

УДК 661.728.892:537.635

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯМР $^1\text{H}$ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОНВЕРСИИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ

© С.Г. Кострюков\*, А.Ю. Асфандеев, В.А. Калязин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевистская, 68, Саранск, 430005, Россия, kostryukov\_sg@mail.ru

С помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии был изучен состав продуктов кислотно-катализируемой конверсии растительных материалов. В качестве кислотного катализатора использовалась  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Разработана методика количественного определения содержания таких соединений, как глюкоза, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, муравьиная, уксусная, гликолевая и левулиновая кислоты в реакционных смесях. Это осуществлялось на основе интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах с использованием  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  как внутреннего стандарта. В качестве исходных растительных материалов для кислотно-катализируемой конверсии были выбраны образцы древесины березы, дуба и сосны, а также сельскохозяйственные отходы. Гидролиз проводился в 3.5% растворе метансульфоновой кислоты в  $\text{D}_2\text{O}$  при температурах от 120 °C до 160 °C в запаянных стеклянных ампулах. Использование  $\text{D}_2\text{O}$  позволило проводить ЯМР исследования продуктов реакций без дополнительной пробоподготовки. Полученные на основании  $^1\text{H}$  ЯМР спектров результаты показали, что соотношение продуктов гидролиза зависит от соотношения целлюлозы и гемицеллюлозы в исходном сырье. При проведении процесса кислотно-катализируемой конверсии при различных температурах (120, 140 и 160 °C) было изучено влияние температуры на состав и выход продуктов реакций. Выявлено, что с повышением температуры количество моносахаридов уменьшается, в то время как выход муравьиной и уксусной кислот увеличивается. При этом максимальный выход левулиновой кислоты и фурфурола наблюдается при температуре 140 °C. Эти данные подчеркивают влияние температурных условий на эффективность процесса для оптимизации получения желаемых продуктов, что может иметь важное значение для дальнейших исследований в области конверсии растительных материалов в полезные химические вещества.

**Ключевые слова:** ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия, интегральная интенсивность, растительные материалы, лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы, глюкоза, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол.

**Для цитирования:** Кострюков С.Г., Асфандеев А.Ю., Калязин В.А. Использование ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии для определения состава продуктов кислотно-катализируемой конверсии лигноцелллюлозной биомассы // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 110–120. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416093>.

### Введение

Растительная биомасса является единственным по-настоящему возобновляемым ресурсом фиксированного углерода, способным заменить ископаемое топливо в производстве органических химикатов. Тем не менее в настоящее время лишь небольшая доля ежегодно генерируемой на Земле растительной биомассы используется для пищевых и непищевых нужд [1]. Это подчеркивает необходимость более широкого применения биомассы в различных отраслях, что может способствовать снижению зависимости от невозобновляемых источников энергии и сокращению углеродных выбросов. Активные исследования в этой области способны создать новые возможности для использования биомассы в качестве экологически чистого ресурса, что важно в свете глобальных вызовов, связанных с изменением климата и истощением природных ресурсов. Технологии переработки растительной биомассы могут обеспечить альтернативные устойчивые маршруты для производства топлива и химикатов [2, 3]. В настоящее время во всем мире проводятся исследования, направленные на поиск привлекательных путей химического превращения лигноцелллюлозной биомассы в различные функциональные промежуточные продукты или химические вещества [4–6].

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Гидролиз биомассы при повышенных температурах (100–250 °C) в присутствии кислоты в качестве катализатора является наиболее широко используемым подходом.

Разработка простой методики анализа продуктов превращений лигноцеллюлозной биомассы является весьма важной задачей. Обычно для анализа используют два хроматографических метода: ГЖХ и ВЭЖХ [7]. Однако при этом возникает ряд ограничений – с использованием ГЖХ нельзя определить углеводы и другие нелетучие вещества, при использовании ВЭЖХ невозможно определить муравьиную и уксусную кислоты на УФ-детекторе, в обоих методах требуется тщательная подготовка пробы перед анализом. В последние годы стали применяться новые методы анализа, например, масс-спектрометрия химической ионизации при атмосферном давлении [8], применение ВЭЖХ, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии для анализа продуктов превращений глюкозы и ксилозы в левулиновую кислоту и фурфурол описано в работе [9]. Описан пример применения ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии для анализа продуктов кислотного гидролиза лигноцеллюлозы [9]. Отмечается, что с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии можно количественно определить моносахариды, включая D-глюкозу, D-маннозу, D-ксилозу и D-галактозу, также продукты превращений моносахаридов [10]. Тем самым подтверждается значительный потенциал ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии для анализа состава продуктов кислотно-катализируемой конверсии лигноцеллюлозной биомассы. В настоящем исследовании была предпринята попытка с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии количественно определить состав продуктов кислотно-катализируемой конверсии некоторых принципиально различных образцов лигноцеллюлозной биомассы. Важность и актуальность данного исследования состоит в том, что метод ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии не требует сложной пробоподготовки и может быть отнесен к так называемой процессно-аналитической технологии как вариант мониторинга процессов конверсии в режиме реального времени.

### ***Материалы и методы***

Химические вещества, используемые для анализа, включают левулиновую кислоту (98%) и 5-(гидроксиметил)фурфурол (98%), гликоловую кислоту (98%), 2-фуранкарбальдегид (99%), метансульфоновую кислоту (98%) – приобретены у Sigma Aldrich; муравьиную кислоту (раствор 85%) и ледянную уксусную кислоту (ХЧ) – у компании Вектон. Все химикаты использовались в том виде, в котором были получены. Дейтерированная вода ( $\text{D}_2\text{O}$ ) была приобретена у компании ООО «Сольвекс» (99.8 ат. % дейтерия).

