

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**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Архангельск
2023**

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Косяков Дмитрий Сергеевич**
кандидат химических наук, доцент, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».

Официальные оппоненты: **Николай Петрович Новоселов**
Доктор химических наук, профессор, директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Людмила Сергеевна Кочева
Доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник института геологии ФИЦ Коми НЦ Уро РАН имени академика Н. П. Юшкина.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова».

Защита состоится «21» сентября 2023г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4, ауд. А-233

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. СПб, ул. Ивана Черных,4, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.385.02
доктор технических наук, профессор

Махотина Людмила Герцевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Лигноцеллюлозная биомасса растений является самым распространённым и перспективным возобновляемым сырьём для получения разнообразных продуктов и материалов на основе технологий биорефайнинга. Повышение их экологической безопасности 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 растительного сырья, которые могут быть регенерированы для повторного вовлечения в технологический процесс.

К ним относятся прежде всего ионные жидкости (ИЖ), 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. ИЖ на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) способны целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу растений, делая возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья с его фракционированием на полисахаридную и лигнинную составляющие путем селективного осаждения из раствора.

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 ионножидкостных лигнинов, интерес к которым только начинает проявляться в последние годы.

Известно, что ионные жидкости по отношению к лигнину могут выступать не только в качестве высокоэффективных растворителей, но также реагентов, способных активно взаимодействовать с биополимером, вызывая его химическую трансформацию. 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.

Целью работы 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;

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и RSCI, а также 12 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлены на IV Международной научной конференции "Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов" (2018, Санкт-Петербург), 15 Международной конференции "European Workshop on Lignocellulosics and Pulp" (Авейру, 2018), 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).

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 объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и его задачи, показана новизна работы и её практическая значимость.

Обзор литературы

В обзоре литературы представлена общая характеристика лигноцеллюлозного растительного сырья и технологии его переработки. В качестве растворителей лигноцеллюлозных материалов рассмотрены ионные жидкости. Подробно изучен вопрос влияния катиона и аниона на важнейшие свойства ионных жидкостей как растворителей растительных биополимеров. Заключительная часть литературного обзора посвящена фракционированию лигноцеллюлозного сырья с применением ионных жидкостей и их взаимодействию с растительными биополимерами.

Экспериментальная часть

В качестве образца лигноцеллюлозного материала была выбрана еловая древесина (*Picea Abies*), которую использовали после предварительного измельчения в шаровой мельнице до размера частиц <0,2 мм и удаления экстрактивных веществ ацетоном в аппарате Сокслета.

Для выделения препаратов ионножидкостных лигнинов (ИЖЛ) использовали способ фракционирования древесины на лигнинную и полисахаридную составляющие, основанный на полном растворении лигноцеллюлозного материала в ионных жидкостях на основе катиона bmim при температуре 150 °С с последующим селективным осаждением фракций.

В качестве ионных жидкостей использовали ацетат ([bmim]OAc), хлорид ([bmim]Cl) и метилсульфат ([bmim]MeSO₄) 1-бутил-3-метилимидазолия чистотой >98%, приобретенные у компании Sigma Aldrich (Германия). Для изучения влияния предварительной обработки на термическую стабильность и состав продуктов деструкции образец ионной жидкости инкубировали в виале при 150 °С в течение 6 и 24 ч.

Для более детального изучения влияния ионных жидкостей на основе катиона bmim на лигнин использовали препараты диоксанлигнина (ДЛ) выделенные 0,1 М раствором HCl в водном диоксане (90 %) по методу Пеппера. Для получения препаратов ионножидкостных диоксанлигнинов (ИЖ-ДЛ) образцы ДЛ далее добавляли к ионным жидкостям в соотношении 1:10 и выдерживали при 80–150 °С в течение 2–24 часов, после чего отделяли путём переосаждения в избыток воды и фильтрации.

При изучении взаимодействия функциональных групп лигнина с ионными жидкостями использовали модельные соединения лигнина: 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 (ацетованиллон, 99 %) и 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)этан-1-он (ацетосирингон, 99 %). Термическую обработку модельного соединения проводили при постоянном перемешивании при 80–150 °С до 10–360 мин.

