

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Orgaanilise keemia õppetool

Lauri Kurvits

**Hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimine protoonsete ioonsete vedelike keskkonnas**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Henry Vider, MSc

Siim Salmar, PhD

Tartu 2024

# Infoleht

## Hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimine protoonsete ioonsete vedelike keskkonnas

Fossiilsete energiaressursside ülekasutamine ja sellest tulenevad keskkonnaprobleemid on ajendanud taastuvate alternatiivsete lähteainete väljatöötamist. Üheks selliseks alternatiiviks on lignotselluloosne biomass, mida saab kasutada erinevate biomaterjalide ja kemikaalide tootmiseks. Lignotselluloosse biomassi fraktsioneerimise seisukohalt on ligniini väärindamine oluline. Käesoleva töö eesmärk on leida ligniinile väärindamise võimalusi, kasutades keskkonnasõbralikke ja taaskasutatavaid ioonseid vedelikke. Valitud ioonsete vedelike keskkonnas funktsionaliseeriti HL-i saamaks kõrgväärtuslike materjale.

Märksõnad: hüdrolüüsi ligniin, atsetüülimine, pürrolidiinatsetaat, 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaat

CERCS: P390 – Orgaaniline keemia

## Functionalization of hydrolysis lignin in protic ionic liquids

The overuse of fossil energy resources and the resulting environmental problems have prompted the development of renewable alternative sources of chemicals to replace dwindling fossil resources. One such alternative is lignocellulosic biomass, which can be used to produce various biomaterials and chemicals. Lignin valorization is important for efficiently utilizing the fractionation products of lignocellulosic biomass. The aim of the present work is to find ways of lignin valorization using environmentally friendly and reusable ionic liquids. Selected ionic liquid media were used to functionalize HL to obtain high-value materials.

Keywords: hydrolysis lignin, acetylation, pyrrolidinium acetate, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate

CERCS: P390 – Organic chemistry

# Sisukord

Infoleht .....	2
Kasutatud lühendid.....	5
SISSEJUHATUS.....	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
1.1. Lignotselluloosne biomass .....	7
1.2. Tehnilised ligniinid.....	8
1.3. Ioonset vedelikud.....	9
1.4. Ligniini funktsionaliseerimine.....	11
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	13
2.1. Reagensid, aparatuur ja töövahendid .....	13
2.2. Ioonsete vedelike valmistamine.....	14
2.2.1. Pürrolidiiniumatsetaadi valmistamine.....	14
2.2.2. 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaadi valmistamine .....	14
2.3. Hüdrolüüsi ligniini fraktsioneerimine THF-s.....	15
2.4. Ligniini atsetüülimine.....	15
2.5. Modifitseeritud hüdrolüüsi ligniini karakteriseerimine.....	16
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	17
3.1. Ioonsete vedelike süntees ja karakteriseerimine.....	17
3.2. Hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimine ioonsetes vedelikes .....	17
3.2.1. Hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine pürrolidiiniumatsetaadiga.....	18
3.2.2. Hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine 1-etüül-3-metüülimidasoolium-atsetaadiga.....	18
3.3. THF-s fraktsioneeritud hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine ioonsetes vedelikes .....	19
3.4. DMSO mõju atsetüülimisele 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaadiga .....	20
3.5. Atsetüülitud ligniinide <sup>31</sup> P-TMR analüüs.....	22
3.6. Atsetüülitud ligniinide saagikuse määramise probleemid ja hinnang .....	24

KOKKUVÕTE.....	25
SUMMARY .....	26
Kasutatud kirjandus.....	27
Lisad .....	31

## Kasutatud lühendid

[Amim][Cl] – 1-allüül-3-metüülimidasooliumkloriid

ATR – nõrgendatud täielik sisepeegeldus

[Bmim][HSO<sub>4</sub>] – 1-butüül-3-metüülimidasooliumvesiniksulfaat

DMSO – dimetüülsulfoksiid

DV – deformatsioonvõnkumised

[Emim][Ac] – 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaat

HL – hüdrolüüsi ligniin

frHL – solvendis fraktsioneeritud hüdrolüüsi ligniin

IL – ioonne vedelik

IPAc – isopropenüülatsetaat

IP – infrapunaspetskoopia

KL – Kraft ligniin

PIL – protoonne ioonne vedelik

[Pyr][Ac] – pürrolidiiniumatsetaat

NHND – N-hüdroksü-5-norborneen-2,3-dikarboksümiid

THF – tetrahüdrofuraan

TMDP – 2-kloro-4,4,5,5-tetrametüül-1,3,2-dioksafosfolaan

TMR – tuumamagnetresonants-spektskoopia

VV – valentsvõnkumised

## SISSEJUHATUS

Lignotsellulooset biomassi on peetud heaks taastuvaks ressursiks biotoodete ja bioenergia tootmiseks erinevate rafineerimistehnoloogiate abil. Tselluloosi ja hemitselluloosi väärimiseks on tehtud palju pingutusi, nt kiudmaterjalide või biokütuste (etanool, butanool) saamiseks. Siiani on aga ligniini peamiselt odava energia tootmiseks põletatud. Ligniini on viimasel ajal hakanud üha enam tähelepanu pälvida ainsa taastuva aromaatsete ühendite allikana, mida saab väärimada hinnalisteks toodeteks. Ligniini väärimine kõrgväärtuslikes rakendustes kasutamiseks töötab suurendada biorafineerimistehaste üldist jätkusuutlikust ning samuti soodustada ringbiomajanduse arengut puidutööstuse sektoris.

Puidu töötlemisjääke on võimalik kaasaegsete tehnoloogiate abil fraktsioneerida 100%-liselt erinevateks produktideks. Kasutades nt auruplahavatust ja happelist töötlust, saab biomassist eraldada hemitselluloosi ja tselluloosi. Ensümaatilisel hüdrolyüüsil lõhustatakse need monosuhkruteks, mis on vees lahustuvad ja produktiks jääb vees mittelahustuv tahke hüdrolyüüsi ligniin (HL). HL on oma struktuuri poolest kõige lähedasem looduslikule ligniinile, väga heterogeense struktuuriga ning laia molekulmassi jaotusega, mistõttu on HL-l kehv lahustuvus vees ja orgaanilistes solventides.

HL-i edasiseks keemiliseks või bioloogiliseks väärimiseks oleks kasulik see lahustada. Selleks on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid, millest üks uuemaid on ioonsete vedelike (IL) kasutamine ligniini lahustamisel. IL-de taaskasutatavuse ja madala aururõhu tõttu on neid varasemalt rakendatud keskkonnasõbralike solventidena tselluloosi ja hemitselluloosi lahustamisel ja töötlemisel. Hiljuti ilmunud töödes on leitud, et protoonsed ioonsed vedelikud annavad häid tulemusi ligniini eelilahustamisel biomassist. Ligniini viimine lahusesse suurendaks erinevate läbi viidavate reaktsioonide arvu märgatavalt, mis teeks teatud materjalide, näiteks ligniinipõhiste bioliimide või termoplastide valmistamise odavamaks ja lihtsamaks. IL-de väärtust tõstab asjaolu, et pärast uuritava aine lahustamist, modifitseerimist ja välja sadestamist on protoonseid ioonvedelikke võimalik destilleerida ning uuesti kasutada.

Käesoleva töö eesmärgiks on leida HL-i väärimiseks alternatiivseid võimalusi, kasutades protoonsete IL-de abi. Selleks teostati HL-i ja HL-st THF-ga lahustatud fraktsiooni lahustamine ja atsetüülimine ioonsetes vedelikes: pürrolidiiniumatsetaat ja 1-etiül-3-metüülimidiasooliumatsetaat.

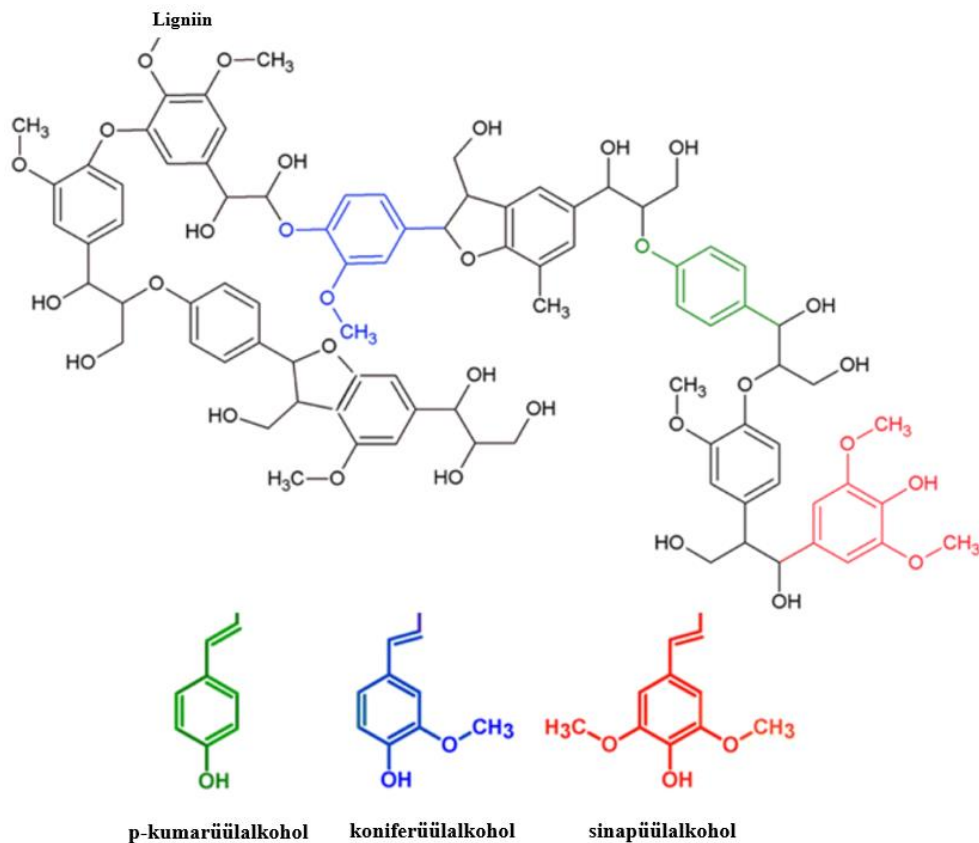
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Lignotselluloosne biomass

Fossiilsete kütuste liigne kasutamine energiaks ja lähteainete tootmiseks materjalitööstuses on keskkonna ökoloogilise koormuse oluliseks teguriks [1, 2]. Taastumatu fossiilse ressursi kasutamise negatiivne mõju keskkonnale on omakorda ajendanud otsima alternatiive taastuvkemikaalide ja -materjalide tootmiseks [3]. Edu võtmeks võib olla biomassi täieulatuslik rakendamine keemia- ja materjalitööstuses [4].

Lignotselluloosne biomass koosneb tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist ning pärineb igasugusest taimsest massist, kaasaarvatud puidust. Lignotselluloosse biomassi töötlemisel tekib biorafineerimistehastes hinnanguliselt 70 miljonit tonni ligniini jääke aastas. Tekkinud jäägist enamiku moodustab Kraft ligniin (KL), mis on väikese molekulmassi ja suure saastatuse tõttu madala väärtusega. Seetõttu see põletatakse, et toota biorafineerimistehase töös hoidmiseks elektrienergiat [5]. Põletamise asemel saaks väärtuslikku ligniini lõhustada väiksemateks aromaatseteks monomeerideks ning toota nendest vanilliini, tolueni, benseeni või ksüleeni [6]. Veelgi jätkusuutlikum oleks ligniini kasutamine makromolekulidena erinevate materjalide, näiteks polüuretaanide või epoksüvaikude valmistamisel [7, 8].