В качестве растительных материалов использовали образцы древесины березы, дуба и сосны. В качестве сельскохозяйственных отходов были взяты солома пшеницы (сорт озимой пшеницы Скипетр), солома ячменя (сорт ярового ячменя Нур), солома овса (сорт ярового ячменя Конкур), стебли подсолнечника (сорт Енисей), стебли и сердцевина початков кукурузы (сорт Диана МВ). Скорлупа грецкого ореха была взята с орехов, приобретенных на рынке.

Предварительное измельчение материалов до фракции 0.5 мм проводили на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (фирма «Вибротехник») и модернизированном измельчителе ИЗ-14М (ООО «Уралспецмаш»). Перед всеми исследованиями образцы были высушены до постоянной массы в сушильном шкафу при  $100 \pm 3$  °C в течение 4 ч.

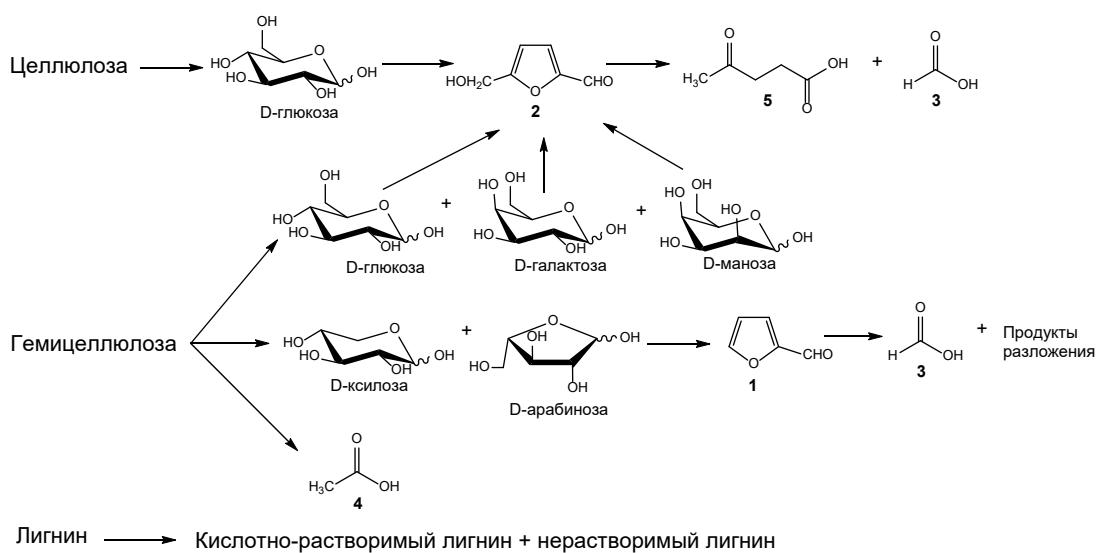
Все эксперименты по гидротермальной конверсии проводились в запаянных стеклянных ампулах с внутренним диаметром 9.6 мм и длиной 150 мм. В ампулы помещали по 200 мг растительной биомассы, 3.5 мл дейтерированной воды и 127 мг (86 мкл) метансульфоновой кислоты. Ампулы нагревали при 120 °C в течение 90 мин. По окончании времени реакции ампулы быстро охлаждали в холодной воде, чтобы остановить реакцию. Твердый осадок фильтровали, маточный раствор анализировали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Выбор метансульфокислоты в качестве катализатора обусловлен тем, что она дает в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  синглетный сигнал, по интенсивности которого планировалось определять количества образующихся продуктов. Кроме того, описано использование метансульфокислоты в качестве катализатора при исследовании процесса превращения глюкозы и ксилозы в левулиновую кислоту и фурфурол при температурах 160–200 °C [9], поэтому можно гарантированно ожидать, что в условиях эксперимента метансульфокислота будет стабильна.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов конверсии растительной биомассы регистрировали на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9.39 Т, 400 МГц). Запись спектра проводили в диапазоне от 0 до 16 м.д. с термостатированием образца и последующим Фурье-преобразованием и финальной обработкой спектров посредством ПО Delta 4.3.6. Параметры регистрации спектров: резонансная частота – 400 МГц, массив точек – 16384, разрешение – 0.3 Гц, количество сканов – 8, временная задержка между импульсами – 5 с,

длительность 45°-импульса – 5.75 мкс, температура – 22 °C. Коррекцию шкалы химических сдвигов проводили по сигналам протонов дейтерированной натриевой соли 3-(триметилсилил)-1-пропансульфоновой кислоты (DSS-d6). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01 и программного пакета Delta 4.3.6.