В ходе работы использовалось следующее основное оборудование: трибридный масс-спектрометр высокого разрешения Orbitrap ID-X (Thermo Scientific, США), гибридный масс-спектрометр Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США), масс-спектрометр высокого разрешения TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада) в сочетании с системой ВЭЖХ LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония); гибридный (QIT-TOF) масс-спектрометр Axima Resonance (Shimadzu-Biotech, Великобритания); ЯМР спектрометр AVANCE III (Bruker, Ettlingen, Германия); ГХ-МС/МС система с тройным квадрупольным тандемным масс-анализатором GCMS-TQ8040 (Shimadzu, Япония), ГХ-МС система GC-MS QP-2010 Ultra (Shimadzu), система термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403 CF (Netzsch, Selb, Германия); система ВЭЖХ LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), CHNS-анализатор EuroEA-3000 (EuroVector, Италия). Во всех экспериментах использовали ультрачистую воду, полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция).

Характеристика физико-химических свойств ионножидкостных лигнинов

Данная глава посвящена характеристике лигнинов, выделенных из хвойной (еловой) древесины с использованием ацетата, метилсульфата и хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия.

Структурные особенности лигнинов, выделенных с применением ионных жидкостей

Выделение лигнина с использованием ИЖ сопровождается разрушением простых эфирных (Табл. 1) и образованием углерод-углеродных связей, что обуславливает большую однородность препаратов по сравнению с ДЛ и варьированию значений средневзвешенной молекулярной массы в диапазоне 2–4 и 7–8 кДа для препаратов, полученных с использованием [bmim]OAc, [bmim]MeSO₄ и [bmim]Cl, соответственно. Также, для препаратов ИЖЛ характерно снижение содержания гидроксильных групп за счет их алкилирования, ацетилирования и присоединения серосодержащих групп (приводит к обнаружению 7 % серы в элементном составе в случае [bmim]MeSO₄) (Табл. 2). Кроме того, в среде ИЖ протекают процессы деметоксилирования и декарбонилирования.

Таблица 1 – 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

Таблица 2 – 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

Снижение содержания карбонильных групп обусловлено их химическим связыванием с bmim катионом. Наличие в составе ИЖЛ связанной и несвязанной ИЖ приводит к обнаружению до 2,2 % азота в элементном составе. Химическое связывание bmim катиона с лигнином наиболее характерно для препаратов ИЖЛ, полученных с использованием [bmim]OAc, и убывает в ряду ионных жидкостей [bmim]OAc > [bmim]MeSO₄ > [bmim]Cl. Данные, полученные с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения, свидетельствует о наличии в составе ИЖЛ сотен

азотсодержащих соединений, содержащих до шести атомов азота. Среди них присутствуют также продукты деструкции ИЖ и их взаимодействия с лигнином.

Модификация лигнина в среде ионной жидкости.

В данном разделе приведены результаты более изучения влияния температуры, продолжительности обработки и природы аниона на свойства препаратов, полученных в модельных экспериментах по обработке диоксанлигнина (ДЛ) ионными жидкостями.

Протекание реакций конденсации и деполимеризации лигнина приводит к варьированию средневзвешенной молекулярной массы в широких пределах от 3,6 до 15,2 кДа. Степень конденсации уменьшается при увеличении pK_a кислот, соответствующих анионам ИЖ. Увеличение температуры и продолжительности обработки способствует деполимеризации (в случае [bmim]OAc и [bmim]Cl) и конденсации (в случае [bmim]MeSO₄) образцов. В случае [bmim]OAc и [bmim]Cl ковалентное связывание катиона bmim или продуктов его деструкции с продуктами деполимеризации лигнина препятствует их последующей конденсации.

