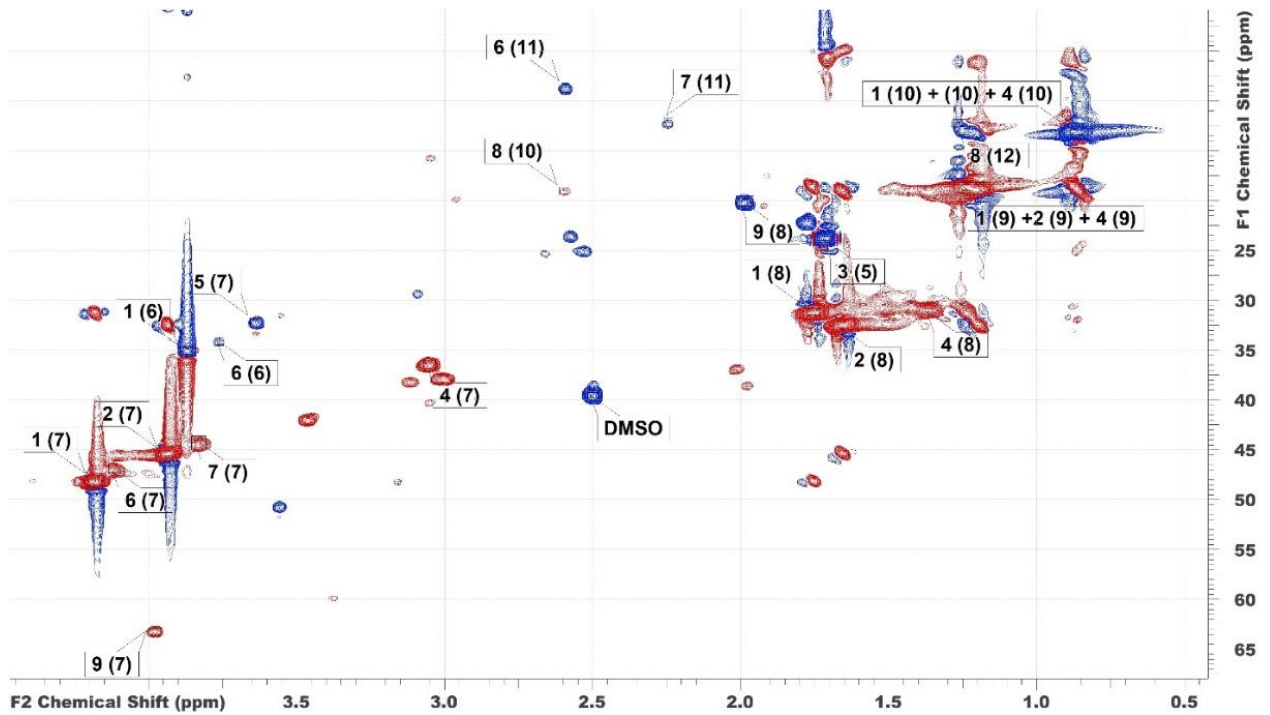


Рисунок 45 – Алифатическая область спектра ^1H - ^{13}C HSQC [bmim]OAc.

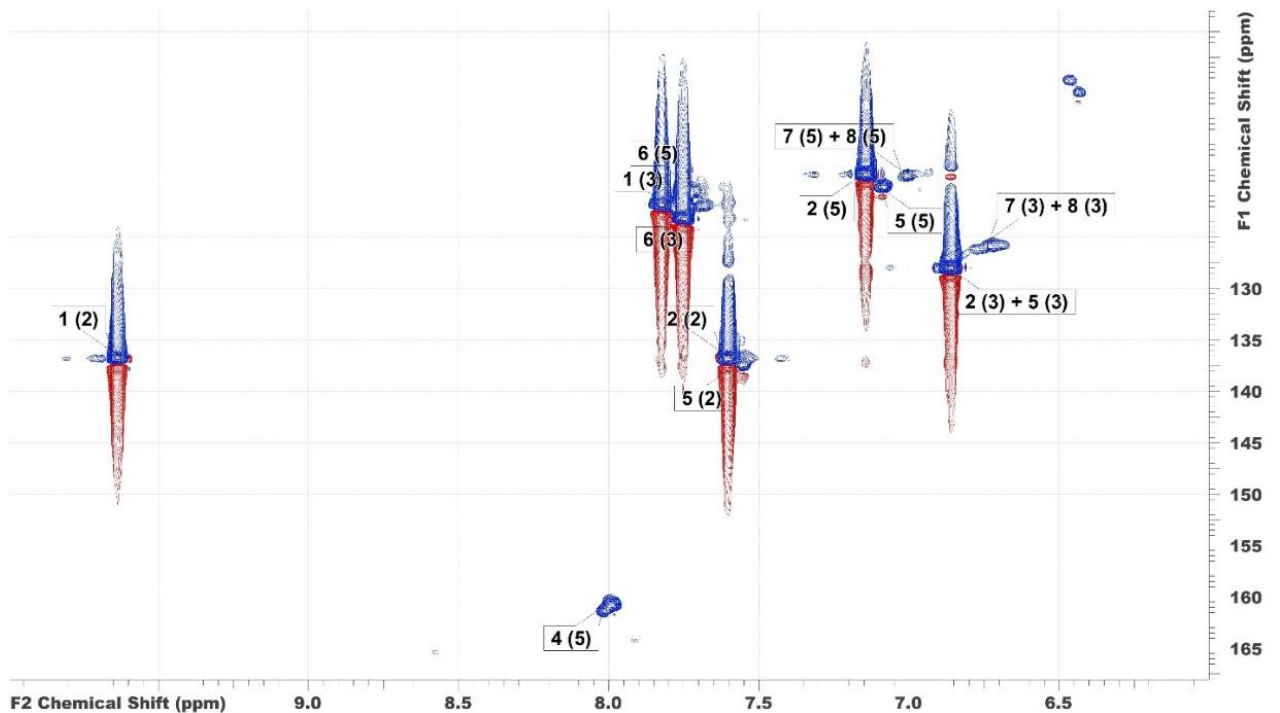


Рисунок 46 – Ароматическая область спектра ^1H - ^{13}C HSQC [bmim]OAc.

Основные сигналы в спектре ^1H - ^{13}C HSQC обусловлены наличием 1-метилимидазола, 1-бутилимидазола, ацетамида и эфиров уксусной кислоты. Это является дополнительным подтверждением результатов, полученных с помощью ГХ-МС, и путей деградации ИЖ, представленных на рис. 12.

Таблица 31 – Компоненты, идентифицированные на ^1H - ^{13}C HSQC спектре $[\text{bmim}]\text{OAc}$, нагретого до 150°C

№	Структурная формула
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

В то же время, среди обнаруженных соединений присутствуют три алкильных производных имидазола, которые, очевидно, являются продуктами взаимодействия 1-бутил-3-метилимидазолия с переносом алкильных групп - 1-бутил-2,3-диметил-1H-имидазол-3-иум катион, 1-бутил-2-метил-1H-имидазол и, что удивительно, 1-бутил-2-этил-1H-имидазол. Это указывает на возможность образования в заметных количествах других малолетучих и термолабильных соединений, которые не могут быть обнаружены с

помощью ГХ-МС, а чувствительности ЯМР может быть недостаточно для их идентификации в сложных смесях.

Для преодоления проблемы, указанной выше, использован подход, основанный на нецелевом скрининге продуктов деградации ИЖ методом ВЭЖХ-МС/МСВР с информационно-зависимым сбором данных (Разд. 2.3.3). Полученные хроматограммы (Рис. 47) содержат до 25 пиков, принадлежащих азотсодержащим соединениям с молекулярными массами до 305 Да (Табл. 32). Полученные на основе точных масс элементные составы показали наличие в их структуре 2 или 4 атомов азота, до 19 атомов углерода и 2 атомов кислорода, что предполагает алкилирование катиона *bmim*, образование димеров и окисление образующихся соединений.

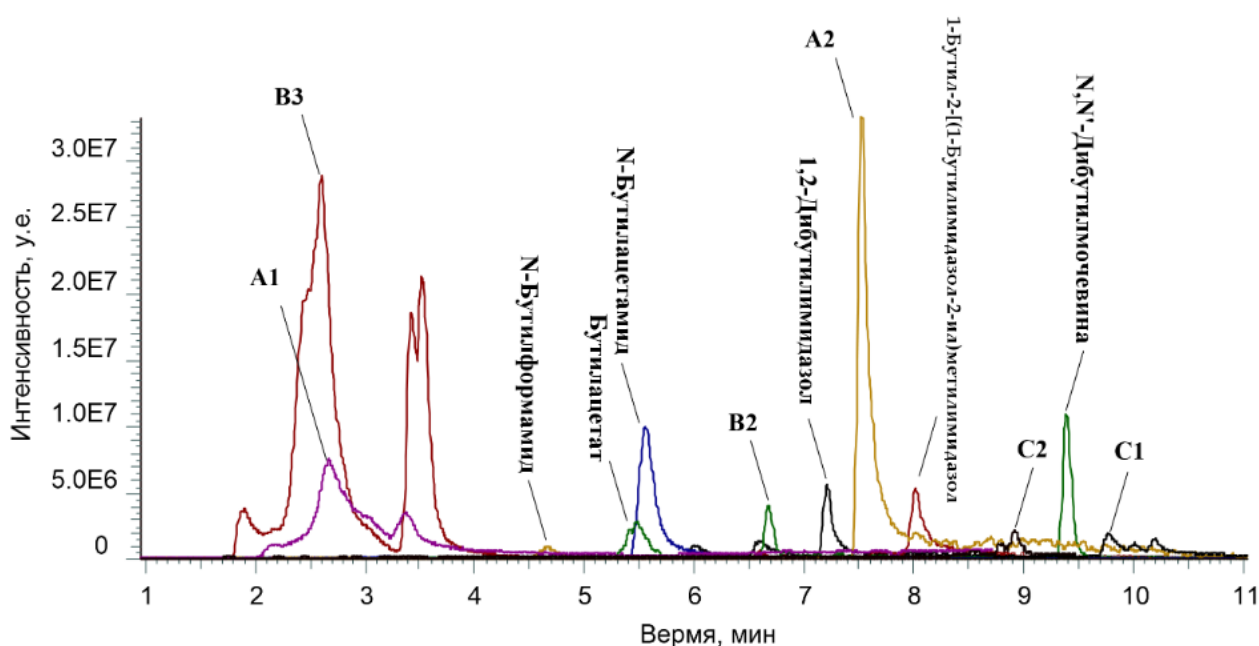


Рисунок 47 – Реконструированная хроматограмма по точным массам для продуктов термического разложения $[bmim]OAc$ (24 ч, 150°C)