### Обсуждение результатов

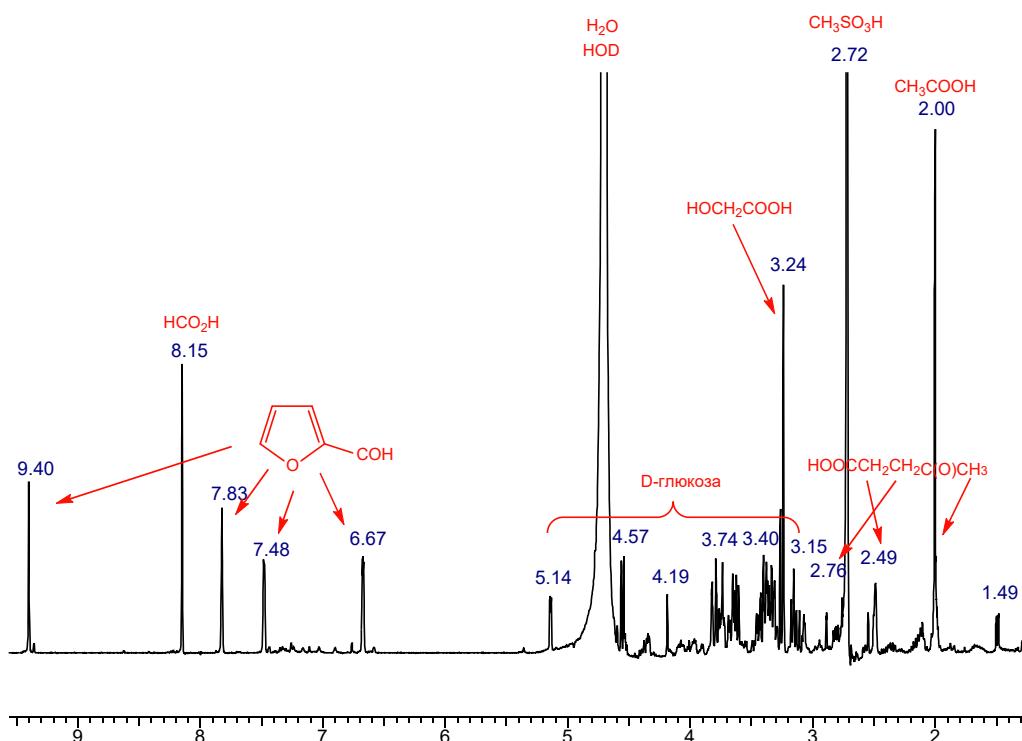
Превращение лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты происходит путем деполимеризации полисахаридов в кислой среде до мономерных сахаров и последующего превращения их в целевые соединения. После гидролиза мономерные сахара могут быть преобразованы в другие химические вещества, такие как левулиновая кислота (получается из гексоз) [11] и фурфурол [12] (получается из пентоз). Обычно превращение гексоз в левулиновую кислоту происходит через промежуточное образование гидроксиметилфурфурола, который впоследствии гидролизуется до левулиновой и муравьиной кислот. Другие типичные продукты кислотно-катализируемой конверсии биомассы включают уксусную кислоту, гликоловую кислоту, лигнин и продукты деградации лигнина [13]. Основные пути превращения лигноцеллюлозной биомассы в низкомолекулярные соединения представлены на схеме:



При исследовании гидротермальной конверсии лигноцеллюлозных материалов в присутствии метансульфоновой кислоты выбор условий проведения реакции был сделан на основании работы [9], в которой описано изучение процесса превращения глюкозы и ксилозы соответственно в левулиновую кислоту и фурфурол. При проведении гидротермальной конверсии все образцы лигноцеллюлозной биомассы обрабатывались в одинаковых условиях: при температуре 120 °C в течение 4 ч и концентрации  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  3.5% по массе. После проведения экспериментов реакционную смесь фильтровали для удаления твердого остатка, который анализировали с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Полученные растворы анализировали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

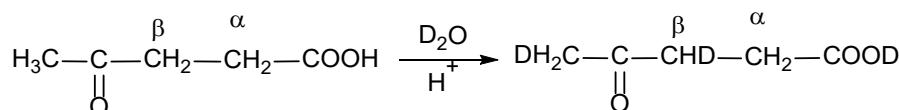
Для расчетов использовали только спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , а спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  – для дополнительного подтверждения правильности определения строения продуктов превращений. Содержание продуктов конверсии рассчитывали по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре с использованием в качестве внутреннего стандарта сигнал протонов метильной группы  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , при этом интенсивность сигнала метильной группы приравнивалась к 100. На рисунке 1 в качестве примера приведен ЯМР  $^1\text{H}$  спектр продуктов гидролиза соломы овса.

Отнесение резонансных сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах реакционных смесей было выполнено по спектрам чистых веществ, снятых в тех же самых условиях (3.5% раствор  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в  $\text{D}_2\text{O}$ ). В таблице 1 приведены спектральные данные веществ-стандартов.

Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов кислотно-катализируемого гидролиза соломы овса ( $120^\circ\text{C}$ )Таблица 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов ожидаемых продуктов превращений растительных материалов

Соединение	ЯМР $^1\text{H}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ , 3.6% $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), δ, м.д.
Метансульфокислота	2.72 с (3Н, $\text{CH}_3$ )
Фурфурол 1	9.40 с (1Н, Н <sub>альд.</sub> ), 7.83 уш. с (1Н <sub>аром.</sub> , $\text{C}^5\text{-H}$ ), 7.48 м (1Н <sub>аром.</sub> , $\text{C}^4\text{-H}$ ), 6.67 м (1Н <sub>аром.</sub> , $\text{C}^4\text{-H}$ )
5-Гидроксиметилфурфурол 2	9.36 с (1Н, Н <sub>альд.</sub> ), 7.44 уш. с (1Н <sub>аром.</sub> , $\text{C}^3\text{-H}$ ), 6.58 м (1Н <sub>аром.</sub> , $\text{C}^4\text{-H}$ ), 4.77 м (2Н, $\text{CH}_2$ )
Муравьиная кислота 3	8.15 с (1Н)
Уксусная кислота 4	2.00 с (3Н, $\text{CH}_3$ )
Левулиновая кислота 5	2.08–2.14 м (2Н, $\text{CH}_2\text{D}$ ), 2.47–2.51 м (2Н, $\text{CH}_2$ ), 3.71–2.79 м (1Н, $\text{CH}_2\text{D}$ )
Левулиновая кислота 5 ( $\text{D}_2\text{O}$ )	2.05 с (3Н, $\text{CH}_3$ ), 2.49 т (2Н, $\text{CH}_2$ ), 3.15 т (2Н, $\text{CH}_2$ )
Гликоловая кислота 6	3.26 с (2Н, $\text{CH}_2$ )
D-Глюкоза	5.14 д (Н <sub>β</sub> -1, J 3.8 Гц), 4.55 д (Н <sub>α</sub> -1, J 3.8 Гц), 3.84–3.60 м (Н-5,6), 3.47–3.29 м (Н-3,4, Н <sub>β</sub> -2), 3.16 т (Н <sub>α</sub> -2)

Неожиданно было обнаружено, что левулиновая кислота в  $\text{D}_2\text{O}$  в присутствии метансульфоновой кислоты подвергается дейтерообмену:



На атомы дейтерия, судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , обмениваются атомы водорода в положениях 3 и 5, находящиеся по соседству с карбонильной группой. На рисунке 2 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  левулиновой кислоты в  $\text{D}_2\text{O}$  в присутствии метансульфоновой кислоты и без нее.