Ligniin on keeruka struktuuriga biopolümeer, mis koosneb fenüülpropaani monomeeridest, mis on omavahel seotud süsinik-süsinik või süsinik-hapnik sidemetega [9]. Ligniini monomeerideks on p-kumarüül-, sinapüül- ja koniferüülalkoholid, millel on lisaks alküülahelasse seotud hüdroksüülrühmadele ka aromaatsete tuumadega seotud hüdroksüülrühmad (*Joonis 1*). Monomeerid on omavahel ühendatud eetersidemete  $\beta$ -O-4', 4-O-5,  $\alpha$ -O-4 ja süsiniksidemete 5-5,  $\beta$ -5 ja  $\beta$ - $\beta$  kaudu. Ligniini monomeeridel on sõltuvalt tema päritolust erinev osakaal: näiteks lehtpuudes sisalduvas ligniinis on enamasti koniferüülalkoholi monomeerid (95%), okaspuudes leidub nii koniferüül- (25...50%) kui ka sinapüülalkoholide (45...75%) monomeere [5]. Suur keskmine molekulmass (üle 5000 g/mol), tihedalt seotud monomeerid ja aromaatsed tuumad teevad ligniinist keemiliselt stabiilse ühendi, mistõttu on seda tavapärase lahustitega keeruline töödelda [10]. Samas on ligniin huvipakkuv just oma keemilise struktuuri ning funktsionaalrühmade tõttu ja ligniini täielikul rakendamisel võiksid avaneda uued suunad erinevate uute materjalide loomisel, sh modifitseeritud biopolümeerid, prekursorid ravimitööstuses ja potentsiaalsed uued biokütused [6].



*Joonis 1.* Ligniini ja selle monomeeride struktuurvalemid [11].

## 1.2. Tehnilised ligniinid

Ligniini eraldatakse biomassist selle fraktsioneerimise ehk põhikomponentideks jaotamise teel. Üks vanimaid ja enamlevinud biomassi fraktsioneerimise meetodeid on Krafti protsess, mida kasutatakse paberitööstuses puidust tselluloosi kättesaamiseks. Krafti protsessis lisatakse biomassile NaOH ja Na<sub>2</sub>S ning temperatuur tõstetakse 150 °C-ni. Kõrge temperatuuri ja tugeva aluse toimel lõhustatakse ligniini β-O-4 eetersidemed [12]. Teine levinud viis biomassi töötlemiseks on kasutades vääveldioksiidi vesilahust koos naatrium-, magneesium ja kaltsiumsulfititega. Pärast kemikaalide lisamist biomassile kuumutatakse segu reaktoris kuni 180°C-ni ning hoitakse sel temperatuuril 1-5 h. Töötlemise tulemusel lõhustatakse ligniini eetersidemed ning ligniinile liituvad sulforühmad. Paberitööstuses väärtuslik tselluloos eraldatakse lignosulfonaatidest vee abil. Mõlema töötlemise tulemusena tekib palju jääkligniini, mida on raske edasi töödelda vähese lahustuvuse, rohke väävlisisalduse ja suure keemilise stabiilsuse tõttu [13].

Lisaks eespool mainitud protsessidele on välja arendatud veel mitmeid biomassi töötlemise viise: ligniini ja hemitselluloosi lahustamine happe või alusega, rakukesta lõhkumine

kõrgel rõhul veeauruga ehk auruplahvatuse meetodil (ingl *steam explosion*), ligniini ja hemitselluloosi lahustamine orgaaniliste lahustitega kõrgel temperatuuril ja rõhul (ingl *organosolv* meetod) ning üks uuemaid meetodeid - biomassi fraktsioneerimine ioonsetes vedelikes [14].

Töös kasutatud HL on saadud puidu biomassi töötlemisel auruplahvatuse meetodiga, mis põhineb rõhu kiirest alandamisest tingitud veeauru paisumisel. Vee molekulid difundeeruvad kõrgel temperatuuril ja rõhul biomassi pooridesse. Mõne kuni paarikümne minuti möödumisel avatakse reaktori kraan ning biomass väljutatakse reaktorist kitsa avause kaudu. Suure rõhkude erinevuse tõttu paisub veeaur väga kiiresti ja lõhub biomassi struktuuri. Ensüümide abil hüdrolyüsitakse tselluloos ja hemitselluloos suhkruteks, mis seejärel pestakse veega välja ning alles jääb hüdrolyüsi ligniin ning vähene hulk muid lisandeid nagu jääksüivesikud tselluloosist ja hemitselluloosist ning tsellulaaside valgujäägid [14, 15]. HL eripäraks on tema struktuuri sarnasus looduslikule ligniinile, väike väävlühendite sisaldus ning keskmine kuni kõrge puhtusaste võrreldes teiste tehniliste ligniinidega [16].

### **1.3. Ioonised vedelikud**

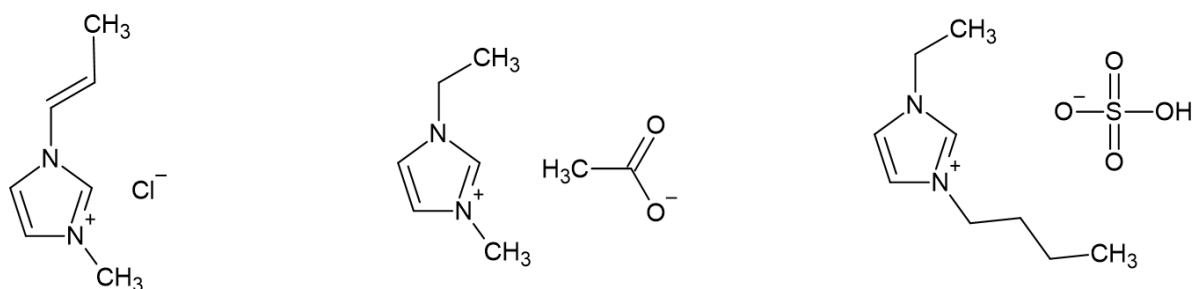
Ioonised vedelikud (ingl *ionic liquids*) on defineeritud kui soolad, mis koosnevad täielikult ioonidest ning mille sulamistemperatuur on väiksem kui 100 °C [17]. IL-e peetakse potentsiaalselt rohelisteks lahustiteks, kuna neil on madal aururõhk ning seetõttu ei lendu nad nii kergelt, kui muidu laiemalt kasutatud orgaanilised lahustid. Lisaks on paljud IL-d suhteliselt kergesti vaakumdestillatsiooni abil taaskasutatavad. IL-de omadused nagu tihedus, viskoossus, sulamistemperatuur ning termiline stabiilsus sõltuvad neis sisalduvatest katioonidest ja anioonidest, mistõttu eri ioone kombineerides on võimalik disainida kindla otstarbega IL [17]. IL-des enim levinud katioonid on tetraalküülammoonium, pürrolidiinium, püridiinium ja imidasoolium, anioonidest aga atsetaat, nitraat, vesiniksulfaat ning erinevad halogeniidioonid [18].

IL-d jaotatakse nende valmistamise järgi protoonseteks ioonseteks vedelikeks (PIL) ja aprotoonseteks ioonseteks vedelikeks. PIL-d tekivad happe vesinikiooni ülekandmisel Brønsted'i alusele. PIL lahuses tekib happe ja aluse vahel tasakaal, mis sõltub nende tugevusest [17]. PIL kasutatakse lisaks lahustitele ka katalüsaatoritena [17, 19] ning kromatograafias statsionaarse faasina või mobiilse faasi lisandina [20].

On leitud, et IL-d on üks vähestest solventidest, mis võimaldavad lahustada tavalistes solventides lahustumatuid biopolümeere [18]. Tselluloosi ja hemitselluloosi lahustamiseks

kasutatakse imidasooli-, püridiini-, ammooniumi- ja morfoliiniumi-põhiseid IL-e [21]. IL-e saab kasutada otse kogu lignotselluloosse biomassi lahustamisel või lignotselluloosse biomassi fraktsioneerimisel tema koostisosadeks. Oluline on märkida, et IL-d ei lahusta spetsiifiliselt ainult ühte biomassi koostisosa, vaid omavad lahustamisel osalist selektiivsust [22]. Näiteks [Bmim][Cl] lahustab biomassist eelkõige hemitselluloosi, väiksema koguse tselluloosi ning vähesel määral ligniini [23].

Kirjanduses on ligniini lahustamisel kasutatud enamasti imidasooli põhiseid IL-e, näiteks 1-allüül-3-metüülimidasooliumkloriidi ([Amim][Cl]) [24, 25], 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaati ([Emim][Ac]) [26, 27], 1-etüül-3-butüülimidasooliumatsetaati ([Bmim][Cl]) [28], 1-etüül-3-butüülimidasoolium-vesiniksulfaati ([Bmim][HSO<sub>4</sub>]) [29] ning 1-etüül-3-butüülimidasooliummetüülsulfaati ([Bmim][MeSO<sub>4</sub>]) [30] (*Joonis 2*).

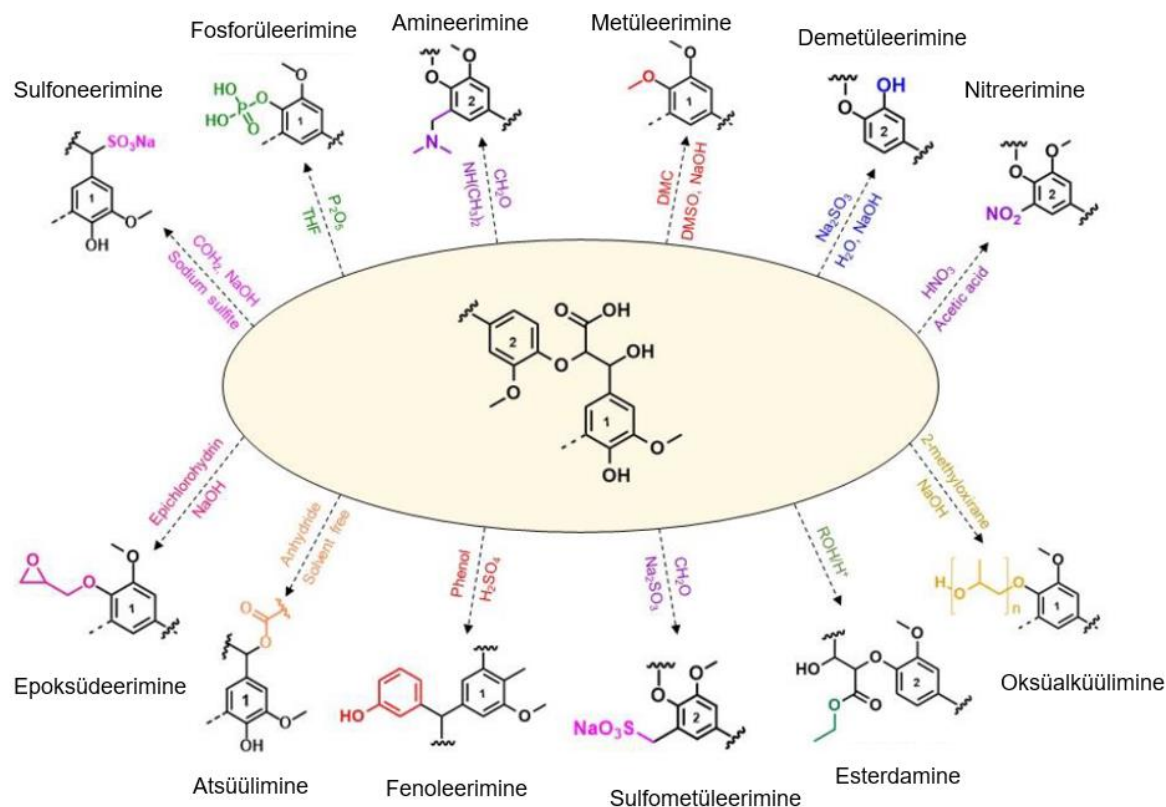


**Joonis 2.** Mõningate ligniini lahustamiseks kasutatavate ionsete vedelike struktuurvalemid (vasakult paremale): 1-allüül-3-metüülimidasooliumatsetaat [Amim][Cl], 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaat [Emim][Ac], 1-etüül-3-butüülimidasoolium-vesiniksulfaat [Bmim][HSO<sub>4</sub>].

