

УДК 662.73 543.544.3

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСАНЛИГНИНА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ СУБ/СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИМЕТИЛКАРБОНАТА

© С.С. Шашкина*, Н.П. Тигунцева, С.Н. Евстафьев

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия), e-mail: chiffa19@mail.ru*

Целью исследования являлось изучение термохимических превращений диоксанлигнина соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната. Эксперимент выполнен в автоклаве в интервале температур 200–350 °С. Низкомолекулярные продукты обработки выделяли из жидких продуктов экстракцией гексаном. Их состав исследовали методом ГХ-МС. Не растворившийся при обработке диоксанлигнин анализировали методом ИК-спектроскопии. Низкомолекулярные продукты представлены сложными эфирами, альдегидами, кетонами и алкилароматическими соединениями. В их составе идентифицировано 34 соединения, среди которых 12 соединений состава C₆–C₃, т.е. с углеродным скелетом, соответствующим общепризнанной фенилпропановой единице лигнина. В составе низкомолекулярных продуктов отмечено преобладающее содержание метиловых эфиров ароматических и жирноароматических кислот. Более 95% идентифицированных низкомолекулярных продуктов обработки являются вератровыми соединениями. Получены новые данные о превращениях диоксанлигнина соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната. Показано, что высокая растворимость диоксанлигнина в субкритическом диметилкарбонате может быть вызвана нарушением межмолекулярного взаимодействия, в том числе водородных связей, между макромолекулами диоксанлигнина в результате термического воздействия и реакций метилирования. В сверхкритических условиях обработки фрагментация макромолекул диоксанлигнина включает процессы радикального разрыва алкиларильных эфирных связей, реакции деалкилирования, дегидратации, метилирования, переэтерификации и деметоксилирования.

Ключевые слова: солома пшеницы, диоксанлигнин, диметилкарбонат, суб/сверхкритические условия.

Введение

Интенсивное развитие сельскохозяйственного сектора и наращивание объемов производства приводит к стремительному приросту сопутствующих отходов, в том числе соломы злаковых культур. На фоне этого обостряются проблемы, связанные с утилизацией, так как накопление отходов ведет к нарушениям экосистемы и создает угрозу экологической безопасности. Наиболее распространенный способ утилизации соломы – сжигание и захоронение. В последние годы солома, содержащая значительное количество целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, рассматривается в качестве альтернативного ресурса для получения продуктов с добавленной стоимостью, сахаров, биотоплива и т.д. [1–4].

Лигнин – второй по распространению после целлюлозы биополимер, ароматическая структура которого позволяет использовать его в качестве источника ценных соединений [5]. Известно [6–8], что лигнин может найти применение для получения фенольных смол, эмульгаторов, углеродного волокна, ванилина и т.д. Тем не менее такие факторы, как сложная структурная организация и многообразие связей между фраг-

ментами, делают разработку технологий переработки сложной задачей. Таким образом, вопрос валоризации лигнина является актуальной задачей.

Конверсия лигноцеллюлозного сырья и лигнина в суб/сверхкритических условиях в среде различных растворителей, для получения биотоплив и низкомолекулярных фенолов изучалась многими

Шашкина Софья Сергеевна – аспирант,
e-mail: chiffa19@mail.ru

Тигунцева Надежда Павловна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии,
e-mail: tignadezhda@yandex.ru

Евстафьев Сергей Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии, e-mail: esn@istu.edu

* Автор, с которым следует вести переписку.

исследователями [9–12]. В работе [13] показана высокая эффективность ожижения компонентов соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната. Высокий выход продуктов ожижения биомассы может быть связан с метилирующей способностью растворителя. В результате, вероятно, это приводит к нарушению межмолекулярного взаимодействия компонентов соломы и эффективной стабилизации промежуточных продуктов деполимеризации. С учетом этого большой интерес представляет исследование деполимеризации лигнина в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната с получением низкомолекулярных фенолов.