Введение дейтерия в молекулу левулиновой кислоты подтверждает и спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в котором наблюдается расщепление сигналов углеродных атомов, обусловленное наличием атомов дейтерия (рис. 3).

Количество фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола определяли по сигналам альдегидных атомов водорода 9.40 м.д. (1Н) и 9.36 м.д. (1Н) соответственно; муравьиную кислоту – по сигналу 8.15 м.д. (1Н); уксусную кислоту – по сигналу метильного радикала 2.00 м.д. (3Н); левулиновую кислоту – по сигналу

метиленовой группы (C-2) 2.47–2.51 м.д. (2H); гликоловую кислоту – по сигналу метиленовой группы 3.26 м.д. (2H). Количество глюкозы по мультиплетному сигналу в области 3.60–3.90 м.д. (3H), принадлежащему атомам водорода H-5,6. То, что в гидролизате присутствует только D-глюкоза, однозначно подтверждают спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 4).

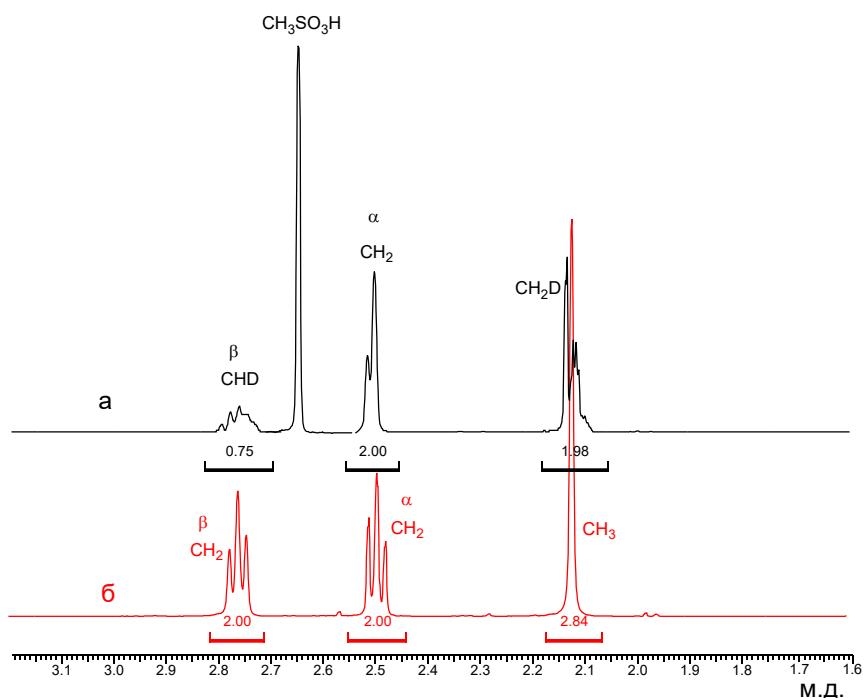


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  левулиновой кислоты в  $\text{D}_2\text{O}$ : а) в присутствии  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; б) без  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

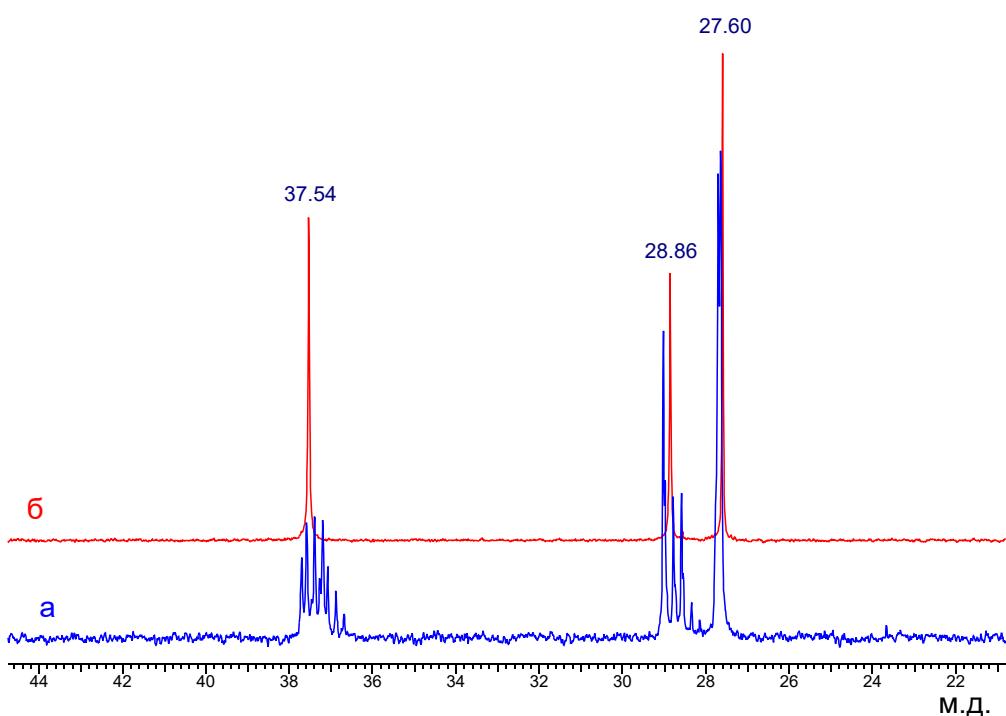


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  левулиновой кислоты в  $\text{D}_2\text{O}$ : а) в присутствии  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; б) без  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