Ionsete vedelike üheks paljulubavaks rakenduseks on ka kasutada neid reaktsioonikeskkonnana biomassi komponentide, sh tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini, derivatiseerimises. Näiteks on [Emim][Ac]-s esterdatud suhkruroo biomassist valmistatud tselluloos-hemitselluloos polümeeri segu, millel täheldati termoplastseid omadusi [31]. Sarnaselt on IL-e abil valmistatud kõrge puhtusega atsetüülitud tselluloosi, millel on põnevaid rakendusi vedelkristallides, optiliste kilede ja teiste fiibrите koostises [32, 33]. Superaluse IL-e on kasutatud tselluloosi esterdamisel tselluloospalmitaadiks, millest saaks valmistada termoplastseid materjale [34, 35].

## 1.4. Ligniini funktsionaliseerimine

Ligniini funktsionaliseerimine seisneb tema keemilises muundamises, mille tulemusena tekkinud modifitseeritud ligniini saab lihtsamalt edasi töödelda või materjalina efektiivsemalt ära kasutada. *Joonisel 3* on toodud peamised ligniini funktsionaliseerimise võimalused. Näiteks ligniini esterdamine alküülalohelaga parandab selle termoplastseid omadusi ilma mehaanilisi omadusi muutmata ning saadud materjali saab edasi kasutada polümeeride valmistamisel [26]. Lisaks suurendab ligniini atsetüülimine tema lahustuvust orgaanilistes solventides [36]. Nitreeritud ligniini on võimalik kombineerida polüuretaaniga, et valmistada mehhaaniliselt ja termiliselt vastupidavat materjali. Ligniini fosforüleerimine võib suurendada selle termilist vastupidavust ning seeläbi tulekindlust [37]. Metüleeritud ligniinis on -OH rühmad vesinikud asendunud metüülrühmadega, mis suurendavad ligniini lahustuvust orgaanilistes solventides, mis omakorda lihtsustab ligniini kasutamist nt polüestrites või polüetüleenis [37].



*Joonis 3.* Ligniini keemilise modifitseerimise võimalused [37].

Ligniini funktsionaliseerimist on läbi viidud ka ionsete vedelike keskkonnas, kus teatud IL-d omavad lisaks ligniini lahustavale toimele ka reaktsiooni katalüüsivat toimet. Wang *et al.* tööühm uuris suhkruroost ekstraheeritud ligniini esterdamist maleiinhüdriidiga

[Amim][Cl]-s ning leidis, et ca 14% ligniini hüdroksüülrühmadest proovis asendus maleaatestriga [24]. Näiteks on ka eukalüpti biomassist ekstraheeritud erinevate IL-ga ligniin ning seejärel kasutatud samu IL-e reaktsioonikeskkonnana ligniini epoksüdeerimisel [38]. Kuigi biomass on ionsete vedelike kaasabil funktsionaliseeritud palju, siis tehniliste ligniinide derivatiseerimist kasutades IL-e lahustina või katalüsaatorina on kirjanduses uuritud vähe [29]. Eraldi saab välja tuua antud töös kasutatud põhiartikli, milles Suzuki *et al.* tööühm töötas välja meetodi KL-i selektiivseks atsüülimiseks, kasutades EmimOAc nii solvendi kui katalüsaatorina [27].

Käesolev töö on osa ResTA22 projektist, mille eesmärk oli leida jätkusuutlikke tehnoloogiaid puidust toodetud HL maksimaalseks väärindamiseks. Koostööpartneri Prof. T. Kikas laboris on edukalt kasutatud IL-e puidu biomassi komponentide lahustamiseks. Üks ligniini selektiivsemalt saarepuidust lahustav IL on [Pyr][Ac] [39]. Käesolevas töös kasutati just [Pyr][Ac] eeldusel, et HL-i lahustuvus võiks samuti olla soodustatud. Teiseks IL-ks valiti [Emim][Ac]-i, mida kasutas Suzuki *et al.* tööühm KL-i atsüülimisel reaktsioonikeskkonnana, mistõttu tekkis huvi kas see IL töötab ka HL-ga [27]. Kuigi pürrolidiinium on alküülimidasooliumist nõrgem alus, andis potentsiaalne hea ligniini lahustuvus eelduse uurimaks, kas ta PIL alusena võib käituda ka katalüsaatorina ligniini atsüülimisel.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1. Reagensid, aparatuur ja töövahendid

*Tabel 2.* Töös kasutatud reagensid ja lahustid.

Aine nimetus	Tootja	Tootja märgitud puhtus
Atsetoon	Honeywell	reagensi puhtus
Bromoetaan	Sigma-Aldrich	sünteesiks
DMSO	Honeywell	HPLC >99,7%
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Thermo Fisher	analüütiline puhtus
Etaanhape	Honeywell	99,8%
Etüülatsetaat	Fisher Scientific	analüütilise reagensi puhtus, >99,8%
Glütserool	Reahim	tehniline
Heksaan	Sigma-Aldrich	reagensi puhtus
Kloroform- <i>d</i>	Deutero	99,8 %
1-metüülimidasool	Sigma-Aldrich	sünteesiks
Isopropenüülatsetaat	Sigma-Aldrich	99%
Metaanhape	Reahim	99%
NHND	Alfa Aesar	97%
Plii(II)atsetaat trihüdraat	Reahim	tehniline
Püridiin	Acros Organics	99,5 %
Pürrolidiin	Ferak	99,5%
THF	Honeywell	99%
TMDP	Sigma-Aldrich	analüütiline puhtus

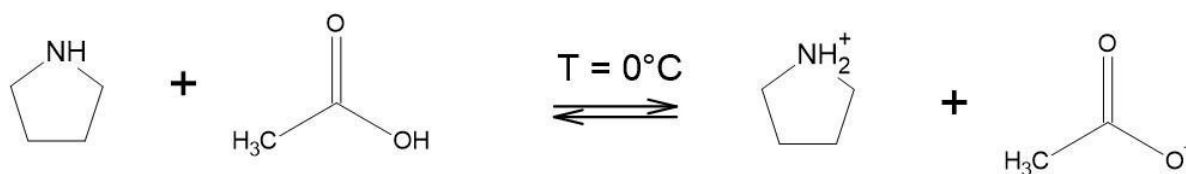
Kasepuidu hüdroliüsil saadud ligniin pärineb koostööpartnerilt Fibenol OÜ. Tootjapoolne info HL koostise kohta: ligniin 86.3% ( $\pm 1.75\%$ ), 1.15% tuhk (0.5% tuhast on vees lahustuv), 4.7% glükoos (selles sisaldub nii vaba glükoos kui ka tselluloos), 2.1% ksüloos, 1.4% mannoos, 1.3% galaktoos, 0.6% arabiinoo. Töögrupis on määratud ka HL-i OH-rühmade sisaldus  $^{31}\text{P}$ -TMR meetodil: 2.75 mmol/g [40].

IP analüüsid viidi läbi FT-IR spektrofotomeetriga Perkin-Elmer Spectrum BX kasutades programmi Spectrum v5.3.1. Kaalumised tehti kaaluga Radwag WAS 220/C/2 ( $d = 0,1$  mg). Tsentrifuugimiseks kasutati seadet Eppendorf Centrifuge 5804. Ligniini kuivatati vaakumahjus Memmert VO49cool. Kuivatamisel kasutati rotaatoraurustit IKA RV 10 Basic.  $^1\text{H}$  ja  $^{31}\text{P}$ -TMR mõõtmised tehti TMR-spektromeetriga Bruker-Avance III 700 MHz, kasutades *Meng et al.* protokollis kirjeldatud parameetreid [41]. Murdumisnäitajad mõõdeti Abbe refraktomeetriga IRF-454B. TMR spektreid mõõtsid ja interpreteerisid Henry Vider ja Lauri Toom.

## 2.2. Ioonsete vedelike valmistamine

### 2.2.1. Pürrolidiiniumatsetaadi valmistamine

Kahe kaelaga ümarkolbi kaaluti 34,1 g (0,48 mol) pürrolidiini, millele tilgutati tilklehtrist 29,6 g (0,49 mol) 99,8% äädikhapet. Reagentide lendumise vältimiseks asetati ümarkolvile ka jahuti. Kuna toimuv reaktsioon on eksotermiline, siis hoiti ümarkolbi jäävannis. Peale kogu äädikhappe lisamist segati reaktsioonisegu 6 h. Seejärel ühendati kolvile vahetükk vaakumi tekitamiseks ning saadud IL-i kuivatati 48 h toatemperatuuril ja rõhul 12 mbar.

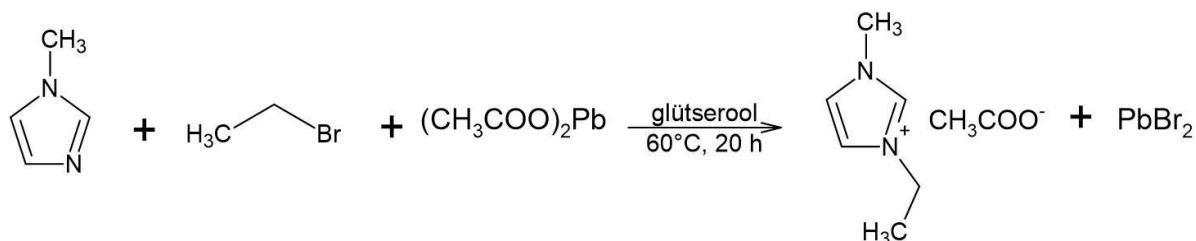


**Joonis 4.** Pürrolidiiniumatsetaadi saamine prootoni ülekandmisel etaanhappelt pürrolidiinile [12].

### 2.2.2. 1-etiül-3-metüülimidasooliumatsetaadi valmistamine

Ümarkolbi lisati 40 g kuiva glütserooli ning 48,8 g (0,15 mol) plii(II)atsetaat trihüdraati ( $\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Kolb asetati magnetsegurile kuniks plii(II)atsetaat oli glütseroolis lahustunud. Segule lisati 24,6 g (0,30 mol) 1-metüülimidasooli ja 58,9 g (0,54 mol) bromoetaani, varustati püstjahutiga ning segu kuumutati  $60^\circ\text{C}$  õlivannis 20 h. Reaktsioonija möödumisel jahutati segu jäävannis. Reageerimata jäänud plii(II)atsetaat koos jahutamisel

tekkinud valge  $\text{PbBr}_2$  sademega eraldati vaakumfiltreerimise abil. Filtraati pesti jaotuslehttris 30 ml etüülatsetaadiga 10 korda. Pärast pesu eemaldati produktist etüülatsetaat rotaatoraurusti abil.