Основная цель этого исследования состояла в изучении термохимических превращений диоксанлигнина соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната. Объектом исследования являлся диоксанлигнин, выделенный из соломы пшеницы по методике [14]. В работе [15] установлено, что выделенные по данной методике диоксанлигнины характеризуются высокой чистотой и хорошей растворимостью в органических растворителях, что обуславливает их использование для изучения строения и структуры. Наряду с этим определено, что для диоксанлигнинов соломы злаковых культур характерно относительно низкое содержание углерода (58.7–60.8%) и высокое – кислородсодержащих функциональных групп, представленных, в основном метоксильными, фенольными гидроксильными и карбоксильными группами.

Экспериментальная часть

Диоксанлигнин выделяли из соломы пшеницы с опытного участка Иркутского государственного аграрного университета им. А.А. Ежевского (сентябрь 2020 г.). Компонентный состав соломы, в % на абсолютно сухую массу: целлюлоза – 41.9; лигнин – 23.5; гемицеллюлозы – 18.9. Предварительно солому крупностью 1–5 мм подвергали обессмоливанию экстракцией этанолом в аппарате Сокслета. Извлечение диоксанлигнина из обессмоленной соломы осуществляли экстракцией смесью диоксан : вода (9 : 1) в присутствии HCl (0.7%) на водяной бане при температуре 100 °С. Продолжительность обработки – 50 мин, гидромодуль 1 : 20. Полученный диоксанлигнин сушили в лиофильной сушилке VaCo 2 при температуре минус 40 °С в течение 8 ч. Выход диоксанлигнина составил 10.3% а.с.м., что соответствует 43.8% от содержания лигнина Класона в исходной соломе.

Эксперимент выполнен в автоклаве объемом 8 см³ при температурах 200, 250, 285, 300, 325 и 350 °С. В качестве растворителя использовали диметилкарбонат ($T_{кр}=274.9$ °С, $P_{кр}=4.63$ МПа [16]). В автоклав загружали 0.2–0.25 г диоксанлигнина и 7 мл диметилкарбоната. Скорость нагрева автоклава до температуры опыта – 15 °С/мин, скорость охлаждения – 50 °С/мин. Продолжительность экстракции 10 мин. После завершения обработки смесь продуктов количественно выгружали из автоклава и разделяли на твердый и жидкий продукты центрифугированием со скоростью 3000 об./мин в течение 15 мин. Выход твердого продукта определяли после высушивания при 103 °С до постоянного веса (мас. %). Из жидкого продукта удаляли диметилкарбонат на роторном испарителе, затем его сушили при 50 °С до постоянного веса и определяли выход в мас. %.

Для выделения низкомолекулярных продуктов экстракции твердый и жидкий продукт экстрагировали гексаном в течение 1 ч при температуре кипения растворителя. Полученные гексановые экстракты объединяли.

Выход газа определяли, как разность между массой исходного диоксанлигнина и суммарной массой твердых и жидких продуктов экстракции.

Степень конверсии диоксанлигнина рассчитывали как отношение суммарной массы жидкого продукта и газа к массе исходного диоксанлигнина, выраженное в процентах.

Состав гексанового экстракта анализировали методом ГХ-МС на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Энергия ионизации – 70 эВ. Температура сепаратора –280 °С, ионного источника – 230 °С. Кварцевая колонка 30000×0.25 мм со стационарной фазой (95% диметил-5% дифенилполисилоксан). Условия анализа: 3 мин изотермы при 50 °С с последующим подъемом температуры до 250 °С со скоростью 6 °С/мин и выдержкой в течение 40 мин при температуре 250 °С. Идентификацию компонентов осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров «NIST11». Относительное содержание идентифицированных соединений вычисляли по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

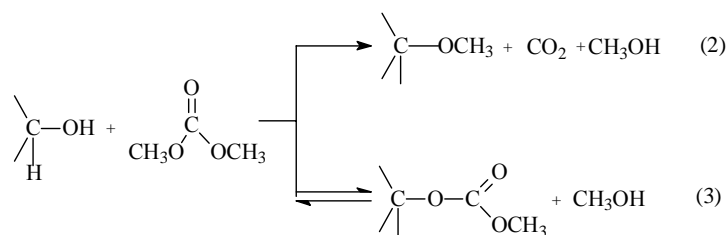
ИК-спектры исходного диоксанлигнина и твердых продуктов экстракции снимали на ИК-Фурье-спектрометре «IRAffinity-1» с разрешением 8 см⁻¹. Интервал сканирования – 400–4000 см⁻¹. Образцы для исследований готовили в виде спрессованных таблеток, состоящих из смеси сухого измельченного исследуемого образца и порошка KBr в отношении 1–2 мг/ 200 мг.