Содержание ковалентно связанного катиона bmim определено на основании данных элементного состава (общее содержание ИЖ в пересчёте на 1-бутил-3-метилимидазол) и данных 2D ЯМР спектроскопии (содержание несвязанного 1-бутил-3-метилимидазола и 1-бутилимидазола). Количество связанной ИЖ варьируется от 0,5 до 10,8 катионов bmim на 100 ароматических единиц и растёт с увеличением основности. Наличие связанного с лигнином катиона bmim наиболее характерно для препаратов, полученных с использованием [bmim]OAc и [bmim]Cl. Наличие свободной ИЖ в препаратах ИЖ-ДЛ обусловлено донорно-акцепторными взаимодействиями катиона bmim с кислородсодержащими полярными группами лигнина, а также, в случае [bmim]MeSO₄, ионообменными взаимодействиями с органическими сульфатными группами, образующимися в структуре лигнина при взаимодействии с метилсульфат-анионом.

Для характеристики разнообразия азотсодержащих соединений в составе ИЖ лигнинов предложено использование метода масс-спектрометрии с матрично-активированной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Введение в структуру олигомеров лигнина катионов bmim способствует селективной ионизации образующихся соединений в условиях МАЛДИ-МС. Полученные масс-спектры содержат сигналы нескольких сотен однозарядных ионов азотсодержащих лигнинных олигомеров с молекулярными массами до 1400–1500 Да. В области мономеров (m/z 100–300) наблюдаются интенсивные сигналы катиона bmim и продуктов его деструкции. Масс-спектры в области m/z 300–850 имеют хорошо выраженную и характерную для лигнинов структуру (Рис. 1).

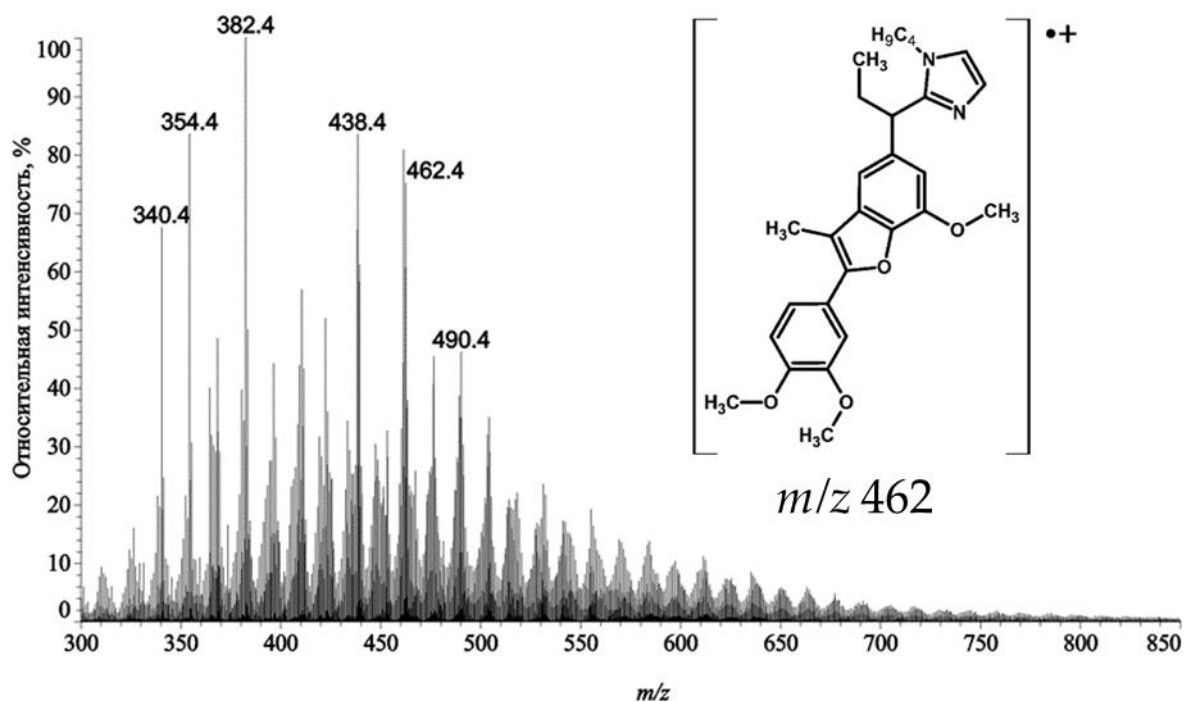


Рисунок 1 – Масс-спектр МАЛДИ образца ИЖ-ДЛ, полученного с использованием [bmim]OAc в диапазоне m/z 300–850.