**Joonis 5.** 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaadi saamise reaktsioonivõrrand [42].

### 2.3. Hüdrolüüsi ligniini fraktsioneerimine THF-s

HL-i kuivatati 24 tundi vaakumahjus rõhul 100 mbar ja temperatuuril  $90^\circ\text{C}$ . Seejärel kaaluti korgiga suletavasse klaaspurki 3 g kuiva HL-i ja 27 g THF-i ning segati 24 h. Mittelahustunud HL-i fraktsiooni eraldamiseks jaotati lahus tsentrifuugituubidesse ning tsentrifuugiti 10 min pöretel 10 000 pöret  $\text{min}^{-1}$ . Pärast tsentrifuugimist kanti THF-is lahustunud HL-i fraktsioon üle ümarkolbi. Lahusti eemaldati ümarkolvist rotaatoraurusti abil.  $^{31}\text{P}$ -TMR meetodiga määrati THF frHL OH-rühmade kontsentratsiooniks 4,2 mmol/g. Lahustunud fraktsioonile määratud massi-keskne molekulmass ( $M_w$ ) on 2600 Da.

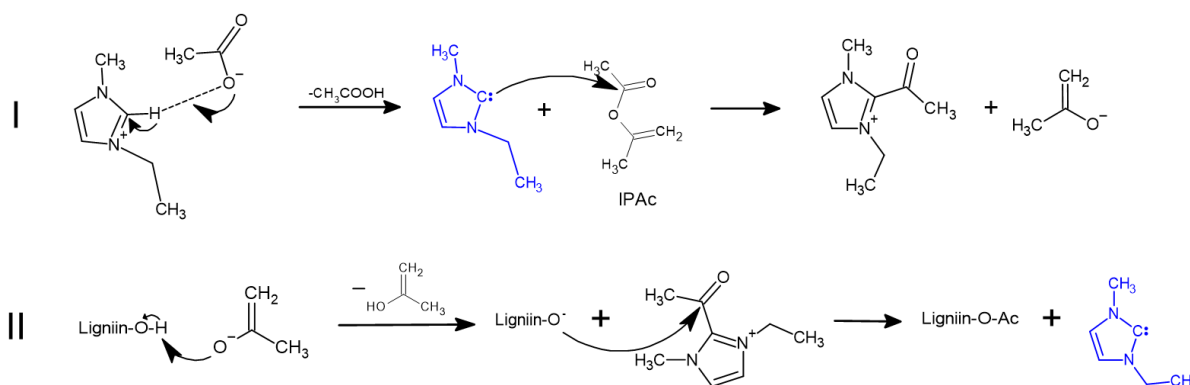
### 2.4. Ligniini atsetüülimine

Katsed tehti kirjanduses avaldatud KL atsetüülimise eeskirja alusel [27]. Tehnilistel põhjustel kasutati lahusest välja sadestatud ligniini kokku kogumiseks vaakumfiltreerimise asemel tsentrifuugimist.

Ümarkolbi valmistati 5 m% HL-IL segu (0,2 g HL), mis jäeti lahustuma ja kuivama 20 tunniks (rõhul 12 mbar, temperatuuril  $60^\circ\text{C}$ ). HL-IL segule lisati 5,5 g (5,0 ml) DMSO-d ning see jäeti inertses keskkonnas ( $\text{N}_2$  all) segunema 2 h temperatuuril  $110^\circ\text{C}$ . Järgmisena jahutati kolb temperatuurini  $80\text{...}85^\circ\text{C}$ , seejärel lisati liias 4,5 g isopropenüülatsetaati (IPAc), mis vastab HL-i või THF frHL OH-rühmade sisalduse 50-kordsele ekvivalendile. Atsetüülimisreaktsioon käis 2 h või 24 h. Seejärel jahutati kolb jäävannis ning kolvi sisu koguti tsentrifuugituubi. Tuubi tsentrifuugimisel 3 min pöretel 12000 pöret  $\text{min}^{-1}$  settisid mittelahustunud ligniini osakesed põhja ning HL-i lahus dekanteeriti teise tsentrifuugituubi. HL-i välja sadestamiseks lisati lahusele vett, lahus homogeniseeriti tuubis ja tsentrifuugiti ja vesi koos selles lahustunud IL-ga dekanteeriti jääkide nõusse. Kirjeldatud HL pesemise

protsessi korrati veel 2 korda. Sadestatud modifitseeritud HL proov kuivatati 48 h vaakumis (rõhul 10 mbar) toatemperatuuril ja 48 h vaakumahjus rõhul 25 mbar, temperatuuril 60°C. Kuivanud proovile tehti IP-analüüs KBr tableti meetodil.

Kirjeldatud eeskirja tehti läbi kahe lähteainega: HL ja THF-s frHL ning kolme solventseguga: puhas [Emim][Ac], [Emim][Ac] koos DMSO-ga ja [Pyr][Ac] koos DMSO-ga. Igas seerias tehti kokku 2 katset.

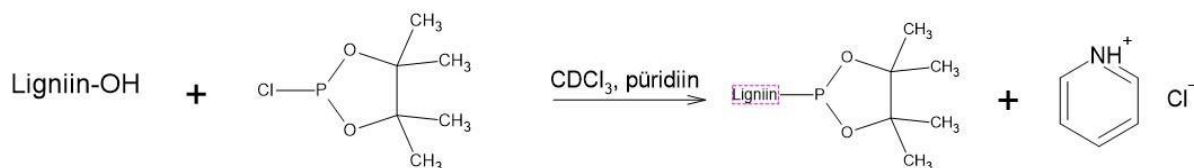


**Joonis 6.** Ligniini hüdroksüülrühmade atsetüülimise mehhanism isopropenüülatsetaadiga (IPAc), katalüsaatoriks on 1-etiül-3-metüülimidasooliumatsetaat [43].

## 2.5. Modifitseeritud hüdrolüüsi ligniini karakteriseerimine

Kõigile tahketele proovidele tehti IP analüüs kasutades KBr-tableti meetodit, vedelate proovide korral nõrgendatud täieliku sisepeegelduse (ATR) meetodit.

Modifitseeritud HL ja THF frHL proovidele tehti <sup>1</sup>H ja <sup>31</sup>P-TMR analüüs. Proove kuivatati vaakumahjus kuniks ligniini mass enam ei muutunud. <sup>1</sup>H-TMR spektri mõõtmiseks lahustati 15 mg ligniini 1 ml deuteeritud kloroformis. <sup>31</sup>P-TMR spektri mõõtmiseks lahustati proov (30 mg) kõigepealt 0,5 ml deuteeritud kloroformi ja püridiini segus (1:1,6 vol/vol), seejärel lisati 0,1 ml 0,1 M sisestandardi NHND lahust (võeti täpne kaalutis). Viimasena lisati proovile liias (0,1 ml) reagenti TMDP. Ligniini OH-rühmade TMDP-ga fosfitüleerimise reaktsioonivõrrand on toodud **Joonisel 7**.



**Joonis 7.** Ligniini OH-rühmade fosfitüleerimine <sup>31</sup>P-TMR analüüsiks [41].

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1. Ioonsete vedelike süntees ja karakteriseerimine

Käesolevas töös sünteesiti IL-d pürrolidiiniumatsetaat ([Pyr][Ac]) ja 1-etiül-3-metüülimidiasooliumatsetaat ([Emim][Ac]) kirjandusest saadud eeskirjade järgi [19, 42]. Valmistatud IL-e karakteriseeriti <sup>1</sup>H-TMR, IP-spektroskoopia ja murdumisnäitaja määramisega. Sünteesitud [Emim][Ac] murdumisnäitajaks mõõdeti  $n_{20} = 1,4995$  (kirjanduses  $n_{20} = 1,5016$ ) [44]. Erinevus mõõdetud ja kirjanduses olevate murdumisnäitajate vahel võib tuleneda sellest, [Emim][Ac]-sse oli jäänud väike hulk glütserooli, mis võib mõjutada murdumisnäitaja väärtust. Sünteesieeskirja järgi on puhtus ~90%, mis on antud töö jaoks piisav. Sünteesitud [Pyr][Ac] ja [Emim][Ac] IP-spektrid (*Lisad 1 ja 2*) kattuvad kirjandusest leitud spektritega [45, 46]. Sünteesitud [Emim][Ac] <sup>1</sup>H-TMR (700 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) spekter on toodud *Lisas 3*.

#### 3.2. Hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimine ioonsetes vedelikes

[Pyr][Ac]-i on edukalt kasutatud ligniini selektiivsemalt lahustamiseks saarepuidu biomassist [39]. Antud töö eelduseks oli hüpotees, et [Pyr][Ac] võiks samuti töötada efektiivsema lahustina HL-i korral, mis võiks soodustada selle funktsionaliseerimist. Teise IL-na kasutati [Emim][Ac], mis on efektiivne Kraft ligniini lahusti ja samuti reaktsioonikeskkonnaks atsetüülimise läbiviimisel [27]. Töös teostati eksperimendid, mille eesmärk oli atsetüülida tööstusliku HL-i OH-rühmad kasutades lahustina ja katalüsaatorina protoonseid IL-e [Pyr][Ac] ja [Emim][Ac].

Töö käigus selgus, et HL ei lahustu täielikult kummaski IL-s. Suzuki *et al.* artiklis kasutati KL eraldamiseks filtreerimist, kuid HL-i korral filtreerimine ei töötanud. Artiklis kasutatud puidu biomassi korral jäävad filtrile suured tahked osad, mis ei lase filtril ummistuda, väga peeneid osakesi sisaldav HL aga ummistab filtri. Sellepärast otsustati atsetüülimised teostada heterogeenses keskkonnas ning eraldada mittelahustuv osa pärast reaktsiooni. Heterogeenses keskkonnas reaktsiooni läbiviimise puuduseks on aga asjaolu, et pole võimalik kindlaks teha, kas atsetüülimine toimub ka mittelahustunud fraktsiooni piirpindadel ning kas atsetüülimine mõjutab produkti lahustuvust nii, et toimub väljasadenemine. Taoliste probleemide vältimiseks kasutati hilisemates atsetüülimiskatsetes (ptk 3.3.) THF-is fraktsioneeritud HL-i, mis valmistati vastavalt töö eksperimentaalses osas (ptk 2.3.) toodud eeskirjale.

### 3.2.1. Hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine pürrolidiiniumatsetaadiga

HL atsetüülimine 2 h vältel, kasutades IL-na [Pyr][Ac], ei andnud produkti – reaktsioonisegu tsentrifuugimisel produkti tuubi põhja ei kogunenud. Põhjuseks võib olla HL-i piiratud lahustumine reaktsiooniseigus kui ka pürrolidiiniumiooni kui katalüsaatori kehva võimekus. Kuna reaktsioonisegu on heterogeenne ning HL on suurema molekulmassiga kui KL, mida kasutati eeskirja artiklis, võis 2 h reaktsiooniga olla ebapiisav [27].

Järgnevalt prooviti pikendada reaktsiooniga, kuid ka 24 h reaktsioonijaga andis HL-i atsetüülimine [Pyr][Ac]-ga kehva tulemuse. Kuigi pärast reaktsiooni eraldati vaid 8 mg saadust, oli sellele võimalik teostada IP analüüs, mis viitas, et osaliselt on toimunud OH-rühmade atsetüülimine. Produkti IP spektris on C=O valentsvõnkumise (VV) neeldumismaksimumi  $1734\text{ cm}^{-1}$  ja C-O-C VV neeldumismaksimumi kasv  $1250\text{ cm}^{-1}$  juures ning O-H VV neeldumismaksimumi vähenemine  $3400\text{ cm}^{-1}$  juures võrreldes atsetüülimata HL-ga (*Lisa 4*).