Обсуждение результатов

Согласно полученным данным, процессы деполимеризации диоксанлигнина протекают уже в субкритических для диметилкарбоната условиях. При 250 °С степень конверсии диоксанлигнина составила около 40%. С учетом относительно низкого выхода газа и низкомолекулярных продуктов (рис. 1) можно предположить, что в этих условиях основным процессом конверсии является нарушение межмолекулярного взаимодействия макромолекул диоксанлигнина.

Интенсивное протекание реакций деполимеризации диоксанлигнина наблюдается при переходе в сверхкритическую область и сопровождается повышением степени конверсии диоксанлигнина до 62% при 350 °С. Наиболее заметные превращения происходят в интервале 285–325 °С, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 53.5%. Выход газообразных продуктов составил около 7.5%. В интервале температур 325–350 °С преобладают процессы термодеструкции жидких продуктов. Наблюдается снижение их выхода и увеличение выхода газа до 13.0% и низкомолекулярных продуктов, выделенных в составе гексанового экстракта. Степень конверсии диоксанлигнина в этом интервале температур практически не изменилась. Характер термохимических превращений диоксанлигнина в исследуемом интервале температур нашел отражение в ИК-спектрах твердых продуктов обработки (рис. 2). В ИК-спектре исходного диоксанлигнина присутствуют полосы поглощения, характеризующие валентные колебания гидроксильных групп (3432 см⁻¹), валентные колебания СН₃-, СН₂-групп (2936, 2850 см⁻¹), колебания карбоксильных и карбонильных групп (1712, 1655 см⁻¹), скелетные колебания ароматических колец (1595, 1511 и 1423 см⁻¹), деформационные колебания СН₃-, СН₂-групп (1461 см⁻¹), колебания вторичных гидроксильных групп и в простых эфирах (1123 см⁻¹), деформационные колебания первичных гидроксильных групп (1030 см⁻¹).

Изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах твердых продуктов свидетельствует о протекании реакций метилирования ОН-групп диоксанлигнина. Наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения ОН-групп при 3432 см⁻¹ и повышение интенсивности полос поглощения метильных групп (2936, 2850, 1461 см⁻¹). Процессы метилирования сопровождаются накоплением в твердых продуктах простых и сложноэфирных связей. Происходит уширение и повышение интенсивности полосы поглощения в области 1250–900 см⁻¹, включающей поглощение С-О-С-связей, а также повышение интенсивности и смещение в область более высоких частот полосы поглощения карбонильной группы (1724 см⁻¹). Наблюдаемое повышение интенсивности поглощения при 1724 см⁻¹ может быть также результатом протекания процесса метилкарбоксилирования, так как диметилкарбонат является как метилирующим, так и метилкарбоксилирующим реагентом [17]:



Процесс метилирования диоксанлигнина протекает уже в субкритических условиях, что согласуется с результатами работы [17]. Возможно, что относительно высокая степень конверсии диоксанлигнина при 250 °С может быть обусловлена нарушением межмолекулярных связей вследствие не только температурного воздействия, но и процесса метилирования.

Выход низкомолекулярных гексанрастворимых продуктов обработки в субкритических условиях эксперимента незначителен и составляет около 2% (рис. 1). В их составе обнаружены ароматические соединения со свободными фенольными гидроксилами (метил-4-гидрокси-3-метоксифенилацетат, 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон) и в минорных количествах – примеси экстрактивных веществ соломы. С повышением температуры выход гексанрастворимых продуктов возрастает до 22.5% при 350 °С. В этих условиях на их долю приходится около 50% полученных жидких продуктов.