Высокая интенсивность сигналов олигомеров ИЖ-ДЛ в масс-спектрах МАЛДИ позволила получить тандемные масс-спектры, детальный анализ которых указывает на распространенность типичных для лигнинов хвойных пород древесины фенолкупрановых димерных структур, связанных с катионом *bmim*. 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.

Изучение механизма взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на примере модельных соединений

Данная глава посвящена установлению механизма взаимодействия лигнина с *bmim* катионом на примере ряде мономерных ароматических соединений, моделирующих гваяцильные и сирингильные структурные единицы макромолекул лигнина с различным функциональным составом.

Взаимодействие с альдегидными и гидроксильными группами

Применение методов спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения позволило обнаружить 5 основных продуктов взаимодействия альдегидных групп ванилина с *bmim* катионом (Рис. 2). Реакция протекает через образование карбена *bmim*, который присоединяется к альдегидной группе. Последующие процессы дегидратации, окисления и взаимодействия с алифатическими аминами приводит к образованию из 1a соединений 1b-1e. В случае модельных соединений с -ОН группами наблюдается образование аналогичных соединений.

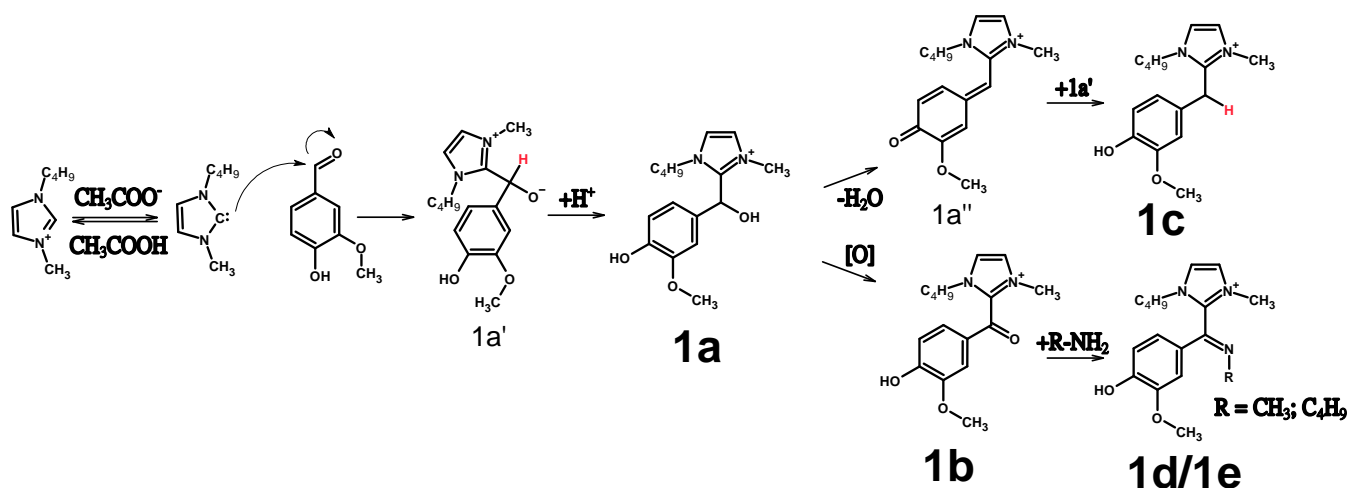


Рисунок 2 – Образование соединений 1a–1e на примере ванилина.

Взаимодействие с кето-группами

Нуклеофильное присоединение карбена bmim^+ также возможно в случае енолизируемых карбонильных соединений, что показано на примере ацетованилона. В результате образуется соединение по аналогии с 1a. Помимо 2a было обнаружено ещё 4 соединения, образующихся в результате взаимодействия bmim^+ катиона с енольной формой кетона, последующего окисления образующегося соединения и его взаимодействия с алкильными радикалами катиона (Рис. 3).