Как и ожидалось, наибольшее разнообразие продуктов трансформации ИЖ характерно для $[bmim]OAc$. Помимо соединений, детектируемых методами ГХ-МС и ЯМР, в список обнаруженных соединений входят три группы гомологов с высокими интенсивностями сигналов, которые привлекают особое внимание. В зависимости от элементного состава и степени превращения они были обозначены как A1-A2, B1-B3 и C1-C2. Полученные тандемные масс-спектры высокого разрешения (MS^2 и MS^3) этих продуктов трансформации ИЖ (Табл. 33) позволили предварительно идентифицировать их и предположить пути протекания реакций термической деструкции.

Прежде всего, следует отметить, что для всех изученных ионов-предшественников характерна легкая потеря бутилового радикала (элиминация бутилена) при диссоциации,

инициированной соударениями (ДАС), что указывает на наличие в их структуре бутилимидазолиевого фрагмента.

Таблица 32 – Нелетучие продукты деградации ИЖ, идентифицированные методом ВЭЖХ-МСВР до (0 ч) и после 6 и 24 ч термической обработки при 150°C.

Соединение	Формула	m/z	Δ , ppm	RT, мин	Площади хроматографических пиков, у. е. $\times 10^6$		
					0 h	6 h, 150°C	24 h, 150°C
[bmim]OAc							
A1	$[C_9H_{17}N_2]^+$	153.1386	0.3	2.56	4	6	21
A2	$[C_{12}H_{23}N_2]^+$	195.1854	1.0	7.54	1	172	288
B1	$[C_{10}H_{17}N_2O_2]^+$	197.1284	0.4	3.18	1	2	4
B2	$[C_{11}H_{19}N_2O_2]^+$	211.1803	0.3	6.68	26	106	233
B3	$[C_9H_{15}N_2O_2]^+$	183.1128	0.9	2.61	1	429	499
C1	$[C_{16}H_{27}N_4]^+$	303.2543	0.1	9.79	1	25	56
C2	$[C_{18}H_{31}N_4]^+$	275.2232	0.9	8.93	0	1	10
1-Бутилимидазол	$[C_7H_{13}N_2]^+$	125.1073	0.5	1.79	12	510	1344
1-Бутил-2-метилимидазол	$[C_8H_{13}N_2]^+$	137.1074	0.7	1.56	1	19	14
Бутилацетат	$[C_6H_{13}O_2]^+$	116.0932	1.2	5.57	2	31	117
N-Бутилформамид	$[C_5H_{12}NO]^+$	102.0913	0.1	4.66	0	12	14
N-Бутилацетамид	$[C_6H_{14}NO]^+$	116.1069	0.8	5.58	3	34	125
2,4,5-Триметил-1-бутилимидазол	$[C_{10}H_{19}N_2]^+$	167.1542	0.6	3.75	0	189	340
N,N'-Дибутилмочевина	$[C_9H_{21}N_2O]^+$	173.1647	0.7	9.41	9	106	178
1-Бутил-2-[(1-Бутилимидазол-2-ил)метил]имидазол	$[C_{15}H_{25}N_4]^+$	261.2074	0.1	8.04	0	51	66
1,2-Дибутилимидазол	$[C_{11}H_{21}N_2]^+$	181.1699	0.3	7.24	0	8	44
[bmim]Cl							
A1	$[C_9H_{17}N_2]^+$	153.1386	0.6	3.07	0	12	14
A2	$[C_{12}H_{23}N_2]^+$	195.1856	0.2	7.92	0	0	1
1-Бутилимидазол	$[C_7H_{13}N_2]^+$	125.1073	0.9	1.79	6	86	123
1,2-Дибутилимидазол	$[C_{11}H_{21}N_2]^+$	181.1698	0.9	7.30	2	12	194
[bmim]MeSO ₄							
1-Бутил-2-метилимидазол	$[C_8H_{13}N_2]^+$	137.1072	0.7	1.58	0	1	4

В случае A1 дальнейшая фрагментация достигается только в MS³ и приводит к расщеплению имидазолиевого кольца и элиминированию молекулы ацетонитрила. Соединение A2 отличается от A1 потерей еще одного бутилового радикала в спектре MS³.

На основании этих данных А1 и А2 были идентифицированы как катионы 1-бутил-2,3-диметил-1Н-имидазол-3-ий и 1,2-дибутил-3-метил-1Н-имидазол-3-ий, соответственно.

Таблица 33 – Масс-спектры основных продуктов деградации ИЖ, обнаруженных методом ВЭЖХ-МС/МСВР.

Соединение	RDB	m/z	МС ²	МС ³
A1	3	153.1385	153.1384(C ₉ H ₁₇ N ₂) - 100% *97.0758(C ₅ H ₉ N ₂) - 79%	97.0758(C ₅ H ₉ N ₂) - 100% 53.0494(C ₃ H ₆ N) - 22%
A2		195.1854	195.1854(C ₁₂ H ₂₃ N ₂) - 100% *138.0660(C ₈ H ₁₄ N ₂) - 15% 139.1228(C ₈ H ₁₅ N ₂) - 5%	138.0660(C ₈ H ₁₄ N ₂) - 100% 83.0602(C ₄ H ₇ N ₂) - 5%
B1	4	197.1284	197.1284(C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N ₂) - 100% *141.0657(C ₆ H ₉ O ₂ N ₂) - 30% 137.1072(C ₈ H ₁₃ N ₂) - 5% 123.0914(C ₇ H ₁₁ N ₂) - 4%	141.0657(C ₆ H ₉ O ₂ N ₂) - 100% 97.0758(C ₅ H ₉ N ₂) - 31% 56.0494(C ₃ H ₆ N) - 18%
B2		211.1441	211.1441(C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N ₂) - 100% *155.0814(C ₇ H ₁₁ O ₂ N ₂) - 22% 151.1229(C ₉ H ₁₅ N ₂) - 4% 137.1072(C ₈ H ₁₃ N ₂) - 5%	155.0814(C ₇ H ₁₁ O ₂ N ₂) - 100% 137.0708(C ₇ H ₉ ON ₂) - 12% 111.0914(C ₆ H ₁₁ N ₂) - 23% 83.0602(C ₄ H ₇ N ₂) - 5%
B3		183.1127	183.1126(C ₉ H ₁₅ O ₂ N ₂) - 100% *127.0500(C ₅ H ₇ O ₂ N ₂) - 50%	127.0500(C ₅ H ₇ O ₂ N ₂) - 100% 109.0395(C ₅ H ₅ ON ₂) - 21% 95.0238(C ₄ H ₃ ON ₂) - 4% 83.0602(C ₄ H ₇ N ₂) - 48%
C1	7	303.2544	303.2544(C ₁₈ H ₃₁ N ₄) - 100% *247.1917(C ₁₄ H ₂₃ N ₄) - 8% 179.1542(C ₁₁ H ₁₉ N ₂) - 17% 137.1074(C ₈ H ₁₃ N ₂) - 4%	247.1917(C ₁₄ H ₂₃ N ₄) - 100% 191.1290(C ₁₀ H ₁₅ N ₄) - 60%
C2		275.2231	275.2231(C ₁₆ H ₂₇ N ₄) - 100% *219.1604(C ₁₂ H ₁₉ N ₄) - 7% 163.0978(C ₈ H ₁₁ N ₄) - 2% 137.1072(C ₈ H ₁₃ N ₂) - 1%	219.1604(C ₁₂ H ₁₉ N ₄) - 100% 163.0976(C ₈ H ₁₁ N ₄) - 88%

Различие тандемных масс-спектров окисленных соединений В1 и В3 с удалением углекислого газа из дебутилированного иона-предшественника доказывает наличие карбоксильной группы в их структурах. Картины фрагментации показывают, что в случае В1 группа -COOH связана с имидазолом через фрагмент -CH₂- (потеря уксусной кислоты), в то время как в структуре В3 она присоединена непосредственно к циклу. Особого внимания заслуживает соединение В2, которое отличается от В1 наличием дополнительной метиленовой группы в элементном составе. Поскольку его ДАС протекает через элиминирование бутилового заместителя и уксусной кислоты (или СО₂ в МС³ спектре дебутилированного иона), это соединение не может быть метиловым эфиром В1 и,

вероятно, содержит дополнительный метильный заместитель в имидазольевом кольце. Вероятно, что в присутствии заместителей во 2-м положении имидазольевого кольца при повышенных температурах возможно также депротонирование атомов углерода в 3-м и 4-м положениях с последующим их алкилированием по S_N2 механизму. Эти реакции приводят к образованию разнообразных алкильных производных, наблюдаемых на полученных хроматограммах.