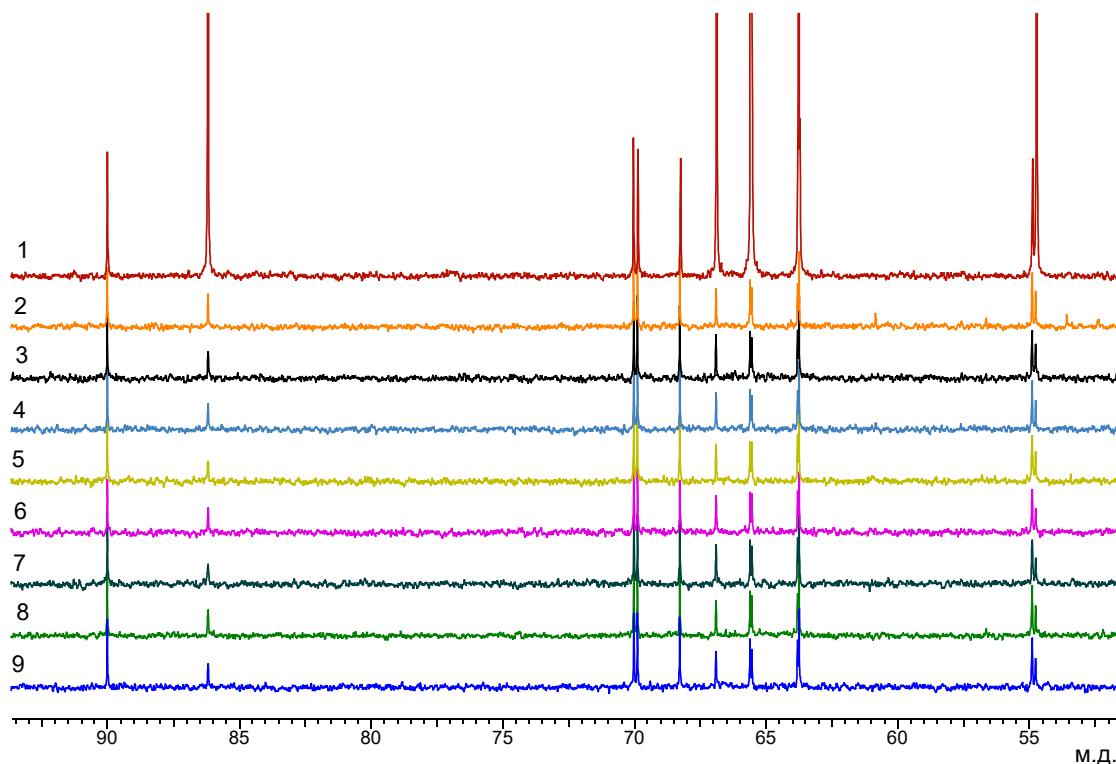


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов кислотно-катализируемого гидролиза ( $120^\circ\text{C}$ ) древесины сосны (9), березы (8), дуба (7), соломы ячменя (6), пшеницы (5), овса (4), стеблей кукурузы (3), сердцевины початков кукурузы (2), а также D-глюкозы (1) в области от 45 м.д. до 95 м.д.

Для вычисления массы образовавшихся продуктов исходили из следующего: интенсивность резонансного сигнала протонов каждого компонента смеси пропорциональна их количеству. Нам известно точное количество метансульфоновой кислоты в образце – это 127 мг (1.32 ммоль) вещества. Данное количество пропорционально интенсивности трехпротонного сигнала метильного радикала, интенсивность которого мы приравниваем к 100. Исходя из этих данных, можно вычислить количества каждого компонента смеси (ммоль) по следующей формуле (1):

$$n(X) = \frac{I(X)}{I(\text{МСК})} \cdot 1.32 = \frac{0.0396 \cdot I(X)}{N(H)}, \quad (1)$$

где  $I(X)$  – интенсивность сигнала определяемого компонента;  $N(H)$  – число протонов в группе, отвечающей за данный сигнал;  $I(\text{МСК})$  – интенсивность сигнала метильного радикала метансульфокислоты; 1.32 – это количество метансульфокислоты (ммоль), взятое для реакции.

Соответственно, по формуле (2) вычисляем массу каждого компонента:

$$m(X) = n(X) \cdot M(X), \quad (2)$$

где  $n(X)$  – количество вещества;  $M(X)$  – молярная масса вещества.

В таблице 2 представлены масса и процентное содержание продуктов конверсии в расчете на 200 мг исходного сырья, вычисленные на основе спектров ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей. Для каждого образца растительной биомассы проводили по три одинаковых эксперимента, на основании ЯМР  $^1\text{H}$  спектров реакционных смесей были рассчитаны массы продуктов. В таблице 2 представлены среднеарифметические значения, полученные из трех измерений. Содержание лигнина в твердом остатке определяли с помощью ИК спектроскопии по методике [14], основанной на использовании градиуровочной функции, отражающей зависимость интенсивности полосы поглощения  $1506\text{ cm}^{-1}$  от содержания лигнина.