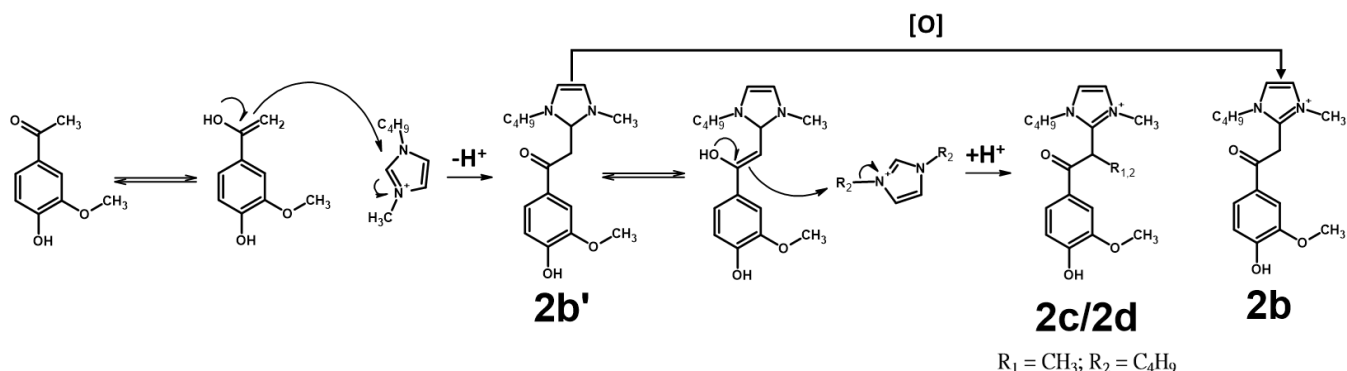


Рисунок 3 – Образование соединений 2b, 2c, 2d на примере ацетованилона

Взаимодействие с двойной C=C связью

Среди продуктов взаимодействия с C=C связью изоэвгенола было обнаружено два основных продукта (Рис. 4), образующихся в результате предварительного протонирования двойной связи с последующим присоединением карбена bmim^+ и окислением образующегося соединения.

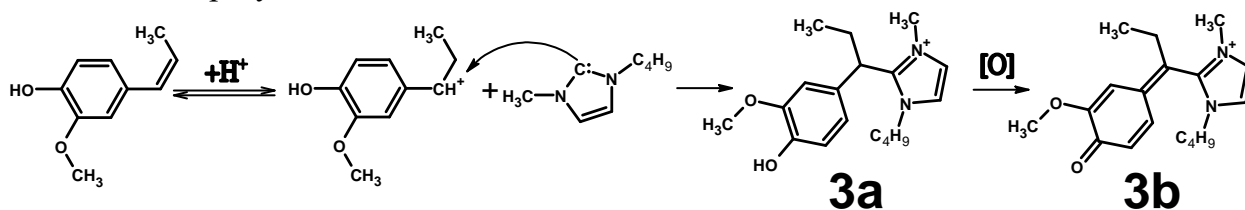


Рисунок 4 – Образование соединений 3a и 3b на примере изоэвгенола.

В составе реакционной смеси также были обнаружены продукты, образовавшиеся при термической обработке ванилина (1a–1c), что указывает на постепенное окисление двойной С=C связи.

Реакционная способность функциональных групп лигнина по отношению к катиону 1-бутил-3-метилимидазолия

Реакционная способность групп лигнина по отношению к катиону bmim^+ убывает в следующем порядке: альдегиды > соединения с двойными С=C связями > соединения с алифатическими спиртовыми группами > кетоны. Образование азотсодержащих олигомеров возможно уже при 80 °С за счёт взаимодействия карбена bmim^+ с альдегидными группами. При 120–150 °С наблюдается рост количества и разнообразия образующихся олигомеров за счёт с двойными С=C связями и кето-группами. Продолжительная обработка при повышенных температурах (150 °С) способствует преобладанию в составе азотсодержащих олигомеров структур по типу 1c.

Изучение термостабильности алкилимидазолиевых ионных жидкостей и состава образующихся продуктов их термической деструкции

Для полного растворения лигноцеллюлозной биомассы в ИЖ требуется длительная (до 24 ч) обработка при повышенных температурах (100–170 °С), что может привести к деградации ИЖ и накоплению в её среде продуктов деструкции. 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.