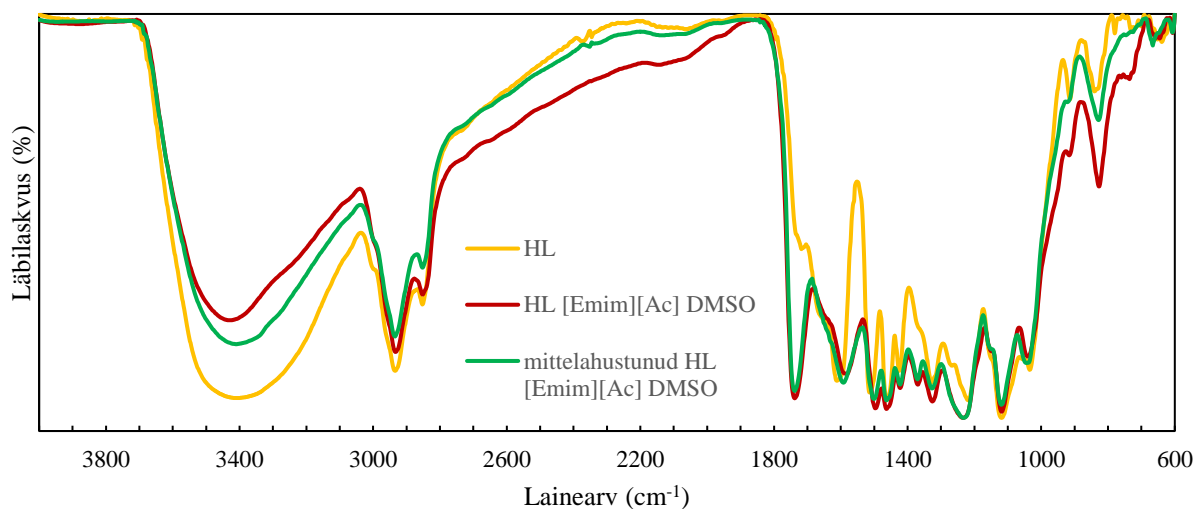
Kuna HL atsetüülimise saagis oli [Pyr][Ac] kasutamisel väga väike ning pürrolidiiniumiooni katalüüsivad võimed ei pruugi olla HL-i atsetüülimiseks piisavad, siis järgnevalt kasutati IL-i [Emim][Ac], mis on kirjanduses KL-i modifitseerimise puhul andnud edukaid tulemusi [27].

### 3.2.2. Hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine 1-etüül-3-metüülimidasoolium-atsetaadiga

[Emim][Ac]-ga läbi viidud atsetüülimine 2 h jooksul ei osutunud samuti edukaks HL korral, kuna ei tekkinud eraldamiseks produkti. Kuna kummagi IL puhul ei õnnestunud atsetüülimine 2 tunniga, võib see viidata HL-i suuremale suhtelise molekulmassi mõjule võrreldes KL-ga, kehvale lahustuvusele või ka struktuuri erinevusele. Otsustati pikendada reaktsiooni aega, et testida reaktsiooni toimimist kui sellist.

Teostades atsetüülimise reaktsiooni 24 h õnnestus eraldada keskmiselt 0,141 g saadust. Produkti IP analüüs näitas, et toimunud on märkimisväärne neeldumise kasv C=O VV lainearvul  $1734\text{ cm}^{-1}$ , neeldumise kasv C-O-C VV lainearvul  $1250\text{ cm}^{-1}$  ning O-H VV vähenemine lainepikkuste vahemikus  $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  (*Joonis 8*). [Emim][Ac] lämmastiku N-H deformatsioonvõnkumiste (DV) neeldumisi  $650\text{--}670\text{ cm}^{-1}$  eraldatud saaduse IP spektris ei kajastu. IP analüüsi alusel võib öelda, et tõenäoliselt on atsetüülrühmad kovalentselt seotud ligniini hüdroksüülrühmade külge ning IL-i produktis ei sisaldu. Ka pärast HL-i atsetüülimist

eraldatud mittelahustunud fraktsiooni IP-spektri võrdlemisel HL-i spektriga on näha C=O VV kasvu ja O-H VV vähenemist (*Joonis 8*).



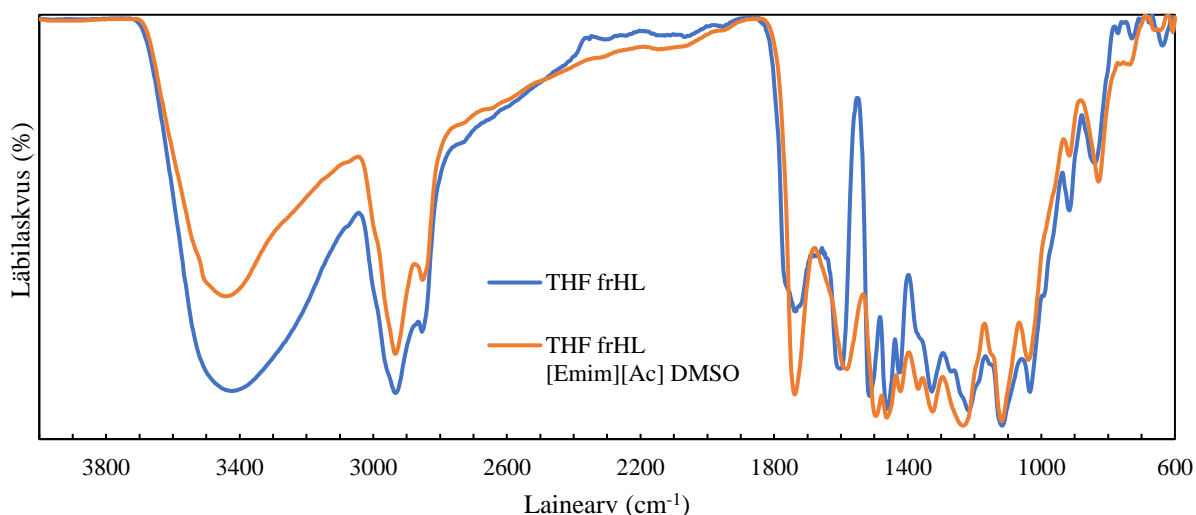
*Joonis 8.* IP-spektrid modifitseerimata HL-st ning HL-i lahustunud ja mittelahustunud fraktsioonidest 24 h [Emim][Ac]-DMSO segus atsetüülimise katsest.

### 3.3. THF-s fraktsioneeritud hüdrolüüsi ligniini atsetüülimine ionsetes vedelikes

Kuna HL ei lahustu reaktsioonisegus täielikult ning atsetüülimise reaktsiooni läbiviimise seisukohast osutus see selgelt probleemiks, otsustati kasutada eelnevalt 100% THF-s lahustatud HL fraktsiooni. Fraktsioneerimise eesmärk oli eraldada väga heterogeense ning laia molekulmassi jaotusega HL-st kitsam, väiksema molekulmassi jaotusega fraktsioon, mille lahustuvus võiks olla atsetüülimiseks kasutatud reaktsioonikeskkonnas suurem. Lisaks on THF frHL puhtam kui algne HL, kuna fraktsioneerimise käigus eraldatakse HL-st valdav enamus tootmisest tulenevaid ebapuhtusi nagu tselluloos, suhkrud ning valgud, mis omakorda vähendab potentsiaalsete kõrvalreaktsioonide võimalust.

THF-s frHL atsetüülimine [Emim][Ac]-ga 2 h jooksul sarnaselt HL-le ei õnnestunud. Siit järeldub, et võrreldes KL-ga, mille täielik atsetüülimine oli kirjanduse põhjal lühikese aja (2 h) jooksul võimalik, on kitsama molekulmassiga HL-i fraktsiooni atsetüülimise reaktsioonikiirus märkimisväärselt aeglasem. Järgnevalt korrati atsetüülimist samade reagentide, kuid pikema reaktsiooniajaga (24 h).

Viies läbi sama reaktsiooni 24 h jooksul õnnestus osaliselt THF-s frHL [Emim][Ac]-ga atsetüülida ning eraldada keskmiselt 0,265 g produkti. Teostatud IP analüüs näitas C=O VV neelduvuse kasvu lainearvul  $1730\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C VV neelduvuse kasvu lainearvul  $1250\text{ cm}^{-1}$  ning O-H VV neelduvuse kahanemist lainearvu vahemikus  $3500\text{...}3400\text{ cm}^{-1}$ . Lisaks puudusid produktist IL-i katiooni 1-etüül-3-metüülimidasooliumi N-H DV neeldumised lainearvu vahemikus  $650\text{...}670\text{ cm}^{-1}$  (*Joonis 9*).



**Joonis 9.** IP-spektrid modifitseerimata THF frHL-st ja 24 h [Emim][Ac]-DMSO segus atsetüülitud THF frHL-st.

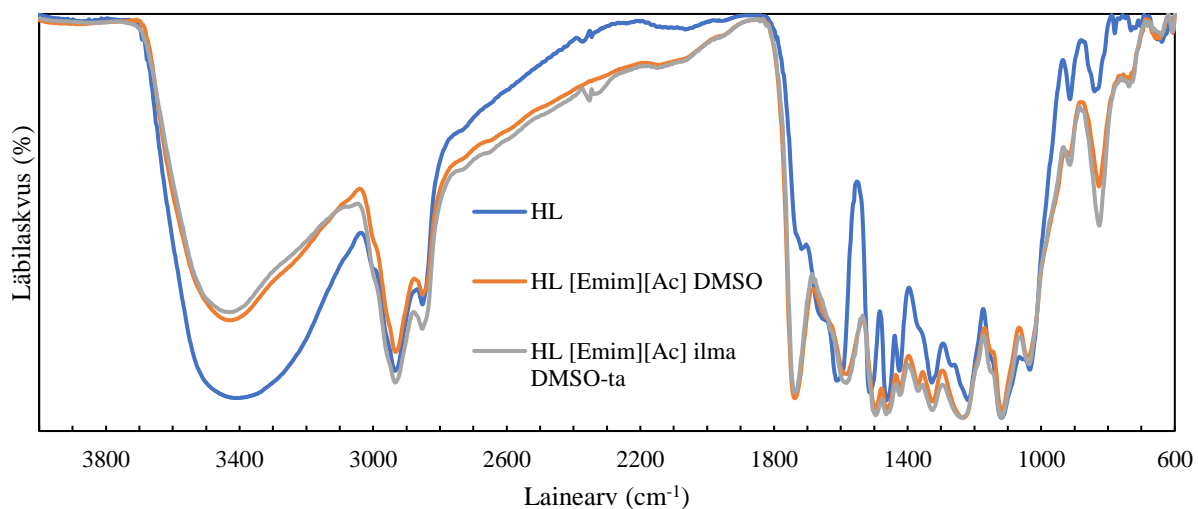
### 3.4. DMSO mõju atsetüülimisele 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaadiga

Ligniini atsetüülimise alusartiklis lisati reaktsioonikeskkonda DMSO-d, et tagada KL täielik lahustumine [27]. Kuna töögrupi kogemustest on teada, et ligniini kuivatamine orgaanilistest lahustitest võib olla komplitseeritud, tekkis küsimus, kas DMSO on HL-i atsetüülimises vajalik. Edasi teostati HL ja THF frHL atsetüülimine reaktsiooniajaga 24h ilma DMSO-i reaktsioonisegusse lisamata.