В составе гексановых экстрактов, полученных в сверхкритических условиях, методом ГХ-МС идентифицировано 34 соединения, являющихся низкомолекулярными продуктами фрагментации диоксанлигнина. Их состав представлен ароматическими альдегидами, сложными и простыми эфирами, кетонами и алкилароматическими соединениями (табл.). Идентифицировано 12 соединений состава С₆–С₃, т.е. с углеродным скелетом, соответствующим общепризнанной фенилпропановой единице лигнина.

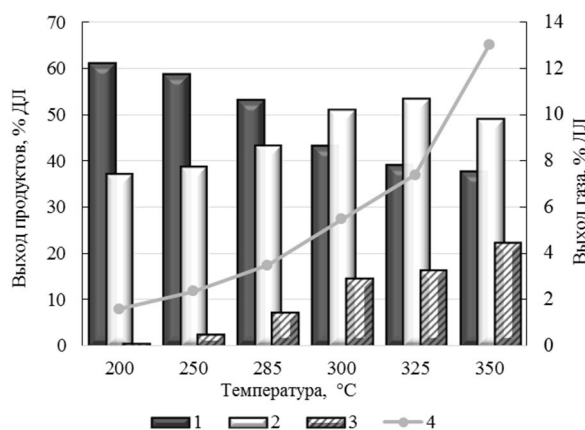


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов обработки диоксанлигнина в среде диметилкарбоната от температуры: 1 – твёрдый остаток, 2 – жидкие продукты; 3 – гексановый экстракт; 4 – газ

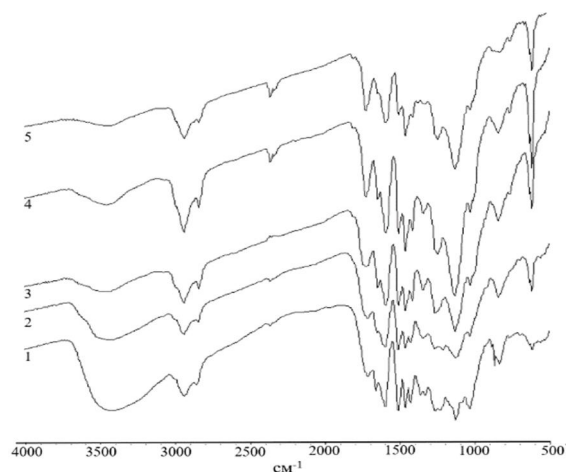


Рис. 2. ИК-спектры исходного диоксанлигнина (1) и остатков диоксанлигнина, полученных после обработке в среде ДМК при температуре: 250 (2), 285 (3), 325 (4), 350 °C (5)

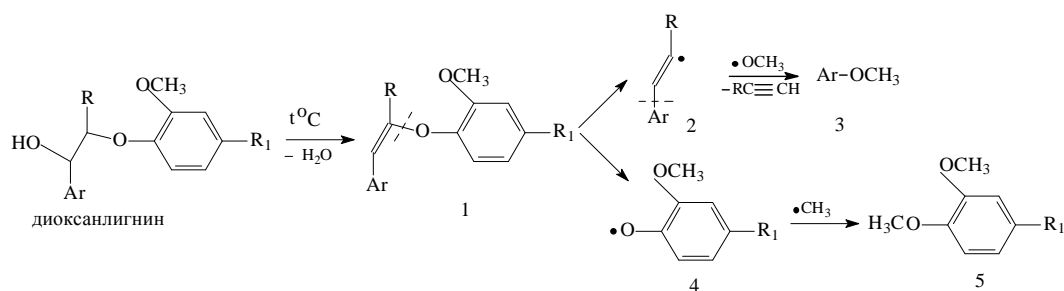
Более 95% идентифицированных соединений относятся к структурам вератрового типа, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций метилирования в сверхкритических условиях обработки. Поставщиком метильных и метоксильных радикалов является диметилкарбонат, который в условиях обработки распадается согласно схеме [18]:



Низкомолекулярные продукты конверсии диоксанлигнина в исследуемом интервале температур на 45–60% представлены метиловыми эфирами ароматических кислот. Известно [19, 20], что содержание карбоксильных групп в природном лигнине незначительное и не превышает 0.05 групп на одну фенилпропановую единицу. При этом до 80% карбоксильных групп находятся в составе сложноэфирных группировок лигнина. Карбоксильные группы имеют алифатический характер и находятся в γ -положении пропановой цепи. Это, вероятно, объясняет относительно высокий выход метиловых эфиров 4-метоксифенилпропеновой и 3,4,5-триметоксифенилпропеновой кислот при 285 °C. При повышении температуры их содержание снижается и возрастает доля метиловых эфиров метоксизамещенных бензойной кислоты.