Наблюдаемые соединения ранее не были описаны в литературе, и механизм их образования еще не полностью выяснен. Наличие дополнительных бутиловых и метиловых радикалов в A1 и A2 предполагает их образование в результате деалкилирования катиона 1-бутил-3-метилимидазолия. Очевидно, что образование NHC инициирует эти взаимодействия. Образующийся промежуточный NHC достаточно реакционноспособен и обладает нуклеофильными свойствами. Будучи реакционноспособным нуклеофилом, NHC подвергается алкилированию катионом 1-бутил-3-метилимидазолия через S_N2 нуклеофильное замещение с образованием A1 и A2 (Рис. 48). Аналогичные реакции происходят при взаимодействии аниона с катионом алкилимидазолия при температуре выше 120°C .

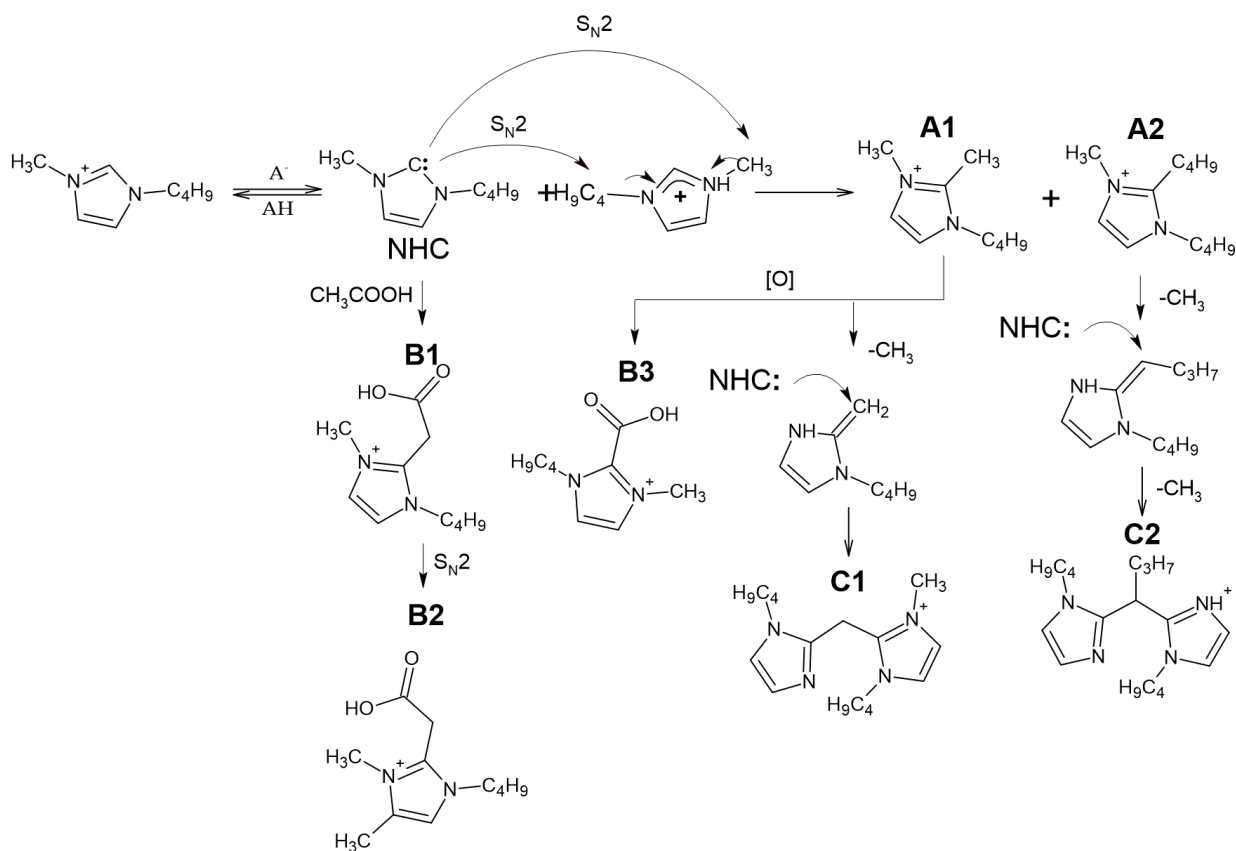


Рисунок 48 – Предполагаемые пути деградации катиона bmim^+ , ведущие к образованию идентифицированных нелетучих продуктов

Дальнейшее окисление A1 приводит к образованию B3. Соединение B1, вероятно, образуется в результате взаимодействия уксусной кислоты или ацетат-аниона с карбеном *bmim* по аналогии с реакциями, описанными ранее для пиридиниевых циклов [120]. Однако, для соединений с пиридиневым циклом это взаимодействие привело к образованию переходного цвиттер-иона, а не стабильного соединения.

Наличие четырех атомов азота в элементном составе продуктов C1 и C2 указывает на образование димерных производных имидазола. Их тандемные масс-спектры содержат сигналы ионов продуктов, образующихся при отщеплении бутилового радикала и 1-бутилимидазольной молекулы. Это позволило сделать вывод, что C1 и C2 можно считать продуктами димеризации A1 и A2, соответственно.

5.3 Термическая стабильность ионных жидкостей

Влияние предварительного нагрева на термическую стабильность ИЖ изучали методом синхронного термического анализа (СТА), объединяющим термогравиметрию (ТГ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и масс-спектрометрию выделяющихся газов в режиме реального времени с электронной ионизацией (ЭИ-МС). Полученные кривые ТГ для исходных и обработанных образцов ИЖ (Рис. 16), как и ожидалось, показали формирование двух диапазонов потери массы. Первый (140-220°C) является общим для всех исследованных ИЖ и связан в основном с испарением накопленных летучих продуктов деградации. Анализ методом ЭИ-МС в этом температурном диапазоне (Рис. 17) позволил обнаружить аммиак, который может быть продуктом либо глубокой деградации катиона *bmim*, либо индуцированной ЭИ фрагментации аминов. Наблюдаемая потеря веса на этой стадии была наиболее выражена для [*bmim*]OAc и достигала 5 и 20% для 6 ч и 24 ч обработки, соответственно, что хорошо согласуется с результатами выдерживания под вакуумом (Рис. 43). Естественно, [*bmim*]Cl и особенно [*bmim*]MeSO₄ демонстрировали гораздо меньшую потерю массы. Однако данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявили значительные тепловые потоки (эндотермические пики) в этом диапазоне температур (Рис. 49).

Второй диапазон потери веса на ТГ-кривых соответствует термическому разложению ИЖ и образованию менее летучих продуктов деградации. В случае [*bmim*]OAc, предварительное нагревание при 150°C не вызвало заметного изменения температуры разложения и формы пика на дифференциальной ТГ-кривой. Масс-спектрометрическое определение выделившихся продуктов в режиме мониторинга выбранных фрагментных ионов (Рис. 50) показало синхронное образование метилацетата (m/z 59), бутилацетата (m/z 73), 1-бутилимидазола и 1-метилимидазола (m/z 55 и 42).

Фрагментные ионы с m/z 41, 32, 31 и 30 указывают на образование метиламина, бутиламина, метанола и бутанола, подтверждая результаты, полученные с помощью пиролитической ГХ-МС.

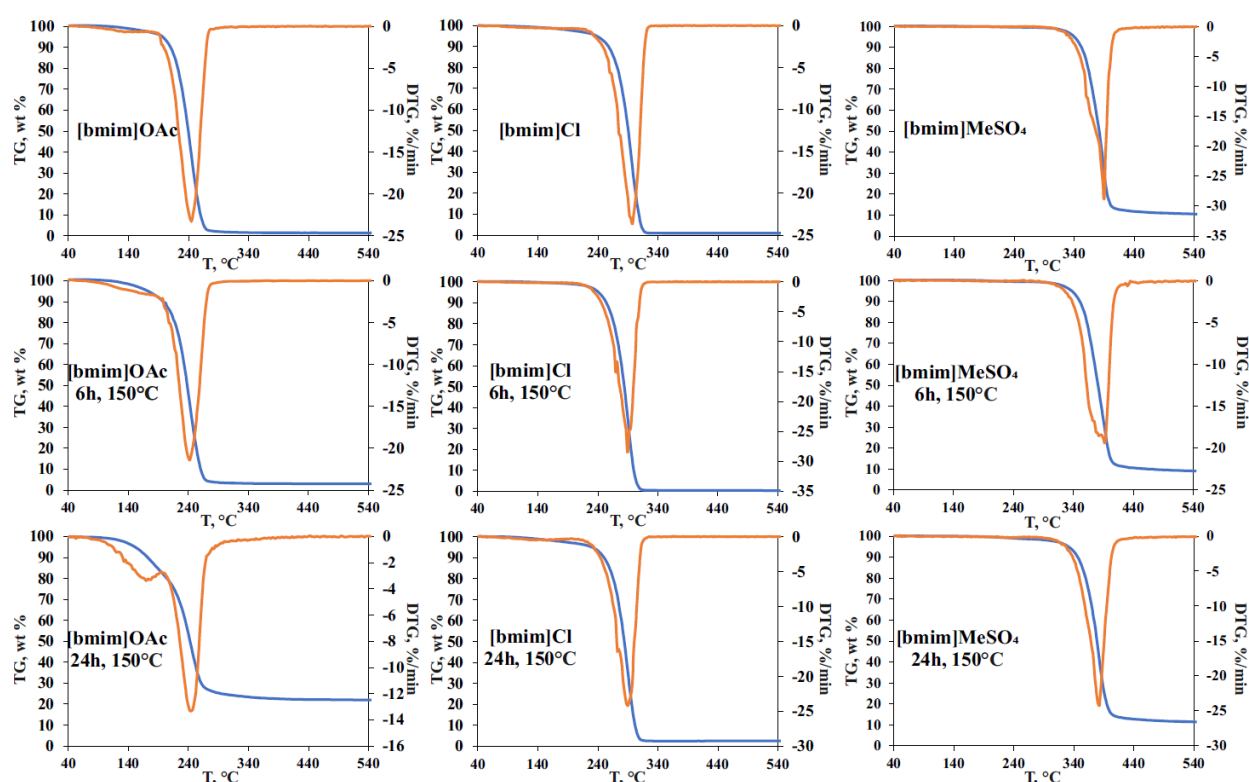


Рисунок 49 – Кривые ТГ (синий) и ДТГ (коричневый) для исходных и термически обработанных при 150°C в течение 6 и 24 ч образцов ИЖ