Nii HL kui ka THF frHL korral täheldati reaktsiooniproductile IP analüüsi teostamisel, et toimunud on sarnaste neeldumismaksimumide muutused nagu seda kirjeldati eelnevates peatükkides – kasvanud on C=O VV ja C-O-C VV intensiivsused ning vähenenud on O-H VV intensiivsused, mis viitavad osalisele atsetüülimisele. Keskmiselt õnnestus ilma DMSO lisandita reaktsioonil eraldada HL korral 0,141 g ja THF frHL korral 0,233 g produkti (*Tabel 3*).

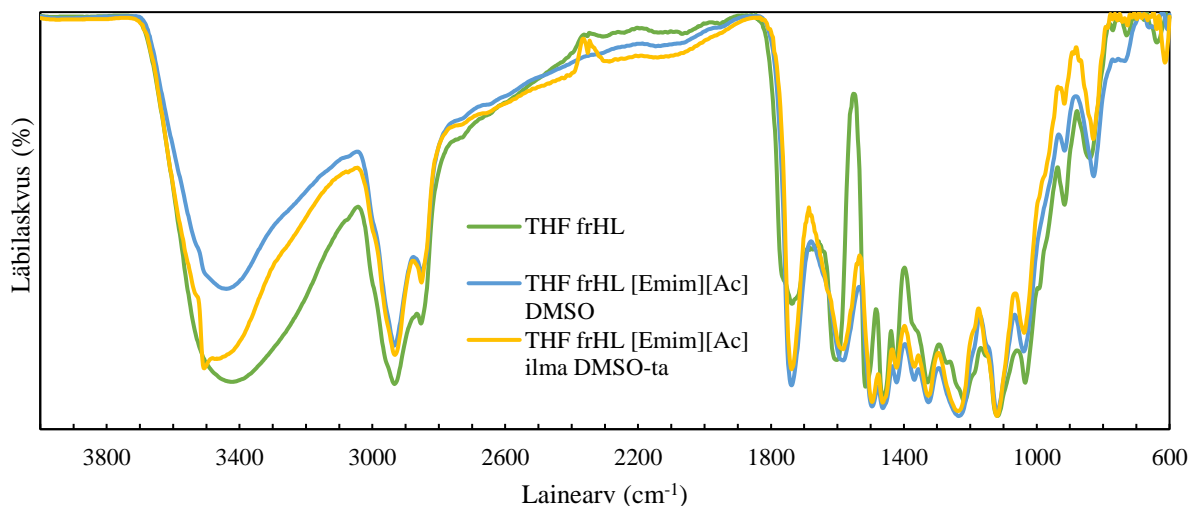
Samas on erinevate ligniinide korral DMSO lisandi efekt erinev. HL puhul täheldati, et ilma DMSO-ta on O-H VV ja C=O VV intensiivsused väga sarnased kui seda on DMSO

lisandiga (**Joonis 10**). Lisaks väljendub Tabelis 3 olevatest saagistest, et HL puhul pole oluline kas DMSO-t lisatakse või mitte, sest eraldatud produkti on keskmiselt sama palju.



**Joonis 10.** IP-spektrid modifitseerimata HL-st ning DMSO-ga ja ilma DMSO-ta 24 h [Emim][Ac]-s atsetüülitud HL-st.

Atsetüülitud THF frHL IP-spektritelt (**Joonis 11**) on näha, et ilma DMSO lisandita on O-H VV intensiivsem ning C=O VV vähem intensiivne kui võrrelda spektreid reaktsiooniga kus DMSO-t kasutati. Lisaks täheldati ilma DMSO-ta reaktsiooni korral, et reaktsiooni lõppedes oli kolvis ka märkimisväärne mittelahustunud osa, mis väljendub ka reaktsioonisaagises (**Tabel 3**).



**Joonis 11.** IP-spektrid modifitseerimata THF-s frHL-st ning DMSO-ga ja ilma DMSO-ta 24 h [Emim][Ac]-s atsetüülitud THF frHL-st.

**Tabel 3.** Eraldatud HL ja THF frHL atsetüülimise produktide massid ja absoluutsaagised koos ja ilma DMSO lisandita atsetüülimisreaktsioonide korral. Ligniini võeti algselt 0,2 grammi.

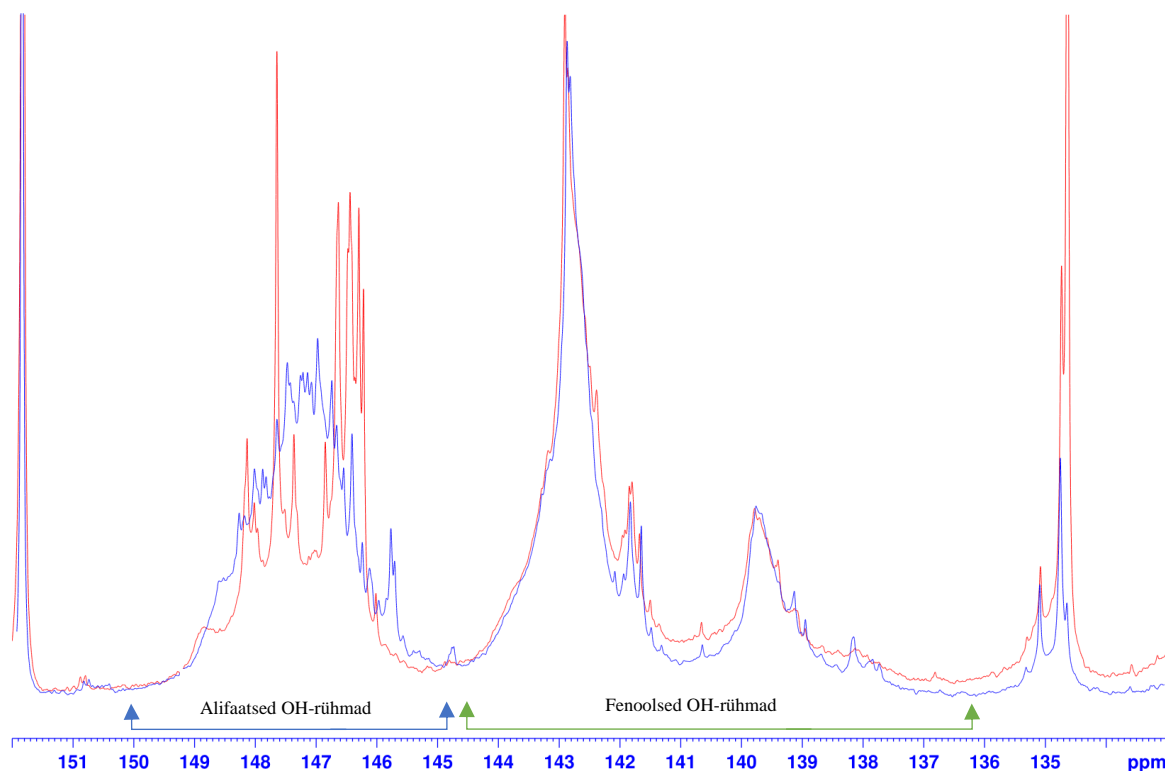
<b>Ligniin</b>	<b>DMSO</b>	<b>Teoreetiline saagis, g</b>	<b>Produkti mass, g</b>
HL	Jah	-	0,141 ± 0,017
THF frHL	Jah	0,226	0,265 ± 0,036
HL	Ei	-	0,141 ± 0,061
THF frHL	Ei	0,226	0,233 ± 0,063

HL atsetüülimise katsetest järeldub, et tõenäoliselt on HL lahustuvus reaktsioonikeskkonnas niivõrd madal, sest DMSO ära jätmine ei too kaasa olulist vähenemist saagises ning atsetüülimise ulatuses (*Joonis 10*). THF frHL atsetüülimise katsetest selgub, et DMSO reaktsioonisegus ära jätmine vähendab olulisel määral eraldatud produkti saagist, arvatavasti THF frHL vähese lahustuvuse [Emim][Ac]-s või atsetüülitud ligniini märkimisväärse väljasadenemise tõttu.

### 3.5. Atsetüülitud ligniinide <sup>31</sup>P-TMR analüüs

Modifitseeritud ligniini proovidele teostati <sup>31</sup>P-TMR analüüs hindamaks ligniini OH-rühmade atsetüülimise ulatust ning kas reaktsiooni käigus atsetüülitakse eelistatult ligniini aromaatsed või alifaatsed OH-rühmad. Atsetüülitud ligniini proov valmistati ette vastavalt *Meng et al.* avaldatud protokollile [41]. Paraku aga <sup>31</sup>P-TMR analüüs täies mahus ei õnnestunud, sest kõik atsetüülitud ligniinid ei lahustunud täielikult <sup>31</sup>P-TMR lahustis. Samuti tekkis fosfitüleerimisreagendi TMDP lisamisel valge mittelahustuv sade, mida analüüsi alusena kasutatud protokollis toodud meetoditega eemaldada ei õnnestunud. Seetõttu ei saa anda kvantitatiivset hinnangut ligniini OH-rühmade atsetüülimisele.

Tegemist on huvitavate tulemustega, kuna kirjanduse põhjal peaks atsetüülitud ligniini lahustuvus orgaanilistes solventides kasvama [36]. Atsetüülitud HL ja THF frHL prooviti lahustada ka THF-s, heksaanis, atsetoonis ja DMSO-s, kuid kõigis nimetatud solventides toimus lahustumine mittetäielikult. Osaliselt <sup>31</sup>P-TMR lahustis lahustunud atsetüülitud HL ja THF frHL proovidele mõõdeti siiski spektrid (*Joonis 12, Lisa 5*). Kuigi kvantitatiivse hinnangu andmine kogu produktile pole võimalik, saab anda kvalitatiivse hinnangu reaktsiooni atsetüülimise spetsiifilisusele OH-rühmade seisukohast lahustunud fraktsioonile.



**Joonis 12.** HL-i (sinine joon) ja TMR solvendis lahustunud atsetüülitud HL-i (punane joon)  $^{31}\text{P}$ -TMR spektrite võrdlus. Nooltega on spektrile märgitud alifaatsete (150...145,5 ppm) ja fenoolsete (144,5...136,0) OH-rühmade alad.

**Joonisel 12** toodud spektritel on näha, et võrreldes ligniini atsetüülimisreaktsiooni produkti algse HL-ga, alifaatsete OH-rühmade regioonis 150,0...145,5 ppm on spektri piikides selge muutus ning teatud tüüpi alifaatsete OH-rühmade signaalide kadumine. Samal ajal on aga aromaatsete OH-rühmade piikide kogum, mis asub 144,5...136,0 ppm vahemikus, jäänud sarnaseks. See viitab, et  $^{31}\text{P}$ -TMR lahustis lahustunud atsetüülitud HL fraktsioonil on toimunud asendus alifaatsetesse rühmadesse. Sarnased tulemused andis THF frHL ja tema atsetüülitud produkti  $^1\text{H}$ -TMR spektrite võrdlus (**Lisa 5**). Oluline on märkida, et need tulemused ei ütle atsetüülimise spetsiifilisuse kohta kogu eraldatud produkti seisukohast vaid on pigem vastakad tulemused ootustele. Taolise reaktsioonimehhanismiga (ptk 2.4.) nukleofiilse asendusreaktsiooni seisukohast peaks asendus aromaatsesse OH-rühma olema aromaatsse tuuma delokaliseeriva efekti tõttu happelisele vesinikule tõenäolisem kui alifaatsesse OH-rühma. Teisalt on aga kirjanduses näidatud, et [Emim][Ac] imidasooliumioon võib olla ka estri aluselise hüdrolyüsi katalüsaator, mis toimub aga samuti aromaatsse tuuma OH-rühma asendatud atsetüülrühmale efektiivsemalt [47]. Nende tulemuste tõttu vajaks [Emim][Ac]

atsetüülimisreaktsioon HL-ga edasist uurimist just reaktsioonikineetika ja võimaliku hüdrolyüsi seisukohast.