Таблица 2. Массы и выход продуктов кислотно-катализируемого гидролиза растительных материалов

Образец	Твердый остаток, мг		Лигнин (в твердом остатке), %	Фурфурол		5-Гидрокси-метил-фурфурол		Муравьиная кислота		Уксусная кислота		Левулиновая кислота		Гликоловая кислота		Углеводы (D-глюкоза)	
	мг	%		мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
Древесина сосны	73.1	36.55	68.3	2.7	1.35	0.4	0.2	23.2	11.6	6.4	3.2	22.8	11.4	4.3	2.15	37.6	18.8
Древесина березы	85.5	42.75	47.1	4.7	2.35	0.1	0.05	13.3	6.65	8.8	4.4	18	9.0	7.1	3.55	31.5	15.75
Древесина дуба	82.3	41.15	56.5	4.1	2.05	0.2	0.1	11.6	5.8	8.9	4.45	14.2	7.1	3.2	1.6	29.6	14.8
Солома ячменя	52.8	26.4	44.1	12.1	6.05	0.4	0.2	10.8	5.4	8.1	4.05	7.2	3.6	7.1	3.55	30.1	15.05
Солома пшеницы	56.1	28.05	42.9	11.9	5.95	0.3	0.15	15.8	7.9	6.9	3.45	9.5	4.75	8.4	4.2	27.9	13.95
Солома овса	59.8	29.9	39.7	16.9	8.45	0.5	0.25	15.4	7.7	6.8	3.4	8.3	4.15	7.7	3.85	25.9	12.95
Стебли кукурузы	55.3	27.65	44.8	15.2	7.6	0.4	0.2	17.4	8.7	8.2	4.1	9.9	4.95	5.2	2.6	31.7	15.85
Сердцевины початков кукурузы	41.6	20.8	43.7	16.3	8.15	0.5	0.25	14.8	7.4	11.9	5.95	10.2	5.1	7.2	3.6	29.8	14.9
Скорлупа грецкого ореха	87.4	43.7	71.5	8.2	4.1	0.5	0.25	15.8	7.9	9	4.5	9.8	4.9	8.4	4.2	29.4	14.7

Как видно из данных таблицы 2, в реакционных смесях остается значительное количество твердого остатка, который примерно на 40–60% состоит из лигнина. Примечательно, что в водной фазе из моносахаридов присутствует только D-глюкоза. Отсутствие пентоз, например, D-ксилозы, D-арabinозы говорит о легкости дегидратации пентоз до фурфурола. Как видно из данных таблицы 2, фурфурол присутствует во всех реакционных смесях, но в различных количествах. Минимальное содержание фурфурола составляет 1.35% (сырье – древесина сосны), а максимальное – 8.45% (сырье – солома овса). Количество образующегося фурфурола хорошо коррелирует с исходным содержанием гемицеллюлозы в растительном сырье [15]. Дегидрация D-глюкозы и других гексоз до 5-гидроксиметилфурфурола 2 происходит в более жестких условиях и сопровождается его последующим превращением в левулиновую и муравьиную кислоты, по этой причине во всех реакционных смесях очень низкое содержание соединения 2 (менее 0.3%). Содержание левулиновой кислоты колеблется от 3.6% (сырье – солома ячменя) до 11.4% (сырье – древесина сосны), а муравьиной кислоты – от 5.4% (сырье – солома ячменя) до 11.6% (сырье – древесина сосны). Из полученных данных можно сделать вывод, что для получения фурфурола лучше использовать солому овса или сердцевины початков кукурузы, а для получения левулиновой кислоты – древесину сосны или березы.

Влияние температуры реакции на состав продуктов было изучено на примере двух образцов растительной биомассы: древесины сосны и соломы овса. Дополнительные эксперименты проводились при температурах 140 °C и 160 °C с использованием той же концентрации кислоты и времени реакции. В таблице 3 приведены результаты данных экспериментов.

При анализе результатов экспериментов по конверсии древесины сосны и овсяной соломы при различных температурах можно заметить, что при повышении температуры реакции от 120 до 140 °C наблюдается увеличение выхода муравьиной, уксусной, левулиновой и гликоловой кислот, при этом уменьшается остаточное содержание углеводов, выход фурфурола также увеличивается. При повышении температура реакции до 160 °C выход кислот незначительно увеличивается, но при этом снижается выход фурфурола. Данный результат можно объяснить протеканием реакций конденсации фурфурола в гуминовые соединения [16].

Таблица 3. Массы и выход продуктов кислотно-катализируемого гидролиза древесины сосны и соломы овса при различных температурах

Темпера- тура ре- акции, $^{\circ}\text{C}$	Твердый остаток, мг		Лигнин (в твер- дом остатке), %	Фурфу- рол		5-Гид- рокси- метил- фурфу- рол	Муравьи- ная кис- лота		Уксусная кислота		Левулино- вая кислота		Гликоле- вая кис- лота		Углеводы (D-глю- коза)		
	мг	%		мг	%		мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	
Древесина сосны																	
120	73.1	36.55	68.3	2.7	1.35	0.4	0.2	23.2	11.6	6.4	3.2	22.8	11.4	4.3	2.15	37.6	18.8
140	60.5	30.25	75.1	5.6	2.8	0.3	0.15	28.4	14.2	7.2	3.6	28.1	14.05	5.9	2.95	30.7	15.35
160	63.3	31.65	77.5	3.5	1.75	0.2	0.1	29.8	14.9	7.3	3.65	28.8	14.4	6.2	3.1	27.1	13.55
Солома овса																	
120	59.8	29.9	39.7	16.9	8.45	0.5	0.25	15.4	7.7	6.8	3.4	8.3	4.15	7.7	3.85	25.9	12.95
140	49.4	24.7	44.1	18.8	9.4	0.2	0.1	17.8	8.9	8	4	9.1	4.55	8.5	4.25	20.5	10.25
160	52.7	26.35	49.1	15.2	7.6	0.1	0.05	22.2	11.1	8.2	4.1	9.4	4.7	8.6	4.3	18.4	9.2