Особое внимание следует обратить на влияние термической обработки на общую потерю массы при ТГ-анализе. В то время как исходный (необработанный) образец [bmim]OAc характеризуется полным превращением в летучие продукты в температурном диапазоне 200-300°C (максимальная скорость разложения наблюдалась при 242°C), для образцов, предварительно нагретых в течение 6 и 24 ч, была зарегистрирована остаточная масса 3 и 22 % соответственно. Полученный остаток был идентифицирован как углерод, который, вероятно, образовался при участии менее летучих и более конденсированных продуктов деградации катиона bmim.

Будучи менее склонным к образованию карбена bmim, [bmim]Cl подвергается разложению при более высокой температуре (~295°C). Соответственно, остаток углерода, полученный в наших экспериментах, не превышал 3% от исходной массы даже для образца, предварительно подвергнутого нагреву течение 24 ч. Тем не менее, наблюдалось влияние предварительного нагрева на термостабильность ИЖ, вызванное накоплением продуктов деградации - температура, соответствующая максимальной скорости разложения (T_{max}), снизилась с 298 до 290°C после термической обработки при 150°C. Следует отметить, что

в отличие от [bmim]OAc, присутствие продуктов деградации в [bmim]Cl приводит к более сложной форме пика ДТГ с воспроизводимым плечом при 294°C. Помимо 1-бутилимидазола и 1-метилимидазола, в диапазоне температур 240-320°C наблюдались интенсивные сигналы хлорметана (m/z 50) и 1-хлорбутана (фрагмент при m/z 56). Интересно, что процесс термического разложения предварительно нагретого [bmim]Cl, согласно данным масс-спектрометрии и ДСК (Рис. 51), происходит в три стадии и включает, помимо испарения/деградации летучих соединений и основной стадии пиролиза ИЖ, разложение небольшого количества некоторых конденсированных продуктов (вероятно, олигомеров) при 390-440°C с образованием 1-бутилимидазола и 1-метилимидазола.

Явление многостадийного термического разложения еще более характерно для [bmim]MeSO₄, имеющего анион малолетучей кислоты. Как и в случае [bmim]Cl, T_{\max} этой ИЖ снижается на 8°C (с 390 до 382°C) после 24 ч предварительного нагревания при 150°C. В то же время основной пик ДТГ, охватывающий температурный диапазон 320-440°C, состоит из трех зон, хорошо видимых на графиках ДСК и мониторинга выбранных ионов (Рис. 16, 17). Первая зона расположена в диапазоне 320-370°C и содержит основные сигналы фрагментных ионов 1-метилимидазола (m/z 42), 1-метоксибутана (m/z 45) и 1-бутанола (m/z 43). Вторая зона (380-410°C) включает активное разложение аниона ИЖ и характеризуется образованием диоксида серы (m/z 64) и 1-бутилимидазола (фрагментный ион при m/z 55). Третья зона расположена при 410-440°C и отличается образованием воды (m/z 18) и метиламина (m/z 31) как конечных продуктов разложения наиболее стабильных соединений, скорее всего, образующихся при высоких температурах под действием примесей, накопленных в процессе предварительного нагрева ИЖ. Более высокие температуры разложения [bmim]MeSO₄ и присутствие малолетучего аниона приводят к образованию углеродного остатка в количестве 10 и 14% для исходных и предварительно нагретых (150 °C, 24 ч) образцов, соответственно.

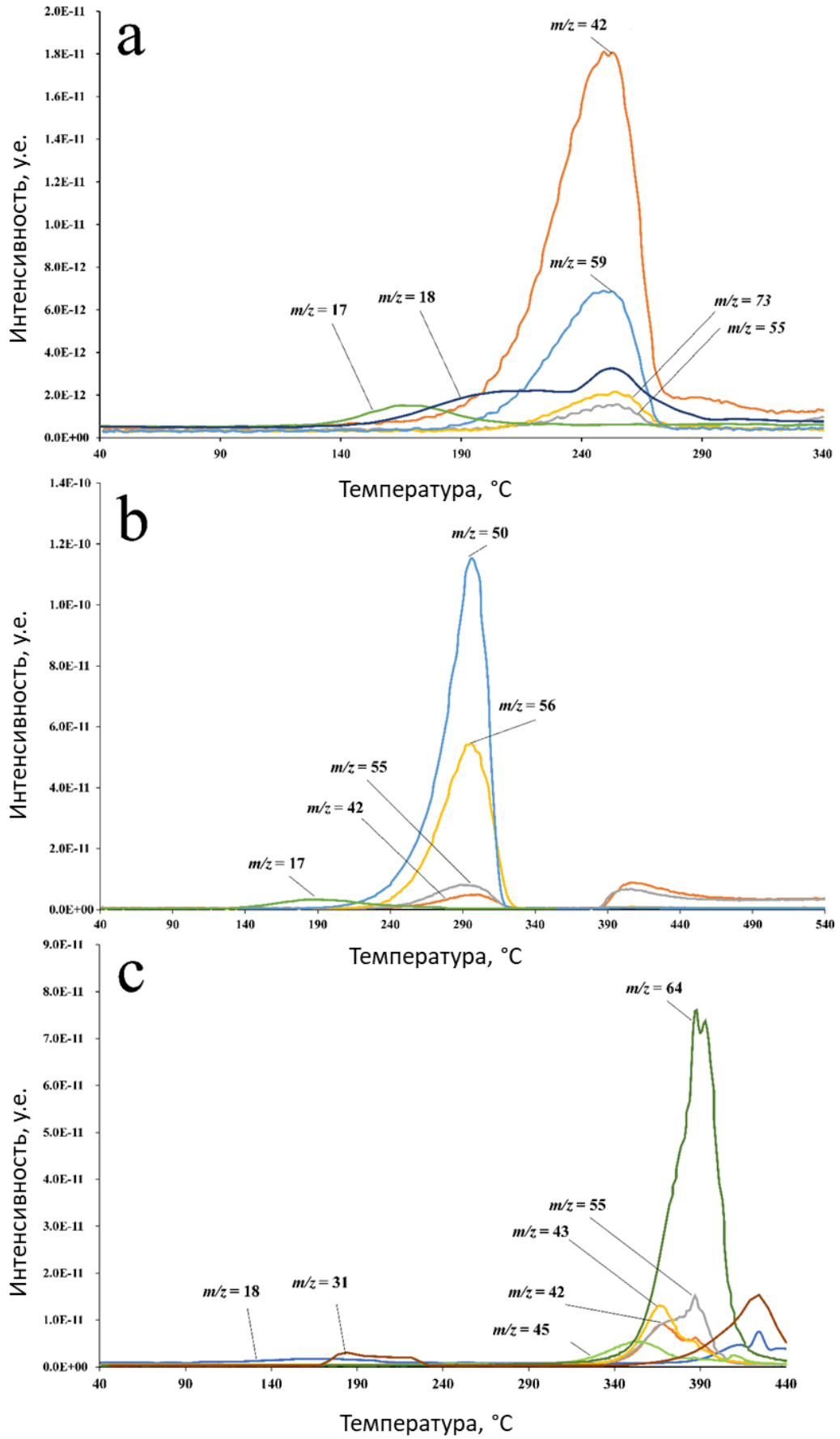


Рисунок 50 – Термограммы ионных жидкостей по выбранным фрагментным ионам продуктов термического разложения (а-[bmim]OAc; б-[bmim]Cl; в-[bmim]MeSO₄).