Летучие продукты термической деструкции ионных жидкостей

Предварительный нагрев ИЖ приводит к накоплению продуктов деградации в их составе. Количество летучих веществ, накапливающихся в ИЖ, достигает 25% и убывает в ряду: $[\text{bmim}]\text{OAc} \gg [\text{bmim}]\text{Cl} > [\text{bmim}]\text{MeSO}_4$. Деструкция ИЖ протекает по двум путям (Рис. 5,6) : взаимодействие аниона с алкильными радикалами катиона и водой по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму, образование карбена из bmim^+ катиона с последующим раскрытием цикла. По $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму образуются метил- и бутилимидазол, эфиры уксусной и метансульфоновой кислот ($[\text{bmim}]\text{OAc}$ и $[\text{bmim}]\text{MeSO}_4$), хлоралканы ($[\text{bmim}]\text{Cl}$) и спирты. В результате раскрытия имидазолиевого цикла образуются алифатические амины и амиды.

Нелетучие продукты термической деструкции ионных жидкостей

Предварительный нагрев приводит к образованию ряда алкилзамещенных имидазолов, включая димерные соединения и продукты их окисления и взаимодействия с ацетат-анионом, а также амины и амиды. Всего было обнаружено 25 соединений. Началом образования данных соединений, как и в случае образования части летучих соединений, служит процесс депротонирования катиона, т. е. образования карбена bmim^+ . Данные соединения могут накапливаться в составе

лигнинов, выделяемых с использованием ИЖ и приводить к росту содержания азота в их составе.

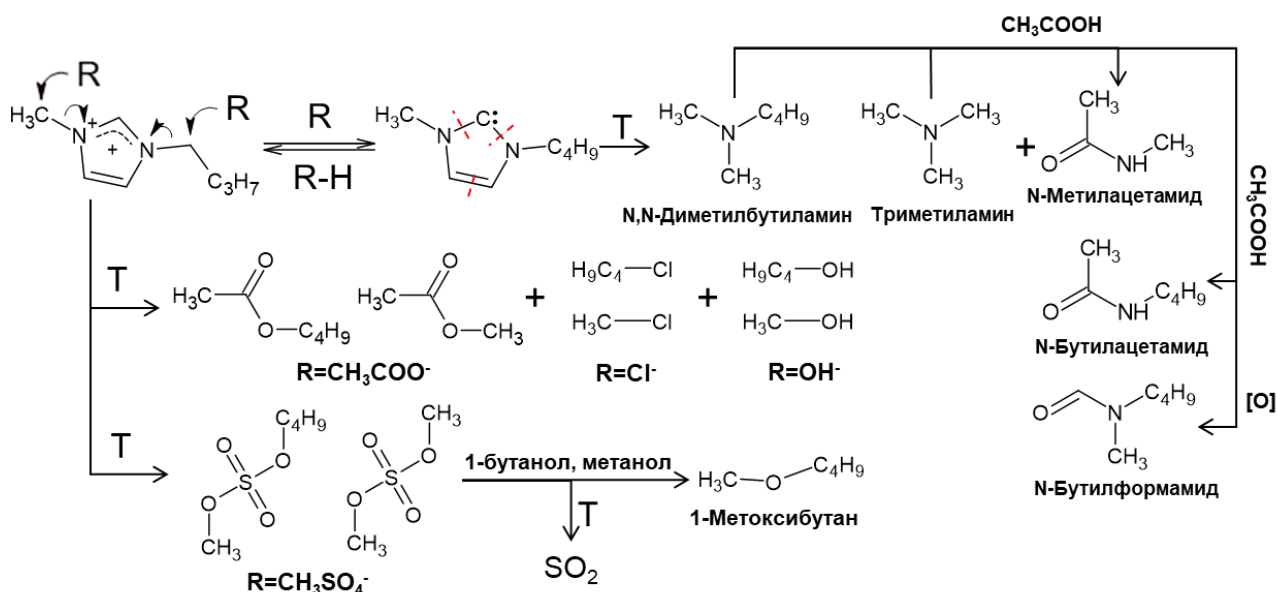


Рисунок 5 – Пути термической деградации ИЖ на основе *bmim* катиона с образованием летучих и полунлетучих соединений.