Таким образом, показано, что метод ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии можно с успехом использовать для исследования кислотно-катализируемой конверсии растительных материалов. Методика анализа продуктов кислотно-катализируемой конверсии растительных материалов с использованием метода ЯМР спектроскопии отличается простой и требует минимальной пробоподготовки. При исследовании данных превращений, как и следовало ожидать, обнаружено влияние природы исходной растительной биомассы на состав продуктов конверсии: наибольший выход фурфурола наблюдается при использовании в качестве исходного сырья травянистых растительных материалов (солома овса, сердцевины початков кукурузы, солома ячменя и пшеницы), которые отличаются более высоким содержанием гемицеллюлозы. Максимальный выход левулиновой кислоты обнаружен при использовании древесных материалов (древесина сосновы, березы, дуба), которые характеризуются более высоким содержанием целлюлозы. При проведении реакций при различной температуре обнаружено, что оптимальной для данных условий является температура  $140\ ^{\circ}\text{C}$ , при которой выход фурфурола достигает максимальных значений. Так, при повышении температуры реакции от  $120$  до  $140\ ^{\circ}\text{C}$  выход фурфурола увеличивается примерно на  $40\%$ . При более низкой температуре конверсия углеводов происходит не полностью, а при более высокой температуре ( $160\ ^{\circ}\text{C}$ ) выход фурфурола уменьшается вследствие побочного процесса образования гуминов. Выход же муравьиной, уксусной, левулиновой, гликолевой кислот при повышении температуры реакции от  $120$  до  $140\ ^{\circ}\text{C}$  увеличивается примерно на  $20$ – $30\%$ , а при повышении температуры от  $140$  до  $160\ ^{\circ}\text{C}$  – только на  $4$ – $5\%$ .

#### Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Национального исследовательского Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарёва. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

#### Конфликт интересов

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

#### Открытый доступ

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

#### Список литературы

- Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. Pp. 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- Singh N., Singhania R.R., Nigam P.S., Dong C.-D., Patel A.K., Puri M. Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives // Bioresource Technology. 2022. Vol. 344B. 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.
- Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // Green Chemistry. 2010. Vol. 12. Pp. 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/C004654J>.

4. Khemthong P., Yimsukanan C., Narkkun T., Srifa A., Wittoon T., Pongchaiphol S., Kiatphuengporn S., Faungnawakij K. Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass // Biomass and Bioenergy. 2021. Vol. 148. 106033. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>.
5. Pattnaik F., Tripathi S., Patra B., Nanda S., Kumar V., Dalai A., Naik S. Catalytic conversion of lignocellulosic polysaccharides to commodity biochemicals: a review // Environmental Chemistry Letters. 2021. Vol. 19, no 6. Pp. 4119–4137. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01284-x>.
6. Cousin E., Namhaed K., Pérès Y., Cognet P., Delmas M., Hermansyah H., Gozan M., Alaba P.A., Aroua M.K. Towards efficient and greener processes for furfural production from biomass: A review of the recent trends // Science of The Total Environment. 2022. Vol. 847. 157599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157599>.
7. Murzin D., Holmbom B. Chapter 7. Analytical Approaches in the Catalytic Transformation of Biomass: What Needs to be Analyzed and Why? // Catalysis for the Conversion of Biomass and Its Derivatives. Berlin, 2013. Pp. 183–211. <https://doi.org/10.1201/b18526-5>.
8. Davies S.M., Linforth R.S., Wilkinson S.J., Katherine A.S., David J.C. Rapid analysis of formic acid, acetic acid, and furfural in pretreated wheat straw hydrolysates and ethanol in a bioethanol fermentation using atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry // Biotechnol Biofuels. 2011. Vol. 4. 28. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-28>.
9. Rackemann D.W., Bartley J.P., Doherty W.O.S. Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 52. Pp. 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.026>.
10. Altaner C.M., Saake B. Quantification of the chemical composition of lignocellulosics by solution <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of acid hydrolysates // Cellulose. 2016. Vol. 23. Pp. 1003–1010. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0841-6>.
11. Ефремов А.А., Первышина Г.Г., Кузнецов Б.Н. Получение левулиновой кислоты из древесного сырья в присутствии серной кислоты и ее солей // Химия природных соединений. 1998. №2. С. 226–230.
12. Болтовский В.С. Комплексная гидролитическая переработка пентозансодержащей растительной биомассы с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 5–12. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1402005>.
13. Girisuta B., Dussan K., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 217. Pp. 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>.
14. Kostryukov S.G., Malov N.A., Masterova Yu.Yu., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A., Savrasov K.V., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. On the Possibility of Quantitative Determination of Lignin and Cellulose in Plant Materials Using IR Spectroscopy // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2023. Vol. 49, no. 7. Pp. 1628–1635. <https://doi.org/10.1134/s106816202307083x>.
15. Кострюков С.Г., Матякубов Х.Б., Мастерова Ю.Ю., Козлов А.Ш., Пряничникова М.К., Пыненков А.А., Хлучина Н.А. Определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы в растительных материалах с помощью ИК-Фурье спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78, №6. С. 496–506. <https://doi.org/10.31857/S0044450223040102>. (Kostryukov S.G., Matyakubov H.B., Masterova Yu.Yu., Kozlov A.Sh., Pryanichnikova M.K., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. Determination of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose in Plant Materials by FTIR Spectroscopy // Journal of Analytical Chemistry. 2023. Vol. 78, no. 6. Pp. 718–727. <https://doi.org/10.1134/s1061934823040093>).
16. Liu S., Zhu Y., Liao Y., Wang H., Liu Q., Ma L., Wang C. Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application // Applications in Energy and Combustion Science. 2022. Vol. 10. 100062. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>.