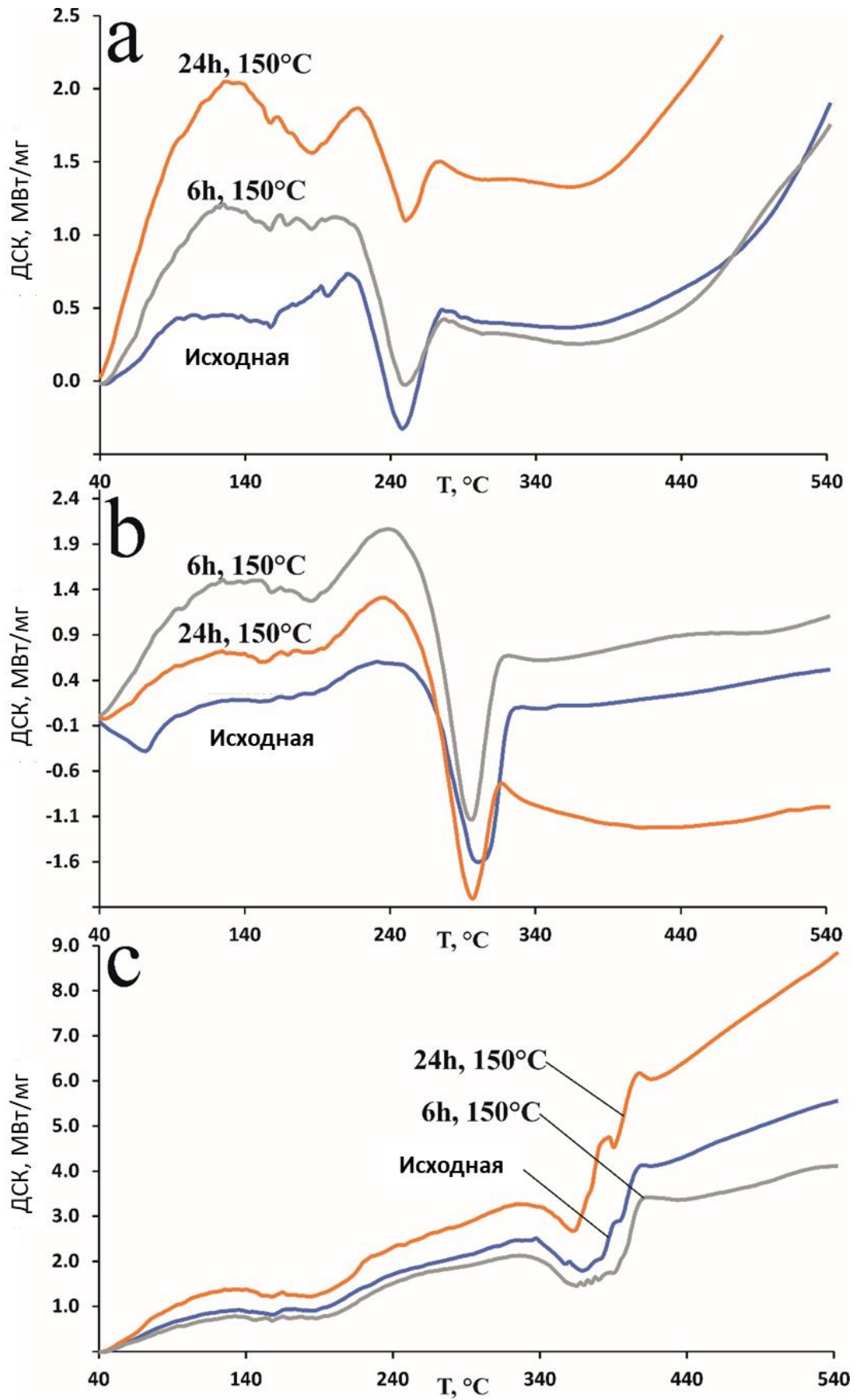


Рисунок 51 – ДСК-термограммы ионных жидкостей (а-[bmim]OAc; б-[bmim]Cl; в-[bmim]MeSO₄)

Термическая обработка ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия при 150°C, типичной температуре для растворения лигноцеллюлозной биомассы, приводит к постепенному разложению ИЖ и накоплению разнообразных летучих и нелетучих продуктов термической деградации в количестве от 3 до 25% по массе после 24 ч нагревания. Среди них преобладает ряд алкилзамещенных имидазолов, включая димерные соединения, метанол и бутанол, алкил-амины, метил- и бутилацетаты и N-алкиламидамы (в случае [bmim]OAc) и хлоралканы (в случае [bmim]Cl). Многие продукты деградации ИЖ были идентифицированы впервые. Ключевую роль в термическом поведении ИЖ играет перенос протона от катиона bmim к аниону с образованием реакционноспособного N-гетероциклического карбена, который далее взаимодействует с анионом или разрушается с раскрытием имидазолиевого кольца. По термической стабильности ИЖ могут быть расположены в следующей последовательности, совпадающей с убыванием основности аниона: [bmim]OAc < [bmim]Cl < [bmim]MeSO₄. Накопление продуктов термической деструкции в ИЖ, в свою очередь, влияет на их физико-химические свойства и термостабильность, приводит к незначительному снижению температуры разложения, изменению формы кривых ТГ и образованию углеродного остатка при пиролизе.

Образующиеся производные имидазола, амины и амиды могут накапливаться в составе выделяемых с использованием ИЖ препаратов лигнина. Возможно, как прочное нековалентное связывание bmim катиона, так и ковалентное связывание карбена bmim с электрон-дефицитными группами лигнина. Данные процессы могут приводить к обнаружению азота в составе ИЖ-лигнинов и оказывать значительное влияние на свойство выделяемых препаратов. Эти особенности необходимо учитывать при разработке технологий ИЖ для переработки растительной биомассы, регенерации и повторного использования.

ВЫВОДЫ

1. Фракционирование древесины с использованием ионных жидкостей на основе bmim катиона сопровождается значительными химическими превращениями лигнина. Происходит снижение содержания гидроксильных групп за счет их алкилирования, ацетилирования (в случае $[\text{bmim}]\text{OAc}$) и присоединения серосодержащих групп (в случае $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$). Снижение содержания карбонильных групп сопровождается их ковалентным связыванием с bmim катионом. Разрушение простых эфирных и образование углерод-углеродных связей способствует варьированию значений средневзвешенной молекулярной массы в широком диапазоне от 3,6 до 15,2 кДа. Присоединение катиона bmim к продуктам деполимеризации препятствует их дальнейшей конденсации.

2. Среди азотсодержащих олигомеров в составе ИЖ-лигнинов преобладают производные фенилкумарона и 2-метокси-4-метилфенола связанные с различными производными имидазола через алкильную цепь. На примере модельных соединений было установлено, что образование азотсодержащих олигомеров лигнина происходит преимущественно за счёт нуклеофильного присоединения карбена bmim к электрон-дефицитным функциональным группам. Реакционная способность функциональных групп лигнина по отношению к карбену bmim уменьшается в ряду: $-\text{CHO} > \text{C}=\text{C} > -\text{OH}_{\text{алиф}} > -\text{C}=\text{O}$.

3. Образование азотсодержащих олигомеров возможно уже при 80 °C за счёт взаимодействия карбена bmim с альдегидными группами. При типичных для растворения биомассы температурах (120–150 °C) наблюдается рост количества и разнообразия образующихся олигомеров за счёт взаимодействия карбена bmim и продуктов его термической деструкции с двойными $\text{C}=\text{C}$ связями и кето-группами. Взаимодействие с кето-группами сопровождается алкилированием промежуточных соединений по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму в результате взаимодействия к алкильным радикалам bmim катиона. Продолжительная обработка при повышенных температурах (>120 °C) способствует преобладанию $\text{bmim}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ фрагмента в составе азотсодержащих олигомеров.

4. Масс-спектрометрия МАЛДИ является эффективным инструментом для обнаружения азотсодержащих мономерных и олигомерных соединений в составе технических лигнинов, получаемых в процессах делигнификации и фракционирования растительного сырья с использованием в качестве растворителей ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия. Высокая интенсивность сигналов получаемых соединений обеспечивает возможность получения тандемных масс-спектров с применением активированной соударениями диссоциации ионов-предшественников и установления их

структурных особенностей. Предложенный подход может быть использован для экспрессного контроля и совершенствования перспективных технологий биорефайнинга, основанных на применении ионных жидкостей как растворителей лигноцеллюлозной биомассы.

5. Термическая обработка ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия при 150°C, типичной температуре для растворения лигноцеллюлозной биомассы, приводит к постепенному разложению ИЖ и накоплению разнообразных летучих и нелетучих продуктов термической деградации в количестве от 3 до 25% по массе после 24 ч нагревания. Среди них преобладает ряд алкилзамещенных имидазолов, включая димерные соединения, метанол и бутанол, алкил-амины, метил- и бутилацетаты и N-алкиламины (в случае [bmim]OAc) и хлоралканы (в случае [bmim]Cl).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. FitzPatrick, M. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products / M. FitzPatrick, P. Champagne, M. F. Cunningham, R. A. Whitney // *Bioresource Technology*. – 2010. Vol. 101, № 23. – Pp. 8915–8922.
2. Захаров, И. Г. Научные основы химической технологии углеводов / – ЛКИ, 2008. – 528 с.
3. Sashina, E. S. Ionic liquids as new solvents of natural polymers / E. S. Sashina, N. P. Novoselov, O. G. Kiz'mina, S. V. Troshenkova // *Fibre Chemistry*. – 2008, Vol. 40, –P. 270–277.
4. Novoselov, N. P. Ionic liquids and their use for the dissolution of natural polymers / N. P. Novoselov, E. S. Sashina, O. G. Kuz'mina, S. V. Troshenkova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2007. Vol. 77. – Pp. 1395–1405.
Новоселов, Н. П. Ионные жидкости и их использование для растворения природных полимеров // Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, О. Г. Кузьмина, С. В. Трошенкова // *Журнал общей химии*. – 2007. Т. 77. – С. 1395–1405.
5. Konnerth, H. Selective hydrogenation of N-heterocyclic compounds using Ru nanocatalysts in ionic liquids / H. Konnerth, M. H. G. Pechtl // *Green Chemistry*. – 2017. Vol. 19. – Pp. 2762–2767.
6. Faßbach, Th. A. Recycling of homogeneous catalysts in reactive ionic liquid – solvent-free aminofunctionalizations of alkenes / Th. A. Faßbach, R. Kirchmann, A. Behr, A. J. Vorholt // *Green Chemistry*. – 2017. Vol. 19. – Pp. 5243–5249.
7. Kilpeläinen, I. Dissolution of Wood in Ionic Liquids / I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D. S. Argyropoulos // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2007. Vol. 55. – Pp. 9142–9148.
8. Cao, Y. Imidazolium-based Ionic Liquids for Cellulose Pretreatment: Recent Progresses and Future Perspectives / Y. Cao, R. Zhang, T. Cheng, J. Guo, M. Xian, H. Liu // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2017. Vol. 101. – Pp. 521–523.
9. Susanin, A. I. A Comparative Study of Solutions of Silk Fibroin in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and Acetate / A. I. Susanin, E. S. Sashina, P. Ziółkowski, V. V. Zakharov, et. al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. Vol. 91. – Pp. 578–583.
10. Abdulkhani, A. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films / A. Abdulkhani, E. H. Marvast, A. Ashori, A. N. Karimi // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. Vol. 95. – Pp. 57–63.