Таким образом, образование сложных эфиров при обработке диоксанлигнина в среде диметилкарбоната может быть обусловлено протеканием процессов метилирования свободных карбоксильных групп и переэтерификации сложных эфиров диоксанлигнина. Относительно высокий выход метиловых эфиров замещенных бензойной кислоты при высоких температурах обработки является следствием протекания реакций dealкилирования и восстановления карбонильных групп, находящихся в α -положении бокового радикала.

Идентифицированные в составе гексановых экстрактов альдегиды являются вератровыми формами ванилина, *n*-кумарового и сиреневого альдегидов. Их суммарное содержание не превышает 16% отн. и с повышением температуры снижается. Аналогичная зависимость от температуры характерна и для кетонов, представленных метилированными производными гваяцилацетона и сирингилэтанона с суммарным содержанием не более 10% отн. Полученные результаты согласуются с результатами, полученными нами при обработке пшеничной соломы в среде диметилкарбоната [13]. Образование кетонов предполагает дегидратацию, радикальный разрыв алкиларильной эфирной связи, взаимодействие образовавшегося радикала с радикалом водорода и кето-енольную перегруппировку. В среде сверхкритического диметилкарбоната присутствие метильных и метоксильных радикалов, образующихся при разложении диметилкарбоната, не способствует образованию енольной формы. В алкильном радикале (2), полученном при деструкции эфирной связи продукта дегидратации (1), возможен разрыв C-C-алкиларильной связи в β -положении относительно радикального центра. Полученный при этом арильный радикал при рекомбинации с метоксильным радикалом образует ароматическое метоксипроизводное (3). В свою очередь, феноксильный радикал (4) рекомбинирует с метильным радикалом с получением вератрового соединения (5).



Предложенная схема позволяет объяснить высокий выход вератровых соединений и низкий – кетонов в среде сверхкритического диметилкарбоната.

В условиях обработки протекают реакции дегидратации диоксанлигнина. Как следствие, в составе низкомолекулярных продуктов отсутствуют спиртовые OH -группы и присутствуют двойные связи в боковых радикалах.

Относительное содержание алкилароматических соединений в составе экстрактов не превышает 18%. В их составе идентифицировано 10 соединений, среди которых пять соединений являются производными фенилпропена. С повышением температуры вследствие протекания деалкилирования их содержание снижается.

Согласно полученным данным, преобладающее (до 60% отн.) вератровых форм соединений G-типа в составе низкомолекулярных продуктов обработки диоксанлигнина наблюдается на всем исследуемом интервале температур. На долю соединений H-типа при температуре 285°C приходится около 10% отн. При повышении температуры в результате деметоксирования их относительное содержание повышается до 24% отн. при 325°C