*Поступила в редакцию 3 ноября 2024 г.*

*После переработки 1 апреля 2025 г.*

*Принята к публикации 15 сентября 2025 г.*

Kostryukov S.G.\*<sup>1</sup>, Asfandeev A.Yu., Kalyazin V.A. INVESTIGATION OF ACID-CATALYSED CONVERSION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS BY  $^1\text{H}$  NMR SPECTROSCOPY

National Research Mordovia State University, st. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia,  
kostryukov\_sg@mail.ru

The composition of the products of acid-catalyzed conversion of plant materials was studied using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  was used as an acid catalyst. A procedure was developed for quantitative determination of the content of such compounds as glucose, furfural, 5-hydroxymethylfurfural, formic, acetic, glycolic and levulinic acids in reaction mixtures. This was carried out on the basis of the integrated intensities of the corresponding signals in  $^1\text{H}$  NMR spectra using  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  as an internal standard. Birch, oak and pine wood samples, as well as agricultural waste, were selected as the starting plant materials for the acid-catalyzed conversion. Hydrolysis was carried out in a 3.5% solution of methanesulfonic acid in  $\text{D}_2\text{O}$  at temperatures from 120 to 160 °C in sealed glass ampoules. The use of  $\text{D}_2\text{O}$  allowed NMR studies of the reaction products to be carried out without additional sample preparation. The results obtained on the basis of  $^1\text{H}$  NMR spectra showed that the ratio of hydrolysis products depends on the ratio of cellulose and hemicellulose in the feedstock. When carrying out the acid-catalyzed conversion process at different temperatures (120, 140 and 160 °C), the effect of temperature on the composition and yield of the reaction products was studied. It was revealed that with increasing temperature the amount of monosaccharides decreases, while the yield of formic and acetic acids increases. The maximum yield of levulinic acid and furfural is observed at a temperature of 140 °C. These data emphasize the effect of temperature conditions on the efficiency of the process for optimizing the production of the desired products, which may be of great importance for further research in the field of conversion of plant materials into useful chemicals.

**Keywords:** NMR  $^1\text{H}$  spectroscopy, integral intensity, plant materials, lignin, cellulose, hemicellulose, glucose, furfural, 5-hydroxymethylfurfural.

**For citing:** Kostryukov S.G., Asfandeev A.Yu., Kalyazin V.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 110–120. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416093>.

## References

1. Corma A., Iborra S., Velty A. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
2. Singh N., Singhania R.R., Nigam P.S., Dong C.-D., Patel A.K., Puri M. *Bioresource Technology*, 2022, vol. 344B, 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.
3. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. *Green Chemistry*, 2010, vol. 12, pp. 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/C004654J>.
4. Khemthong P., Yimsukanan C., Narkkun T., Srifa A., Wittoon T., Pongchaiphol S., Kiatphuengporn S., Faungnawakij K. *Biomass and Bioenergy*, 2021, vol. 148, 106033. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>.
5. Pattnaik F., Tripathi S., Patra B., Nanda S., Kumar V., Dalai A., Naik S. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, vol. 19, no 6, pp. 4119–4137. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01284-x>.
6. Cousin E., Namhaed K., Pérès Y., Cognet P., Delmas M., Hermansyah H., Gozan M., Alaba P.A., Aroua M.K. *Science of The Total Environment*, 2022, vol. 847, 157599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157599>.
7. Murzin D., Holmbom B. *Catalysis for the Conversion of Biomass and Its Derivatives*. Berlin, 2013, pp. 183–211. <https://doi.org/10.1201/b18526-5>.
8. Davies S.M., Linforth R.S., Wilkinson S.J., Katherine A.S., David J.C. *Biotechnol Biofuels*, 2011, vol. 4, 28. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-28>.
9. Rackemann D.W., Bartley J.P., Doherty W.O.S. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 52, pp. 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.026>.
10. Altaner C.M., Saake B. *Cellulose*, 2016, vol. 23, pp. 1003–1010. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0841-6>.
11. Efremov A.A., Pervyshina G.G., Kuznetsov B.N. *Khimiya prirodnnykh soyedineniy*, 1998, no. 2, pp. 226–230. (in Russ.).
12. Boltovskiy V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 5–12. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1402005>. (in Russ.).
13. Girisuta B., Dussan K., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 217, pp. 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>.
14. Kostryukov S.G., Malov N.A., Masterova Yu.Yu., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A., Savrasov K.V., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2023, vol. 49, no. 7, pp. 1628–1635. <https://doi.org/10.1134/s106816202307083x>.
15. Kostryukov S.G., Mat'yakubov Kh.B., Masterova Yu.Yu., Kozlov A.Sh., Pryanichnikova M.K., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2023, vol. 78, no. 6, pp. 496–506. <https://doi.org/10.31857/S0044450223040102>. (in Russ.); (Kostryukov S.G., Matyakubov H.B., Masterova Yu.Yu., Kozlov A.Sh., Pryanichnikova M.K., Pynenkov A.A., Khluchina N.A. *Journal of Analytical Chemistry*. 2023, vol. 78, no. 6, pp. 718–727. <https://doi.org/10.1134/s1061934823040093>).
16. Liu S., Zhu Y., Liao Y., Wang H., Liu Q., Ma L., Wang C. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2022, vol. 10, 100062. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>.

Received November 3, 2024

Revised April 1, 2025

Accepted September 15, 2025

\* Corresponding author.

**Сведения об авторах**

*Кострюков Сергей Геннадьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, kostryukov\_sg@mail.ru*

*Асфандеев Андрей Юрьевич – аспирант, asfandeev.a.yu@gmail.com*

*Калязин Валентин Александрович – старший преподаватель кафедры фундаментальной химии и химической технологии, valentin1k@rambler.ru*

**Information about authors**

*Kostryukov Sergey Gennadievich – Candidate of Sciences in Chemistry, Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, kostryukov\_sg@mail.ru*

*Asfandeev Andrey Yuryevich – Postgraduate Student, asfandeev.a.yu@gmail.com*

*Kalyazin Valentin Alexandrovich – Senior Lecturer of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, valentin1k@rambler.ru*