11. Susanin, A. I. Change of silk fibroin molecular mass during dissolution in ionic liquids / A. I. Susanin, E. S. Sashina, N. P. Novoselov, V. V. Zakharov // *Fibre Chemistry*. – 2020. Vol. 52. – Pp. 208–213.
12. Pinkert, A. Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: investigations on the use of food additive-derived ionic liquids / A. Pinkert, D. F. Cheeseman, K. N. Marsh, S. Pang // *Green Chemistry*. – 2011. Vol. 13. – Pp. 3124–3136.
13. Almeida, R. O. High-performance delignification of invasive tree species wood with ionic liquid and deep eutectic solvent for the production of cellulose-based polyelectrolytes / R.O. Almeida, A. Moreira, D. Moreira, M. E. Pina, M. G. Vol. S. Carvalho, M. G. Rasteiro, J. A. F. Gamelas // *RSC Advances*. – 2022. Vol. 12. – Pp. 3979–3989.
14. Achinivu, E.C. Protic Ionic Liquids for Lignin Extraction—A Lignin Characterization Study / E.C. Achinivu // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2018. Vol. 19. – Pp. 428.
15. Liu, C. Behavior of oxygen-containing groups in grass lignin during dissolution in basic ionic liquids / C. Liu, Y. Li, Y. Hou // *Cellulose*. – 2018. Vol. 26. – Pp. 737–749.
16. Moghaddam, L. Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids / L. Moghaddam, Z. Zhang, R. M. Wellard, J. P. Bartley, I. M. O'Hara, W. O. S. Doherty // *Biomass and Bioenergy*. – 2014. Vol. 70. – Pp. 498–512.
17. Wen, J. L. Quantitative structures, and thermal properties of birch lignins after ionic liquid pretreatment / J.L. Wen, S. L. Sun, B. L. Xue, R. C. Sun // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. Vol. 61. – Pp. 635–645.
18. Pin, T. C. Structural characterization of sugarcane lignins extracted from different protic ionic liquid pretreatments / T.C. Pin, Vol. M. Nascimento, A. C. Costa, P. Yunqiao, A. J. Ragauskas, S. C. Rabelo // *Renewable Energy*. – 2020. Vol. 161. – Pp. 579–592.
19. Agbor, Vol. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application / V.B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D. B. Levin // *Biotechnology Advances*. – 2011. V. 29. – Pp. 675–685.
20. Zhou, C. H. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels / C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong, J. Beltramini // *Chemical Society Reviews*. – 2011. Vol. 40. – Pp. 5588–5617.
21. Carroll, A. Cellulosic Biofuels / A. Carroll, C. R. Somerville // *Annual Review of Plant Biology*. – 2009. Vol. 60. – Pp. 165–182.
22. Yousuf, A. Biodiesel from lignocellulosic biomass – Prospects and challenges / A. Yousuf // *Waste Management*. – 2012. Vol. 32. – Pp. 2061–2067.

23. Merklein, K. Biomass Utilization / K. Marklein, S. S. Fong, Y. Deng – Elsevier, 2016. – 265 p.
24. Li, X. Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review / X. Li, Y. Shi, W. Kong, J. Wei, W. Song, S. Wang // *Energy Reports*. – 2022. Vol. 8. – Pp. 696–709.
25. Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents / J.S. Wilkes // *Green Chemistry*. – 2002. Vol. 4. – Pp. 73–80.
26. Sheldon, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art / R.A. Sheldon // *Green Chemistry*. – 2014. Vol. 16. – Pp. 950–963.
27. Yin, X. The Pretreatment of Lignocelluloses With Green Solvent as Biorefinery Preprocess: A Minor Review / X. Yin, L. Wei, X. Pan, C. Liu, J. Jiang, K. Wang // *Frontiers in Plant Science*. – 2021. Vol. 12. – Pp. 1025.
28. Betts, W. B. Biosynthesis and Structure of Lignocellulose / W. B. Betts, R. K. Dart, A. Ball, S. L. Pedlar – London, Springer, 1991. – 238 p.
29. Kikas, T. Basis of energy crop selection for biofuel production: Cellulose vs. lignin / T. Kikas, M. Tutt, M. Raud, M. Alaru, R. Lauk, J. Olt // *International Journal of Green Energy*. – 2015. Vol. 13. – Pp. 49–54.
30. Guleria, A. Cellulose valorization to potential platform chemicals. Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals / A. Guleria, G. Kumari, S. Saravanamurugan. – The Netherlands, Elsevier, 2020. – 494 p.
31. Dulie, N. W. An Insight into the Valorization of Hemicellulose Fraction of Biomass into Furfural: Catalytic Conversion and Product Separation / N.W. Dulie, B. Woldeyes, H. D. Demsash, A. S. Jabasingh // *Waste and Biomass Valorization*. – 2021. Vol. 12. – Pp. 531–552.
32. Wang, A. Recent Advances in Bioconversion of Lignocellulose to Biofuels and Value-Added Chemicals within the Biorefinery Concept / A. Wang – Elsevier, 2020. – 324 p.
33. Jönsson, L. J. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects / L.J. Jönsson, C. Martin // *Bioresource Technology*. – 2016. Vol. 199. – Pp. 103–112.
34. Huang, J. Lignin Chemistry and Applications / J. Huang, S. Fu, L. Gan – Elsevier, 2019. – 265 p.
35. Hatfield, R. Lignin formation in plants. The dilemma of linkage specificity / R. Hatfield, W. Vemerris // *Plant Physiology*. – 2001. Vol. 126. – Pp. 1351–1357.
36. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В. И. Азаров, А.В. Буров. – СПб: «Лань», 2010. – 624 с.

37. Capanema, E. A. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy / E.A. Capanema, M. Y. Balakshin, J. F. Kadla // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2004. Vol. 52. – Pp. 1850–1860.
38. Zhang, C. Catalytic Lignin Depolymerization to Aromatic Chemicals / C. Zhang, F. Wang // *Accounts of Chemical Research*. – 2020. Vol. 53. – Pp. 470–484.
39. Faleva, A. V. Structural characteristics of different softwood lignins according to 1D and 2D NMR spectroscopy / A.V. Faleva, A. Yu. Kozhevnikov, S. A. Pokryshkin, D. I. Falev, S. L. Shestakov, J. A. Popova // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2020. Vol. 40. – Pp. 178–189.
40. Faleva, A. V. Analysis of the functional group composition of the spruce and birch phloem lignin / A.V. Faleva, A. V. Belesov, A. Yu. Kozhevnikov, D. I. Falev, D. G. Chukhchin, E. V. Novozhilov // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. Vol. 166. – Pp. 913–922.
41. Pikovskoi, I. I. Study of the sedge (*Cárex*) lignin by high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy / I.I. Pikovskoi, N. V. Ul'yanovskii, A. V. Faleva, I. S. Shavrina, A. Yu. Kozhevnikov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2020. Vol. 69. – Pp. 2004–2012.
- Пиковской, И. И. Извечение лигнина осоки (*Cárex*) методами масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ядерного магнитного резонанса / И. И. Пиковской, Н. В. Ульяновский, А. В. Фалева, И. С. Шаврина, А. Ю. Кожевников // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2020. Т. 69. – С. 2004–2012.
42. Hendriks, A. T. W. M. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass / A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman // *Bioresource Technology*. – 2009. Vol. 100. – Pp. 10–18.
43. Chen, C.L. Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups / C.L. Chen // *Methods in Lignin Chemistry*. – 1992. Vol. 1– Pp. 409–422.
44. Ragauskas, A. J. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery / A.J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Bidy, R. Chandra et al. // *Science*. – 2014. Vol. 344– Pp. 6185.
45. Wen, J.L. Recent Advances in Characterization of Lignin Polymer by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methodology / J.L. Wen, S. L. Sun, B. L. Xue, R. C. Sun // *Materials*. – 2013. Vol. 6. – Pp. 359–391.
46. Wang, H. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects / H. Wang, Y. Pu, A. Ragauskas, B. Yang // *Bioresource Technology*. – 2019. Vol. 271. – Pp. 449–461.