### 3.6. Atsetüülitud ligniinide saagikuse määramise probleemid ja hinnang

Reaktsiooni saagise arvutus käib läbi esmalt teoreetilise saagise arvutamise ning seejärel produkti osakaalu teoreetilisest saagisest leidmise. Ligniini täieliku atsetüülimise korral oleks produktile liidetud sama palju atsetüülrühmi kui palju oli lähteligniinis OH-rühmasid, mistõttu oleks teoreetilise saagise arvutus otsene. HL korral oli aga reaktsiooniseigus mittetäielik lahustumine, mistõttu liidetud atsetüülrühmade hulga arvutamiseks plaaniti kasutada  $^{31}\text{P}$ -TMR-i. Kuna käesolevas töös ei õnnestunud HL täielikult atsetüülda ega ka  $^{31}\text{P}$ -TMR abil määrata produktis OH-rühmade sisaldust, väljendati saagist algselt võetud ligniini massi suhtes. Täielikult lahustunud THF frHL korral võrreldi saagist teoreetilise täieliku atsetüülimist arvesse võetuna. Analüüsides produktide saagiseid (**Tabel 3**) ilmnes, et [Emim][Ac]-DMSO segus THF frHL atsetüülimise katsetes, millele sai teha lähenduse, et reaktsioonisegu oli homogeenne, oli tegelik saagis märgatavalt kõrgem teoreetilisest saagisest. IP-analüüs näitas aga, et OH-rühmade kadu ei olnud täielik, mis tähendab et reaktsiooniprodukt võib sisaldada täiendavaid lisandeid, mida antud töö käigus ei identifitseeritud.

Käesolevas töös teostatud reaktsioonidele hinnangu andmisel tuleb arvesse ka järgnevaid asjaolusid, mis katsete läbiviimisel ilmnisid:

Tegemist on tehniliselt väga keerulise ning aeganõudva reaktsiooniga – mitmed kuivatamisetapid ning eraldused viisid ühe reaktsiooni pikkuseks ca 5 päeva. Keerukas produkti eraldamise protseduur võib reaktsiooni skaleerimisel saagist vähendada.

IL kasutamise üheks olulisemaks aspektiks on nende regenereeritavus. Kirjandusest ei leitud eeskirju lihtsaks [Emim][Ac] regenereerimiseks, kuid teiste PIL destilleerimiseks on vaja sügavat vaakumit (0.01 mbar), mis on energeetiliselt väga kulukas [48]. Lisaks on IL-ga kõrgetel temperatuuridel töötamisel oht, et lämmastikalused kas lagunevad või oksüdeeruvad amiinideks, mida on ka teiste PIL-de puhul näidatud [49].

Kuigi [Emim][Ac] ja [Pyr][Ac] kohta on kirjanduses toodud positiivseid tulemusi teiste tehniliste ligniinide reageerimisel või üldiselt biomasside lahustamisel ning fraktsioneerimisel, ilmneb käesolevas töös saadud tulemustest, et HL puhul vajab konkreetne atsetüülimine optimeerimist. THF frHL puhul teostati atsetüülimisreaktsioon lahuses kuid ka siis ei õnnestunud ligniini OH-rühmade täielik atsetüülimine.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärk oli leida hüdrolüüsi ligniinile (HL) väärimise võimalusi atsetüülimisega protoonsetes ioonsetes vedelikes. Leiti, et reaktsioonijaga 2 h ei õnnestunud ligniini atsetüülida pürrolidiiniumatsetaadis ega 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaadis ([Emim][Ac]). Reaktsiooni toimumisaja pikendamisel 24 tunnini õnnestus [Emim][Ac]-s atsetüülida HL ainult osaliselt. DMSO lisand ei avaldanud olulist mõju HL atsetüülimise saagikusele ega ulatusele. Võrreldes THF-s fraktsioneeritud HL-i atsetüülimisel [Emim][Ac] ja DMSO segus, täheldati THF-s fraktsioneeritud HL-i atsetüülimisel ilma DMSO-ta väiksemat saagist ja väiksemat atsetüülimise ulatust. OH-rühmade kvantitatiivset  $^{31}\text{P}$ -TMR analüüsi atsetüülitud ligniinile polnud võimalik teostada proovide mittetäieliku lahustuvuse tõttu erinevates lahustes.

Antud töö tulemusena võib öelda, et valitud IL-d, mis töötasid hästi saarepuu ligniini ja KL-i puhul, ei sobi kase HL-i lahustamiseks ja ei sobi HL-i atsetüülimisreaktsiooni läbi viimiseks.

Töö põhjal pakutud edasised uurimissuunad: a) katsetada teisi ligniinispetsiifilisi ioonseid vedelikke nagu näiteks 1-allüül-3-metüülimidasooliumatsetaat ja 1-etüül-3-butüülimidasoolium-vesiniksulfaat; b) uurida ioonsete vedelike regenereerimise võimalusi pärast hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimist) uurida HL-i ioonsetes vedelikes atsetüülimise kineetikat; d) milliseid solventsegusid kasutada atsetüülitud HL-i lahustamisel TMR-analüüsiks; e) uurida atsetüülitud HL-i termoplastseid omadusi kasutades termogravimeetrilist analüüsi; f) testida HL-i ümberestendamist ioonsetes vedelikes, kasutades pikema süsinikahelaga vinüülestreid.

## SUMMARY

In the present work, the acetylation of hydrolysis lignin (HL) in protonated ionic liquids (IL) was investigated. It was found that with a reaction time of 2 h, the acetylation of lignin was not successful in pyrrolidinium acetate or 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]). When the reaction time was extended to 24 h, the acetylation reactions with the aforementioned ionic liquids were only partially successful. The presence or absence of DMSO had no significant effect on the yield and extent of the acetylation of HL in [Emim][Ac] - in both cases they were similar. Compared to acetylation of THF-fractionated HL in a mixture of [Emim][Ac] and DMSO, lower yield and lower acetylation extent were observed in acetylation of THF-fractionated HL without DMSO. Quantitative  $^{31}\text{P}$ -TMR analysis of the OH-groups in acetylated lignin could not be performed due to incomplete solubility of the acetylated lignin samples in different solvents.

Based on the results, it can be said that the ILs that worked well with ash lignin and the Kraft lignin, are not suitable for dissolving and acetylation of birch HL.

Further lines of research proposed on the basis of this work are: a) to investigate HL esterification capabilities other protic ionic liquids such as 1-allyl-3-methylimidazoliumacetate, and 1-ethyl-3-butylimidazolium hydrogen sulphate; b) to investigate the recyclability of ionic liquids after reactions with HL; c) to investigate the kinetics of acetylation of hydrolysis lignin in ionic liquids; d) which solvent mixtures to use for dissolving acetylated hydrolysis lignin for NMR analysis; e) to investigate the thermal properties of acetylated hydrolysis lignin using thermogravimetric analysis; f) investigate the transesterification of acetylated hydrolysis lignin using vinyl esters with a longer alkyl group.

## Kasutatud kirjandus

1. Lelieveld, J.; Klingmüller, K.; Pozzer, A.; Burnett, R. T.; Haines, A.; Ramanathan, V. Effects of Fossil Fuel and Total Anthropogenic Emission Removal on Public Health and Climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2019**, *116* (15), 7192–7197.
2. Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. *Futures*, **2015**, *69*, 31–49.
3. Puigjaner, L.; Pérez-Fortes, M.; Somoza-Tornos, A.; Espuña, A. Editorial: Perspectives of Chemicals Synthesis as a Green Alternative to Fossil Fuels. *Front. Energy Res.*, **2021**, *9*.
4. Dahmen, N.; Lewandowski, I.; Zibek, S.; Weidtmann, A. Integrated Lignocellulosic Value Chains in a Growing Bioeconomy: Status Quo and Perspectives. *GCB Bioenergy*, **2019**, *11* (1), 107–117.
5. Melro, E.; Filipe, A.; Sousa, D.; Medronho, B.; Romano, A. Revisiting Lignin: A Tour through Its Structural Features, Characterization Methods and Applications. *New J. Chem.*, **2021**, *45* (16), 6986–7013.
6. Balakshin, M. Yu.; Capanema, E. A.; Sulaeva, I.; Schlee, P.; Huang, Z.; Feng, M.; Borghei, M.; Rojas, O. J.; Potthast, A.; Rosenau, T. New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins. *ChemSusChem*, **2021**, *14* (4), 1016–1036.
7. Ma, X.; Chen, J.; Zhu, J.; Yan, N. Lignin-Based Polyurethane: Recent Advances and Future Perspectives. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, *42* (3), 2000492.
8. Lu, X.; Gu, X. A Review on Lignin-Based Epoxy Resins: Lignin Effects on Their Synthesis and Properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *229*, 778–790.
9. Okolie, J. A.; Nanda, S.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste Biomass Valorization*, **2021**, *12* (5), 2145–2169.
10. Pu, Y.; Zhang, D.; Singh, P. M.; Ragauskas, A. J. The New Forestry Biofuels Sector. *Biofuels Bioprod. Biorefining*, **2008**, *2* (1), 58–73.
11. Serrano, L.; Cecilia, J. A.; García-Sancho, C.; García, A. Lignin Depolymerization to BTXs. *Top. Curr. Chem.*, **2019**, *377* (5), 26.
12. Wertz, J.-L.; Deleu, M.; Coppée, S.; Richel, A. *Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries*; CRC Press: Boca Raton, 2017.
13. Gomes, F. J. B.; de Souza, R. E.; Brito, E. O.; Lelis, R. C. C.; Batalha, L. A. R.; Santos, F. A.; Junior, D. L. A Review on Lignin Sources and Uses. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.*, **2020**, *7* (3), 100–105.
14. Lee, S.; Shah, Y. T. *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2013.
15. Galbe, M.; Wallberg, O. Pretreatment for Biorefineries: A Review of Common Methods for Efficient Utilisation of Lignocellulosic Materials. *Biotechnol. Biofuels*, **2019**, *12*, 294.
16. Eraghi Kazzaz, A.; Fatehi, P. Technical Lignin and Its Potential Modification Routes: A Mini-Review. *Ind. Crops Prod.*, **2020**, *154*, 112732.
17. McFarlane, D. R.; Kar, M.; Pringle, J. M. *Fundamentals of Ionic Liquids*; John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