Относительное содержание низкомолекулярных продуктов конверсии

Время, мин	Название	Температура, $^{\circ}\text{C}$			
		285	300	325	350
10.724	1,4-диметоксибензол	–	0.17	–	–
11.843	2,3-диметокситолуол	1.03	0.93	0.44	1.2
12.203	4-метоксибензальдегид	0.67	0.93	0.44	–
12.911	1,2,3-триметоксибензол	2.00	1.98	1.19	2.45
13.039	4-этил-1,2-диметоксибензол	1.13	0.97	0.48	1.07
13.675	3,4-диметоксистиrol	6.04	3.25	0.76	–
13.300	метил 3-метоксибензоат	–	–	0.2	0.54
13.375	1,2,4-триметоксибензол	–	1.48	–	–
13.829	метил-4-метоксибензоат	–	1.01	0.56	1.2
14.131	3,4,5-триметокситолуол	3.94	4.27	2.59	6.29
14.164	3,4-диметоксифенилпропан	–	–	1.03	–
14.555	метил 4-метоксифенилацетат	0.75	1.6	0.8	–
14.811	3-(3,4-диметоксифенил)пропен	–	0.84	0.72	2.41
15.084	4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон	1.06	1.27	1.31	2.68
15.240	3,4-диметоксибензальдегид	8.04	10.06	5.89	6.02
15.349	1-(3,4-диметоксифенил)пропен	2.38	4.06	2.79	2.94
15.573	1,2-диметокси-4-(2-метоксиэтил)бензол	2.44	3.8	1.55	–
15.757	метил 3-(4-метоксифенил)пропаноат	1.06	1.73	2.51	4.62
15.998	этил 3-(4-метоксифенил)пропаноат	–	–	3.5	4.35
16.269	2,4-диметоксиацетофенон	2.88	3.17	1.59	–
16.111	2-(4-метоксифенил)пропан	–	2.92	0.88	2.41
16.404	3,4-диметоксифенилацетон	4.1	3.89	1.47	–
16.007	3-(3,4,5-триметоксифенил)пропен	1.41	–	–	–
16.520	метил 3,4-диметоксибензоат	5.66	11.24	11.62	13.71
16.702	3,4,5-триметоксибензальдегид	7.44	9.81	6.76	7.56
16.935	метил 3,4-диметоксифенилацетат	11.79	14.88	8.95	9.16
17.165	1-(3,4,5-триметоксифенил)пропен	3.44	6.05	5.97	–
17.297	1-(2,4-диметоксифенил)пропанон	3.03	4.74	2.59	–
17.535	метил 3-(4-метоксифенил)пропаноат	7.54	4.95	9.15	–
17.581	3,4,5-триметоксиацетофенон	5.38	–	–	17.86
17.778	1-(3-метил-2,4-диметоксифенил)пропанон	–	–	3.34	–
17.984	метил 3,4,5-триметоксибензоат	10.07	–	16.43	7.58
18.455	3-(3,4,5-триметоксифенил)пропановая кислота	4.25	–	3.42	–
24.495	1,2-(ди-3,4-диметоксифенил)этен	2.44	–	–	–

Выводы

В результате выполненного исследования получены новые данные о превращениях диоксанлигнина соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната. Показано, что высокая растворимость диоксанлигнина в субкритическом диметилкарбонате может быть вызвана нарушением межмолекулярного взаимодействия, в том числе водородных связей, между макромолекулами диоксанлигнина в результате термического воздействия и реакций метилирования.

В сверхкритических условиях обработки фрагментация макромолекул диоксанлигнина включает процессы радикального разрыва алкиларильных эфирных связей, реакции деалкилирования, дегидратации, метилирования, переэтерификации и деметоксилирования. Образующиеся при этом низкомолекулярные продукты представлены сложными эфирами, альдегидами, кетонами и алкилароматическими соединениями. В их составе отмечено преобладающее содержание метиловых эфиров ароматических и жирноароматических кислот. Более 95% идентифицированных низкомолекулярных продуктов обработки являются вератровыми соединениями.