47. Jääskeläinen, A. S. The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin / A.S. Jääskeläinen, Y. Sun, D. S. Argyropoulos, T. Tamminen, B. Hortling // *Wood Science and Technology*. – 2003. Vol. 37. – Pp. 91–102.
48. Jahan, M. S. Characterization of lignin isolated from some nonwood available in Bangladesh / M.S. Jahan, D. A. N. Chowdhury, M. K. Islam, S. M. I. Moeiz // *Bioresource Technology*. – 2007. Vol. 98. – Pp. 465–469.
49. Pakkanen, H. Molecular mass distribution of lignin from the alkaline pulping of hardwood, softwood, and wheat straw / H. Pakkanen // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2012. Vol. 32. – Pp. 279–293.
50. Jones, R. G. Dispersity in polymer science / R.G. Jones // *Polymer International*. – 2010. Vol. 59. – Pp. 22.
51. Brauns, F. E. (1939). Native Lignin I. Its Isolation and Methylation / F.E. Brauns // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. Vol. 61. – Pp. 2120–2127.
52. Laborie, M. P. G. Cooperativity analysis of the in situ lignin glass transition / M.P.G. Laborie, L. Salmen, C. E. Frazier // *Holzforschung*. – 2004. Vol. 58, № 23. – Pp. 129–133.
53. Maurer, A. On the Origin of Milled Wood Lignin: Part 2. The Solubility of Lignin — Studied by Dioxane Extraction of Ultrathin Sections / A. Maurer // *Holzforschung*. – 1992. Vol. 46. – Pp. 471–476.
54. Björkman, A. Isolation of Lignin from Finely Divided Wood with Neutral Solvents / A. Björkman // *Nature*. – 1954. Vol. 174. – Pp. 1057–1058.
55. Alvira, P. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review / P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros, M. J. Negro // *Bioresource Technology*. – 2010. Vol. 101. – Pp. 4851–4861.
56. Silverstein, R. A. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks / R.A. Silverstein, Y. Chen, R. R. Sharma-Shivappa, M. D. Boyette, J. Osborne // *Bioresource Technology*. – 2007. Vol. 98. – Pp. 3000–3011.
57. Gáspár, M. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production / M. Gáspár, G. Kalman // *Process Biochemistry*. – 2007. Vol. 42. – Pp. 1135–1139.
58. Wyman, C. E. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies / C.E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, Y. Y. Lee // *Bioresource Technology*. – 2005. Vol. 96. – Pp. 1959–1966.
59. Yang, B. Effect of Xylan and Lignin Removal by Batch and Flowthrough Pretreatment on the Enzymatic Digestibility of Corn Stover Cellulose / B. Yang, C. E. Wyman // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2004. Vol. 86. – Pp. 88–98.

60. Sun, R.-C. Lignin Source and Structural Characterization / R.-C. Sun // Special Issue: Lignin Valorization: From Theory to Practice. – 2020. – Vol.13, № 17. – Pp. 4385 – 4393
61. Lin, S.Y. Methods in lignin chemistry [Text] / S. Y. Lin, C. W. Dence –Berlin: Springer. – 1998. – 578 p.
62. Pepper, J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium. // Can. J. Chem. 1959. Vol. 37. № 8. P. 1241–1248.
63. Wu, Y. Softened wood treated by deep eutectic solvents / Y. Wu, L. Yang, J. Zhou, F. Yang, Q. Huang, Y. Cai // ACS Omega. – 2020. Vol. 5. – Pp. 22163–22170.
64. da Costa Lopes, A. M. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation / A.M. da Costa Lopes, K. G. Joao, A. R. C. Morais, E. Bogel-Lukasik // Sustainable Chemical Processes. – 2013. Vol. 1. – Pp. 915–922.
65. Kringstad, K. P. Spent liquors from pulp bleaching / K.P. Kringstad, K. Lindstrom // Environmental Science and Technology. – 1984. Vol. 18. – Pp. 4915–4922.
66. Thompson, G. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review / G. Thompson, J. Swain, M. Kay, C. F. Forster // Bioresource Technology. – 2001. Vol. 77. – Pp. 275–286.
67. Zhu, J. Y. Quantification and Reduction of Organic Sulfur Compound Formation in a Commercial Wood Pulping Process / J.Y. Zhu, X. S. Chai, X. J. Pan, Q. Luo, J. Li // Environmental Science and Technology. – 2002. Vol. 36. – Pp. 2269–2272.
68. Kim, J. Y. Structural features of lignin macromolecules extracted with ionic liquid from poplar wood / J. Y. Kim, E. J. Shin, I. Y. Eom, K. Won, Y. H. Kim, D. Choi, I. G. Choi, J. W. Choi // Bioresource Technology. – 2011. Vol. 102. – Pp. 9020–9025.
69. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis / T. Welton // Chemical Reviews. – 1999. Vol. 99. – Pp. 2071–2083.
70. Rogers, R. D. Ionic Liquids - Solvents of the Future? / R. D. Rogers, K. R. Seddon // Science. – 2003. Vol. 302. – Pp. 792–793.
71. Plechkova, N. V. Applications of ionic liquids in the chemical industry / N. V. Plechkova, K. R. Seddon // Chemical Society Reviews. – 2007. Vol. 37. – Pp. 123–150.
72. Lucas, M. Reversible swelling of the cell wall of poplar biomass by ionic liquid at room temperature / M. Lucas, G. L. Wagner, Y. Nishiyama, L. Hanson, I. P. Samayam, C. A. Schall, P. Langan, K. D. Rector // Bioresource Technology. – 2011. Vol. 102. – Pp. 4518–4523.
73. Anugwom, I. Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids / I. Anugwom, P. Maki-Arvela, P. Virtanen, S. M. Willfor, R. Sjoholm, J. P. Mikkola // Carbohydrate Polymers. – 2012. Vol. 87. – Pp. 2005–2011.

74. Abushammala, H. A Review on the Partial and Complete Dissolution and Fractionation of Wood and Lignocelluloses Using Imidazolium Ionic Liquids / H. Abushammala, J. Mao // *Polymers*. – 2020. Vol. 12. – Pp. 195.

75. Mäki-Arvela, P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review / P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, J. P. Mikkola // *Industrial Crops and Products*. – 2010. Vol. 32. – Pp. 175–201.

76. Huddleston, J. G. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation / J.G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers // *Green Chemistry*. – 2001. Vol. 3. – Pp. 156–164.

77. Li, X. Room-Temperature Superbase-Derived Ionic Liquids with Facile Synthesis and Low Viscosity: Powerful Solvents for Cellulose Dissolution by Destroying the Cellulose Aggregate Structure / X. Li, H. Li, Z. Ling, D. Xu, T. You, Y. Wu, F. Xu // *Macromolecules*. – 2020. Vol. 53. – Pp. 3284–3295.

78. Skrebets, T. E. Thermophysical Properties of Ionic Liquids with 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation / T.E. Skrebets, N. V. Shkaeva, D. S. Kosyakov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. Vol. 94. – Pp. 1756–1760.

Скребец, Т. Э. Термофизические свойства ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия / Т. Э. Скребец, Н. В. Шкаева, Д. С. Косяков // *Журнал физической химии*. – 2020. Т. 94. – С. 1756–1760.

79. Ladesov, A. V. Solvatochromic polarity parameters for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate with water, methanol, and dimethylsulfoxide / A.V. Ladesov, D. S. Kosyakov, K. G. Bogolitsyn, N. S. Gorobova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. Vol. 89. – Pp. 1814–1820.

Ладесов, А. В. Сольватохромные параметры полярности бинарных смесей ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой, метанолом и диметилсульфоксидом / А. В. Ладесов, Д. С. Косяков, К. Г. Боголицын, Н. С. Горбова // *Журнал физической химии*. – 2015. Т. 89. – С. 1814–1820.

80. de Gregorio, G. F. Mechanistic insights into lignin depolymerisation in acidic ionic liquids / G.F. de Gregorio, C. C. Weber, J. Grasvik, T. Weltom, A. Brandt, J. P. Hallett // *Green Chemistry*. – 2016. Vol. 18. – Pp. 5456–5465.

81. Doherty, T. V. Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocellulose pretreatment efficacy / T.V. Doherty, M. Mora-Pale, S. E. Foley, R. J. Linhardt, J. S. Dordick // *Green Chemistry*. – 2010. Vol. 12. – Pp. 1967–1975.

82. Handy, S. T. *Ionic Liquids - Classes and Properties* / S.T. Handy – Croatia: InTech, 2011. – 360 p.
83. Amarasekara, A. S. *Acidic Ionic Liquids* / A.S. Amarasekara // *Chemical Reviews*. – 2016. Vol. 116. – Pp. 6133–6183.
84. Zakaria, S. M. Efficiency of Bronsted acidic ionic liquids in the dissolution and depolymerization of lignin from rice husk into high value-added products / S.M. Zakaria, A. Idris, T. C. D. K. Chandraskaram, Y. Alias // *Industrial Crops and Products*. – 2020. Vol. 157. – Pp. 112885.
85. Asim, A. M. Acidic ionic liquids: Promising and cost-effective solvents for processing of lignocellulosic biomass / A.M. Asim, M. Uroos, S. Naz, M. Sultan, et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. Vol. 1. – Pp. 287.
86. Cox, B. J. Pretreatment of yellow pine in an acidic ionic liquid: Extraction of hemicellulose and lignin to facilitate enzymatic digestion / B.J. Cox, J. G. Ekerdt // *Bioresource Technology*. – 2013. Vol. 134. – Pp. 59–65.
87. Pang, J. (2013). Fabrication of Cellulose Film with Enhanced Mechanical Properties in Ionic Liquid 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride (AmimCl) / J. Pang, X. Liu, X. Zhang, Y. Wu, R. Sun // *Materials*. – 2013. Vol. 6. – Pp. 1270-1284.
88. Jiang, M. (2011). Isolation of cellulose with ionic liquid from steam exploded rice straw / M. Jiang, M. Zhao, Z. Zhou, T. Huang, X. Chen, Y. Wang // *Industrial Crops and Products*. – 2011. Vol. 33. – Pp. 734–738.
89. Lee, S. H. (2009). Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis / S.H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2009. Vol. 102. – Pp. 1368–1376.
90. Moyer, P. (2018). Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions / P. Moyer, M. D. Smith, N. Abdoulmoumine, S. C. Chemely, J. C. Smith, L. Petridis, N. Labbe // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. Vol. 20. – Pp. 2508–2516.
91. Zhao, H. (2010). Fast enzymatic saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids / H. Zhao, G. A. Baker, J. V. Cowins // *Biotechnology Progress*. – 2010. Vol. 26. – Pp. 127–133.
92. Barthel, S. (2006). Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids / S. Barthel, T. Heinze // *Green Chemistry*. – 2006. Vol. 8. – Pp. 301–306.
93. Brandt, A. The effect of the ionic liquid anion in the pretreatment of pine wood chips / A. Brandt, J. P. Hallett, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton // *Green Chemistry*. – 2010. Vol. 12. – Pp. 672–679.