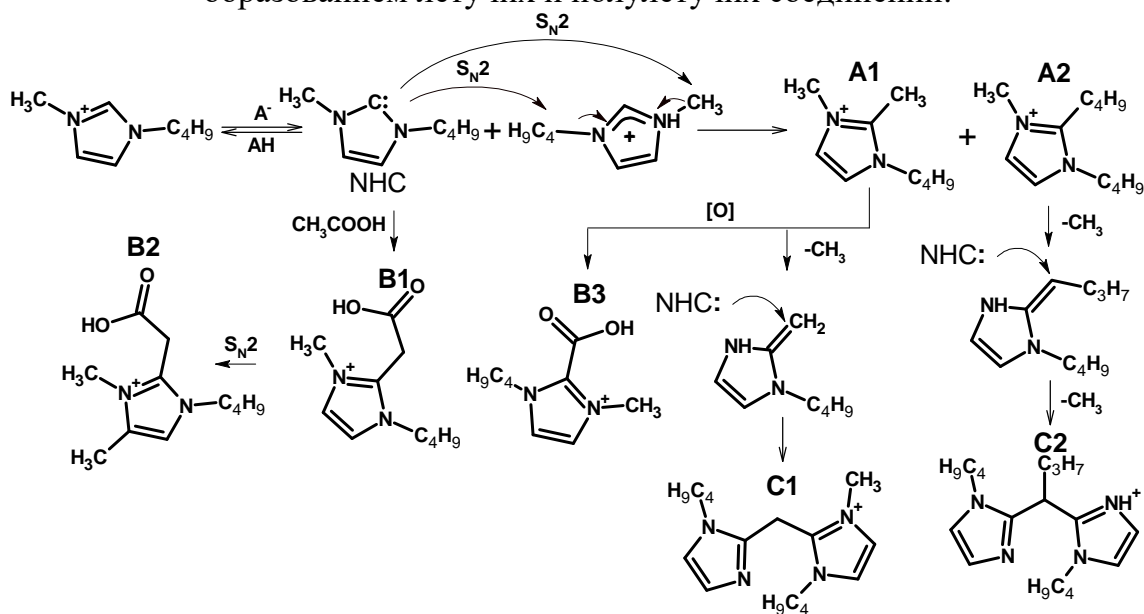


Рисунок 6 – Предполагаемые пути деградации *bmim* катиона, ведущие к образованию нелетучих соединений

Термическая стабильность ионных жидкостей

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. По термической стабильности ИЖ могут быть расположены в следующей последовательности, совпадающей с убыванием основности аниона: $[bmim]OAc < [bmim]Cl < [bmim]MeSO_4$. Накопление продуктов термической деструкции в ИЖ, в свою очередь, влияет на их физико-химические свойства и термостабильность,

приводит к незначительному снижению температуры разложения. Образующиеся производные bmim катиона, 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 приводят к обнаружению азота в составе ИЖ-лигнинов и оказывают значительное влияние на свойства 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 °С за счёт взаимодействия карбена bmim с альдегидными группами. При типичных для растворения биомассы температурах (120–150 °С) 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 °С) 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-алкиламидамы (в случае [bmim]OAc) и хлоралканы (в случае [bmim]Cl).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

1. Ладесов А. В., **Белесов А. В.**, Кузнецова М. В., Почтовалова А. С., Малков А. В., Шестаков С. Л., Косяков Д. С. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия– диметилсульфоксид // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. № 4. – С. 594–601.
2. **A. V. Belesov**, A. V. Ladesov, I. I. Pikovskoi, A. V. Faleva, D. S. Kosyakov. Characterization of Ionic Liquid Lignins Isolated from Spruce Wood with 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate and Methyl Sulfate and Their Binary Mixtures with DMSO // *Molecules*. – 2020. Vol. 25, No. 11. – pp. 2479.
3. **Белесов А. В.**, Ладесов А. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С. Изучение состава летучих побочных продуктов, образующихся при растворении древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. № 3. – С. 353–362.
4. **A.V. Belesov**, N. V. Shkaeva, M. S. Popov, T. E. Skrebets, A. V. Faleva, N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov. New Insights into the Thermal Stability of 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. Vol. 23, No. 18. – pp. 10966.
5. **Белесов А. В.**, Аникеенко Е. А., Фалёва А. В., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Изучение азотсодержащих продуктов взаимодействия катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с лигнином методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Масс-спектрометрия. – 2022. – Т. 9. № 2. – С. 110–119.