Список литературы

1. Anwar Z., Gulfrac M., Irshad M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2014. Vol. 7(2). Pp. 163–173. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.02.003.
2. Asgher M., Ahmad Z., Iqbal H.M.N. Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 44. Pp. 488–495. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.10.005.
3. Perkins G., Batalha N., Kumar A., Bhaskar T., Konarova M. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. Vol. 115. Article 109400. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109400.
4. Iqbal H.M.N., Kyazze G., Keshavarz T. Advances in valorization of lignocellulosic materials by bio-technology: an overview // BioResources. 2013. Vol. 8(2). Pp. 3157–3176. DOI: 10.15376/biores.8.2.3157-3176.
5. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review // Bioresour Technol. 2020. Vol. 301. Article 122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784.
6. Gosselink R.J.A., de Jong E., Guran B., Abächerli A. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) // Ind. Crop Prod. 2004. Vol. 20. Pp. 121–129. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.015.
7. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4(1). Pp. 35–46.
8. Upton B.M., Kasko A.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymer materials: Review and Perspective // Chem. Rev. 2016. Vol. 116(4). Pp. 2275–2306. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00345.
9. Tsujino J., Kawamoto H., Saka S. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds // Wood Science Technology. 2003. Vol. 37. Pp. 299–307. DOI: 10.1007/s00226-003-0187-3.
10. Кузнецов Б.Н., Мальяр Ю.Н., Кузнецова С.А., Гришечко Л.И., Казаченко А.С., Левданский А.В., Пастунов А.В., Бояндин А.Н., Селзард А. Выделение, изучение и применение органосольVENTных лигнинов (обзор) // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2016. Т. 9(4). С. 454–482. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-454-482.
11. Abbas K.A., Saeed M.A.E., Abdulmir A.S., Abas H.A. A Review on Supercritical Fluid Extraction as New Analytical Method // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. 2008. Vol. 4(4). Pp. 345–353. DOI: 10.3844/ajbbsp.2008.345.353.
12. Khalid K.A., Ahmad A.A., Young T.L.K. Lignin Extraction from Lignocellulosic Biomass Using Sub- and Supercritical Fluid Technology as Precursor for Carbon Fiber Production // Journal of the Japan Institute of Energy. 2017. Vol. 96 (8). Pp. 255–260. DOI: 10.3775/jie.96.255.
13. Фомина Е.С., Евстафьев С.Н. Сравнительный анализ состава низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы пшеницы этанолом и диметилкарбонатом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. №2. С. 9–18. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-9-18.
14. Чудаков И.И. Исследование процессов конденсации и окислительногидролитического расщепление лигнина // Тр. ВИННГС. 1996. Вып. 15. С. 285–290.
15. Карманов А.П., Кочева Л.С., Оводов Ю.С., Бровко О.С. Исследование лигнинов растительных отходов сельскохозяйственного производства // Теоретическая и прикладная экология. 2014. №2. С. 35–40.
16. Tundo P. New developments in dimethyl carbonate chemistry // Pure Appl Chem. 2001. Vol. 73. Pp. 1117–1124. DOI: 10.1351/pac200173071117.

17. Tundo P., Selva M., Perosa A., Memodi S. Selective mono-C-methylations of arylacetonitriles and arylacetates with dimethyl carbonate: a mechanistic investigation // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. Pp. 1071–1077. DOI: 10.1021/jo0057699.
18. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Тигунцева Н.П., Шашкина С.С. Радиальные превращения органических растворителей в суб- и сверхкритических условиях // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2021. Т. 11. №2. С. 195–204. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-2-195-204.
19. Ekman K.H., Lindberg J.J. On the origin of the infra-red bands in the 1720 cm⁻¹ region in lignins // *Paperija Puu.* 1960. Vol. 42. Pp. 21–22.
20. Marton J., Adler E. Reactions of lignin with methanol hydrochloric acid. A discussion of some structural questions // *Tappi.* 1963. Vol. 46. Pp. 92–96.

Поступила в редакцию 26 января 2023 г.

После переработки 27 февраля 2023 г.

Принята к публикации 28 марта 2023 г.

Для цитирования: Шашкина С.С., Тигунцева Н.П., Евстафьев С.Н. Термохимические превращения диоксанлигнина соломы пшеницы в среде суб/сверхкритического диметилкарбоната // *Химия растительного сырья.* 2023. №4. С. 119–126. DOI: 10.14258/jcprm.20230412512.

*Shashkina S.S.**, *Tiguntseva N.P.*, *Evstaf'ev S.N.* THERMOCHEMICAL CONVERSION OF DIOXANLIGNIN OF WHEAT STRAW IN SUB/SUPERCRITICAL DIMETHYL CARBONATE MEDIUM

Irkutsk National Research Technical University, ul. Lermontova 83, Irkutsk, 664074 (Russia), e-mail: chiffa19@mail.ru