94. Vo, H. T. Study on Dissolution and Regeneration of Poplar Wood in Imidazolium-Based Ionic Liquids / H.T. Vo, C. S. Kim, B. S. Ahn, H. S. Kim, H. Lee // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2011. Vol. 31. – Pp. 89–102.
95. Yang, Y. Ionic liquid [OMIm][OAc] directly inducing oxidation cleavage of the β -O-4 bond of lignin model compounds / Y. Yang, H. Fan, Q. Meng, Z. Zhang, G. Yang, B. Han // *Chemical Communications*. – 2017. Vol. 53. – Pp. 8850–8853.
97. Wei, X. Effects of temperature on cellulose hydrogen bonds during dissolution in ionic liquid / X. Wei, Y. Wang, J. Li, F. Wang, G. Chang, T. Fu, W. Zhou // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. Vol. 201. – Pp. 387–391.
98. Clough, M. T. Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms / M.T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, T. Welton // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. Vol. 15. – Pp. 20480–20495.
99. Efimova, A. Thermal stability and crystallization behavior of imidazolium halide ionic liquids / A. Efimova, G. Hubrig, P. Schmidt // *Thermochimica Acta*. – 2013. Vol. 573. – Pp. 162–169.
100. Fernández, A. Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids / A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. Garcia, F. Rodriguez // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2007. Vol. 52. – Pp. 1979–1983.
101. Li, W. Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin / W. Li, N. Sun, R. D. Rogers // *Green Chemistry*. – 2011. Vol. 13. – Pp. 2038–2047.
102. Williams, M. L. Thermal and spectral characterization and stability of mixtures of ionic liquids [EMIM]Ac and [BMIM]Ac with ethanol, methanol, and water at ambient conditions and at elevated temperatures and pressures / M.L. Williams, S. P. Holahan, M. E. McCorkill // *Thermochimica Acta*. – 2018. Vol. 669. – Pp. 126–139.
103. Kamavaram, V. (2008). Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids / V. Kamavaram, R. G. Reddy // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2008. Vol. 17. – Pp. 773–777.
104. Chambreau, S. D. Thermal decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid / S.D. Chambreau, J. A. Boatz, G. L. Vaghjiani, C. Koh, O. Kostko, A. Golan, S. R. Leone // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. Vol. 116. – Pp. 5867–5876.
105. Sowmiah, S. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids / S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M. C. Tseng, Y. H. Chu // *Molecules*. – 2009. Vol. 14. – Pp. 3780–3813.

106. Chiarotto, I. NHC in imidazolium acetate ionic liquids: Actual or potential presence? / I. Chiarotto, L. Mattiello, F. Pandolfi, D. Rocco, M. Feroci // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. Vol. 6. – Pp. 355.
107. Lapshin, D. N. On competitive gas adsorption and absorption phenomena in thin films of ionic liquids / D.N. Lapshin, M. Jorge, E. E. B. Campbell, L. Sarkisov // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. Vol. 8. – Pp. 11781–11799.
108. Sun, J. One-pot integrated biofuel production using low-cost biocompatible protic ionic liquids / J. Sun, N. V. S. N. M. Konda, R. Parthasarathi, T. Dutta, et. al. // *Green Chemistry*. – 2017. Vol. 19. – Pp. 3152–3163.
109. Kim, K. H. Catalytic transfer hydrogenolysis of ionic liquid processed biorefinery lignin to phenolic compounds / K.H. Kim, B. A. Simmons, S. Singh // *Green Chemistry*. – 2017. Vol. 19. – Pp. 215–224.
110. Casas, A. Dissolution of pinus radiata and eucalyptus globulus woods in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride for cellulose or lignin regeneration / A. Casas, M. Oliet, M. V. Alonso, T. M. Santos, F. Rodriguez // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. Vol. 52. – Pp. 3628–3636.
111. Wang, Y. L. Hydrogen Bonding versus π - π Stacking Interactions in Imidazolium-Oxalato-borate Ionic Liquid / Y.L. Wang, A. Laaksonen, M. D. Fayer // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2017. Vol. 121. – Pp. 7173–7179.
112. Azimi, B. Cellulose-based fiber spinning processes using ionic liquids / B. Azimi, H. Maleki, V. Gigante, R. Bangherzadeh, et. al. // *Cellulose*. – 2022. Vol. 29. – Pp. 3079–3129.
113. Heinze, T. Interactions of ionic liquids with polysaccharides. IV. dendronization of 6-azido-6-deoxy cellulose / T. Heinze, T. Liebert // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. Vol. 46. – Pp. 3853–3859.
114. Singh, S. K. Ionic liquids and lignin interaction: An overview / S.K. Singh [et al.] // *Bioresource Technology Reports*. – 2022. Vol. 17. – Pp. 100958.
115. Zavrel, M. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose / M. Zavrel, D. Bross, M. Funke, J. Buchs, A. C. Spiess // *Bioresource Technology*. – 2009. Vol. 100. – Pp. 2580–2587.
116. Janesko, B. G. Modeling interactions between lignocellulose and ionic liquids using DFT-D / B.G. Janesko // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. Vol. 13. – Pp. 11393–11401.
117. Chiarotto, I. First direct evidence of N-heterocyclic carbene in BMIm acetate ionic liquids. An electrochemical and chemical study on the role of temperature / I. Chiarotto, M. Feroci, A. Inesi // *New Journal of Chemistry*. – 2017. Vol. 41. – Pp. 7840–7843.

118. Berkessel, A. Aldehyde Umpolung by N-Heterocyclic Carbenes: NMR Characterization of the Breslow Intermediate in its Keto Form, and a Spiro-Dioxolane as the Resting State of the Catalytic System / A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. Vol. 49. – Pp. 7120–7124.

119. Prado, R. Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids / R. Prado, A. Brandt, X. Erdocia, J. Hallet, T. Welton, J. Labidi // *Green Chemistry*. – 2016. Vol. 18. – Pp. 834–841.

120. Sashina, E. S. Effect of structure of ionic liquids on their dissolving power toward natural polymers / E. S. Sashina, N. P. Novoselov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. Vol. 79. – Pp. 885–890.

Сашина, Е. С. Влияние строения ионных жидкостей на их растворяющую способность по отношению к природным полимерам / Е. С. Сашина, Н. П. Новоселов // *Журнал общей химии*. – 2009. – Т. 79. № 6. – С. 885–890.

121. Ladesov, A.V. Fractionation of Wood with Binary Solvent 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate + Dimethyl Sulfoxide / A. V. Ladesov, A. V. Belesov, M. V. Kuznetsova, A. S. Pochtovalova, A. V. Malkov, S. L. Shestakov, D. S. Kosyakov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. Vol. 91. – Pp. 663–670.

Ладесов, А. В. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия– диметилсульфоксид / А. В. Ладесов, А. В. Белесов, М. В. Кузнецова, А. С. Почтовалова, А. В. Малков, С. Л. Шестаков, Д. С. Косяков // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. № 4. – С. 594–601.

122. Baumberger, S. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method / S. Baumberger, A. Abaecherli, M. Fasching // *Holzforschung*. 2007. Vol. 61. № 4. P. 459–468.

123. Ralph, J. Pathway of p-Coumaric Acid Incorporation into Maize Lignin As Revealed by NMR / J. Ralph, R. D. Hatfield, S. Quideau // *Journal of the American Chemical Society*. 1994. Vol. 116. N 21. P. 9448–9456.

124. Belesov, A. V. Study of the Composition of Volatile By-Products, Formed by Dissolution of Wood in Ionic Liquids Based on 1-Butyl-3-Methylimidazolium / A. V. Belesov, A. V. Ladesov, S. A. Pokryshkin, D. S. Kosyakov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2021. Vol. 94. – Pp. 337–346.

Белесов, А. В. Изучение состава летучих побочных продуктов, образующихся при растворении древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия / А. В. Белесов, А. В. Ладесов, С. А. Покрышкин, Д. С. Косяков // *Журнал прикладной химии*. – 2021. – Т. 94. № 3. – С. 353–362.

125. Belesov, A. V. New Insights into the Thermal Stability of 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids / A.V. Belesov, N. V. Shkaeva, M. S. Popov, T. E. Skrebets, A. V. Faleva, N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. Vol. 23, N. 18. – Pp. 10966.

126. Belesov, A. V. Characterization of Ionic Liquid Lignins Isolated from Spruce Wood with 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate and Methyl Sulfate and Their Binary Mixtures with DMSO / A. V. Belesov, A. V. Ladesov, I. I. Pikovskoi, A. V. Faleva, D. S. Kosyakov // *Molecules*. – 2020. Vol. 25. – Pp. 2479.

127. Belesov, A. V. Study of Nitrogen-Containing Products of the Interaction of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Lignin by MALDI Mass Spectrometry / A. V. Belesov, E. A. Anikeenko, A. V. Faleva, N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2022. Vol. 77, N. 14. – Pp. 1784–1792.

Белесов, А. В. Изучение азотсодержащих продуктов взаимодействия катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с лигнином методом масс-спектрометрии МАЛДИ / А. В. Белесов, Е. А. Анিকেенко, А. В. Фалёва, Н. В. Ульяновский, Д. С. Косяков // *Масс-спектрометрия*. – 2022. – Т. 9. № 2. – С. 110–119.