6. Ладесов А. В., **Белесов А. В.**, Косяков Д. С., Шестаков С. Л., Почтовалова А. С., Пиковской И. И., Кургузова Н. С. Treatment of Spruce Dioxane Lignin by Binary Systems Ionic Liquid-DMSO // Возобновляемые растительные ресурсы: Химия, технология, медицина. Материалы Международной конференции. Санкт-Петербург, 2017 г. – с. 128–129.
7. Ладесов А. В., **Белесов А. В.**, Пиковской И. И., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Взаимодействие ионной жидкости с модельными соединениями лигнина // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов. Материалы IV Международной научной конференции. Санкт-Петербург, 2018 г. – с. 86–88.
8. Ладесов А. В., **Белесов А. В.**, Пиковской И. И., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Interactions between ionic liquids and model compounds of lignin // 15th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Материалы 15 Международной конференции. Авейру, 2018. – с. 435–438.
9. **Белесов А. В.**, Ладесов А. В., Покрышкин С. А. Определение продуктов взаимодействия ионных жидкостей с древесиной ели с применением газовой хромато-масс-спектрометрии // Физикохимия растительных полимеров. Материалы VIII международной конференции. Архангельск, 2019. – с. 46–50.
10. **Белесов А. В.**, Ладесов А. В., Пиковской И. И., Выдрина И. В., Косяков Д. С. Study of the effect of treatment conditions on the properties of ionic liquid lignin // International Conference on Chemistry for Young Scientists. Материалы XI Международной конференции. Москва, 2019. – с. 158.
11. **Белесов А. В.**, Ладесов А. В., Ульяновский Н. В., Шаврина И. С., Выдрина И. В., Фалева А. В., Косяков Д. С. Характеристика лигнинов, полученных в результате фракционирования древесины ели с применением ионных жидкостей // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Материалы XXI Международной конференции. Санкт-Петербург, 2019 г. – с. 90.
12. **Белесов А. В.**, Пиковской И. И., Варсегов И. С., Фалева А. В., Мазур Д. М., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Изучение взаимодействия лигнина с ионными жидкостями методом масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы. Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием. Москва, 2021 г. – с. 115.
13. **Белесов А. В.**, Аникеенко Е. А., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Применение масс-спектрометрии МАЛДИ для характеристики ионножидкостных лигнинов // Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы. Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием. Москва, 2021 г. – с. 131.
14. **Белесов А. В.**, Шкаева Н. В., Попов М. С., Скребец Т. Э., Косяков Д. С., Влияние продуктов деструкции ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия на его термостабильность // Физикохимия растительных полимеров. Материалы IX международной конференции. Архангельск, 2021. – с. 24–28.

15. **Белесов А. В.**, Попов М. С., Покрышкин А. С., Косяков Д. С., Изучение влияния аниона на состав газообразных продуктов, образующихся при нагревании ионных жидкостей на основе имидазолия // Физикохимия растительных полимеров. Материалы IX международной конференции. Архангельск, 2021. – с. 28–32.
16. **Белесов А. В.**, Пиковской И. И., Варсегов И. С., Мазур Д. М., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Модификация лигнина при обработке ионными жидкостями на основе имидазолия // Физикохимия растительных полимеров. Материалы IX международной конференции. Архангельск, 2021. – с. 32–36.
17. **Белесов А. В.**, Пиковской И. И., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Применение методов масс-спектрометрии высокого разрешения для поиска и идентификации азотсодержащих структур в ионно-жидкостных лигнинах // Съезд аналитиков России. Материалы IV Всероссийской конференции. Москва, 2022. – с. 424.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю к.х.н., доц. Косякову Дмитрию Сергеевичу за участие и помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследования, а также благодарит сотрудников Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» за отзывчивость и помощь в работе.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации, должности лица, составившего отзыв, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095 г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4.