The aim of this work was to study the conversion processes of dioxanlignin of wheat straw in sub/supercritical dimethyl carbonate medium. The experiment was performed in autoclave in a temperature range from 200 to 350 °C. The low-molecular-weight products were extracted from liquid fraction using hexane. GC-MS was used to analyze their composition. The solid products were analyzed by IR-spectroscopy method. The low-molecular-weight products consist of esters, aldehydes, ketones and alkyl aromatic compounds. Thirty-four compounds were identified by GC-MS, including 12 compounds C₆–C₃, i.e. structures which relates to acknowledged phenylpropane structure of lignin. The composition of low-molecular-weight products fraction predominantly comprised of methyl esters of aromatic and fatty acids. More than 95% of identified low-molecular-weight products are veratrous-type compounds. New data on the conversion processes of dioxanlignin of wheat straw in sub/supercritical dimethyl carbonate medium were obtained. It is shown that high solubility of dioxanlignin under subcritical conditions can be caused by cleavage of intramolecular interaction, including hydrogen bonds between macromolecules of dioxanlignin, as a result of thermal exposure and methylation reactions. Fragmentation of molecules under supercritical conditions includes the processes of a radical cleavage of alkyl aryl ester bonds as well as the reactions of dealkylation, dehydration, methylation, re-esterification and demethoxylation.

Keywords: wheat straw, dioxanlignin, dimethyl carbonate, sub/supercritical conditions.

* Corresponding author.

References

1. Anwar Z., Gulfranz M., Irshad M. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, vol. 7(2), pp. 163–173. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.02.003.
2. Asgher M., Ahmad Z., Iqbal H.M.N. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 44, pp. 488–495. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.10.005
3. Perkins G., Batalha N., Kumar A., Bhaskar T., Konarova M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 115, article 109400. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109400.
4. Iqbal H.M.N., Kyazze G., Keshavarz T. *BioResources*, 2013, vol. 8(2), pp. 3157–3176. DOI: 10.15376/biores.8.2.3157-3176.
5. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. *Bioresour Technol.*, 2020, vol. 301, article 122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784.
6. Gosselink R.J.A., de Jong E., Guran B., Abächerli A. *Ind. Crop Prod.*, 2004, vol. 20, pp. 121–129. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.015.
7. Fache M., Boutevin B., Caillol S. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4(1), pp. 35–46.
8. Upton B.M., Kasko A.M. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116(4), pp. 2275–2306. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00345.
9. Tsujino J., Kawamoto H., Saka S. *Wood Science Technology*, 2003, vol. 37, pp. 299–307. DOI: 10.1007/s00226-003-0187-3.
10. Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., Grishechko L.I., Kazachenko A.S., Levdanskiy A.V., Pastunov A.V., Boyandin A.N., Selzard A. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2016, vol. 9(4), pp. 454–482. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-454-482. (in Russ.).
11. Abbas K.A., Saeed M.A.E., Abdulmir A.S., Abas H.A. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2008, vol. 4(4), pp. 345–353. DOI: 10.3844/ajbbsp.2008.345.353.
12. Khalid K.A., Ahmad A.A., Young T.L.K. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2017, vol. 96 (8), pp. 255–260. DOI: 10.3775/jie.96.255.
13. Fomina Ye.S., Yevstafyev S.N. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2018, vol. 8, no. 2, pp. 9–18, DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-9-18. (in Russ.).
14. Chudakov I.I. *Tr. VINSNGS*, 1996, no. 15, pp. 285–290. (in Russ.).
15. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Ovodov Yu.S., Brovko O.S. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2014, no. 2, pp. 35–40. (in Russ.).
16. Tundo P. *Pure Appl Chem.*, 2001, vol. 73, pp. 1117–1124. DOI: 10.1351/pac200173071117.
17. Tundo P., Selva M., Perosa A., Memodi S. *J. Org. Chem.*, 2002, vol. 67, pp. 1071–1077. DOI: 10.1021/jo0057699.
18. Yevstafyev S.N., Fomina Ye.S., Tiguntseva N.P., Shashkina S.S. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2021, vol. 11, no. 2, pp. 195–204. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-2-195-204. (in Russ.).
19. Ekman K.H., Lindberg J.J. *Paperija Puu*, 1960, vol. 42, pp. 21–22.
20. Marton J., Adler E. *Tappi*, 1963, vol. 46, pp. 92–96.

Received January 26, 2023

Revised on February 27, 2023

Accepted March 28, 2023

For citing: Shashkina S.S., Tiguntseva N.P., Evstafev S.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 119–126. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412512.