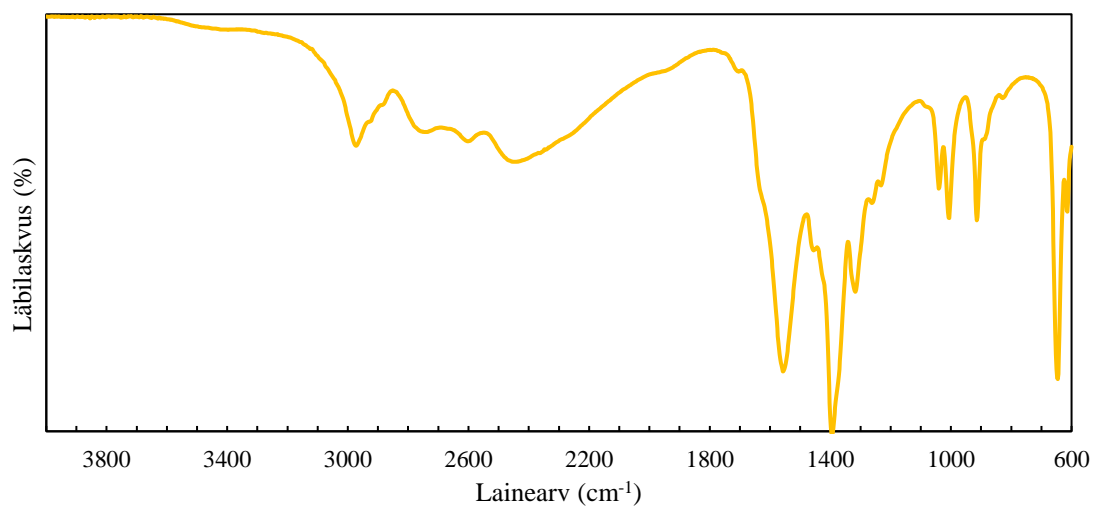
18. Abushammala, H.; Mao, J. A Review on the Partial and Complete Dissolution and Fractionation of Wood and Lignocelluloses Using Imidazolium Ionic Liquids. *Polymers*, **2020**, *12* (1), 195.
19. Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Dridi, Y.; Galiano, H.; Lemordant, D. Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112* (42), 13335–13343.
20. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108* (1), 206–237.
21. Ocreto, J. B.; Chen, W.-H.; Rollon, A. P.; Chyuan Ong, H.; Pétrissans, A.; Pétrissans, M.; De Luna, M. D. G. Ionic Liquid Dissolution Utilized for Biomass Conversion into Biofuels, Value-Added Chemicals and Advanced Materials: A Comprehensive Review. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *445*, 136733.
22. Szalaty, T. J.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. Recent Developments in Modification of Lignin Using Ionic Liquids for the Fabrication of Advanced Materials—A Review. *J. Mol. Liq.*, **2020**, *301*, 112417.
23. Peng, H.; He, H.; Liu, L.; Shen, L.; Fu, G.; Wan, Y.; Liu, Y.; Hu, L. Evaluation of the Dissolving Selectivity of Ionic Liquids for the Three Main Components of Bamboo Powder under Microwave Irradiation. *Ind. Crops Prod.*, **2023**, *194*, 116376.
24. Wang, H.; Chen, W.; Zhang, X.; Wei, Y.; Zhang, A.; Liu, S.; Wang, X.; Liu, C. Structural Changes of Bagasse During the Homogeneous Esterification with Maleic Anhydride in Ionic Liquid 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Polymers*, **2018**, *10* (4), 433.
25. Wang, H.; Chen, W.; Zhang, X.; Liu, C.; Sun, R. Esterification Mechanism of Bagasse Modified with Glutaric Anhydride in 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Materials*, **2017**, *10* (8), 966.
26. Suzuki, S.; Hamano, Y.; Hernandez, S. C.; Wada, N.; Takahashi, K. Green Conversion of Total Lignocellulosic Components of Sugarcane Bagasse to Thermoplastics Through Transesterification Using Ionic Liquid. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, *9* (45), 15249–15257.
27. Suzuki, S.; Kurachi, S.; Wada, N.; Takahashi, K. Selective Modification of Aliphatic Hydroxy Groups in Lignin Using Ionic Liquid. *Catalysts*, **2021**, *11* (1), 120.
28. Tan, H. T.; Lee, K. T. Understanding the Impact of Ionic Liquid Pretreatment on Biomass and Enzymatic Hydrolysis. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *183*, 448–458.
29. Husson, E.; Hulin, L.; Hadad, C.; Boughanmi, C.; Stevanovic, T.; Sarazin, C. Acidic Ionic Liquid as Both Solvent and Catalyst for Fast Chemical Esterification of Industrial Lignins: Performances and Regioselectivity. *Front. Chem.*, **2019**, *7*.
30. Brandt, A.; Ray, M. J.; To, T. Q.; Leak, D. J.; Murphy, R. J.; Welton, T. Ionic Liquid Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquid–Water Mixtures. *Green Chem.*, **2011**, *13* (9), 2489–2499.
31. Suzuki, S.; Hikita, H.; Hernandez, S. C.; Wada, N.; Takahashi, K. Direct Conversion of Sugarcane Bagasse into an Injection-Moldable Cellulose-Based Thermoplastic via Homogeneous Esterification with Mixed Acyl Groups. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, *9* (17), 5933–5941.

32. Green Synthesis and Fractionation of Cellulose Acetate by Controlling the Reactivity of Polysaccharides in Sugarcane Bagasse | ACS Sustainable Chemistry & Engineering <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c01639> (vaadatud 27. mail 2024).
33. Fischer, S.; Thümmeler, K.; Volkert, B.; Hettrich, K.; Schmidt, I.; Fischer, K. Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromol. Symp.*, **2008**, 262 (1), 89–96.
34. Savale, N.; Tarasova, E.; Krasnou, I.; Kudrjašova, M.; Rjabovs, V.; Reile, I.; Heinmaa, I.; Krumme, A. Optimization and Degradation Studies of Cellulose Transesterification to Palmitate Esters in Superbase Ionic Liquid. *Carbohydr. Res.*, **2024**, 537, 109047.
35. Tarasova, E.; Savale, N.; Trifonova, L.; Krasnou, I.; Reile, I.; Kudrjašova, M.; Mere, A.; Kaljuvee, T.; Mikli, V.; Sedrik, R.; et al. Effect of Green Co-Solvents on Properties and Synthesis of Cellulose Esters in Superbase Ionic Liquid. *Cellulose*, **2024**, 31 (8), 4911–4927.
36. Sameni, J.; Krigstin, S.; Sain, M. Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. *Bioresources*, **2017**, 12, 1548–1565.
37. Suota, M. J.; Kohepka, D. M.; Ganter Moura, M. G.; Pirich, C. L.; Matos, M.; Magalhães, W. L. E.; Ramos, L. P. Lignin Functionalization Strategies and the Potential Applications of Its Derivatives – A Review. *BioResources*, **2021**, 16 (3), 6471–6511.
38. Miao, C.; Xinshu, Z.; Yang, L.; Li, H.; Lv, P.; Luo, W. Study on Extraction of Lignin and Synthesis of Lignin-Based Epoxy Resins Using Ionic Liquid. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2023**, 13 (2), 1115–1126.
39. Hasanov, I.; Shanmugam, S.; Kikas, T. Extraction and Isolation of Lignin from Ash Tree (*Fraxinus Exselsior*) with Protic Ionic Liquids (PILs). *Chemosphere*, **2022**, 290.
40. Puss, K. K.; Loog, M.; Salmar, S. Ultrasound Enhanced Solubilization of Forest Biorefinery Hydrolysis Lignin in Mild Alkaline Conditions. *Ultrason. Sonochem.*, **2023**, 93, 106288.
41. Meng, X.; Crestini, C.; Ben, H.; Hao, N.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.; Argyropoulos, D. S. Determination of Hydroxyl Groups in Biorefinery Resources via Quantitative <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy. *Nat. Protoc.*, **2019**, 14 (9), 2627–2647.
42. Zhu, H. X.; Li, J. S.; Xu, R.; Yang, S. Y. An Environmental Friendly Approach for the Synthesis of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate and Its Dissolubility to 1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-Trinitrobenzene. *J. Mol. Liq.*, **2012**, 165, 173–176.
43. Chen, M.-J.; Li, R.-M.; Zhang, X.-Q.; Feng, J.; Feng, J.; Liu, C.-F.; Shi, Q.-S. Homogeneous Transesterification of Sugar Cane Bagasse toward Sustainable Plastics. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5 (1), 360–366.
44. Queirós, C. S. G. P.; Paredes, X.; Avelino, T. F. S.; Bastos, D. E. N.; Ferreira, M.; Santos, F. J. V.; Santos, A. F.; Lopes, M. L. M.; Lourenço, M. J. V.; Pereira, H.; et al. The Influence of Water on the Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate. *J. Mol. Liq.*, **2020**, 297, 111925.
45. Chaabene, N.; Zhang, J.; Turmine, M.; Kurchavova, E.; Vivier, V.; Cuevas, F.; Mateos, M.; Latroche, M.; Monnier, J. Toward New Proton Exchange Batteries Based on Ionic Liquid Electrolyte: Metal Hydride Electrode / Electrolyte Coupling. *J. Power Sources*, **2023**, 574, 233176.
46. Ndruru, S. T. C. L.; Wahyuningrum, D.; Bundjali, B.; Arcana, I. M. Green Synthesis of [EMIm]Ac Ionic Liquid for Plasticizing MC-Based Biopolymer Electrolyte Membranes. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **2019**, 14, 345–357.

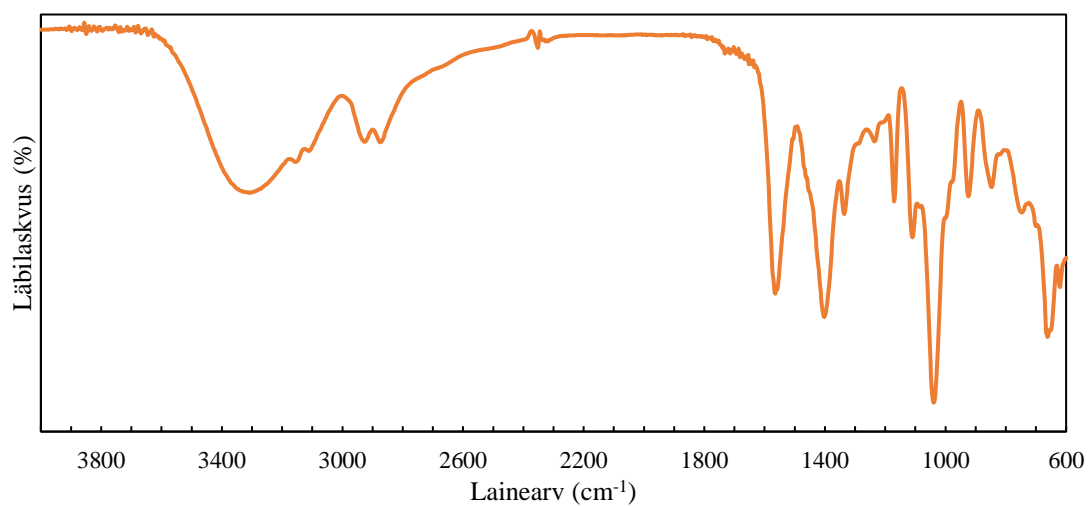
47. Suzuki, S.; Ishikuro, A.; Hirose, D.; Ninomiya, K.; Takahashi, K. Dual Catalytic Activity of an Ionic Liquid in Lignin Acetylation and Deacetylation. *Chem. Lett.*, **2018**, *47* (7), 860–863.
48. Zhou, J.; Sui, H.; Jia, Z.; Yang, Z.; He, L.; Li, X. Recovery and Purification of Ionic Liquids from Solutions: A Review. *RSC Adv.*, *8* (57), 32832–32864.
49. Achinivu, E. C.; Howard, R. M.; Li, G.; Gracz, H.; Henderson, W. A. Lignin Extraction from Biomass with Protic Ionic Liquids. *Green Chem.*, **2014**, *16* (3), 1114–1119.

## Lisad

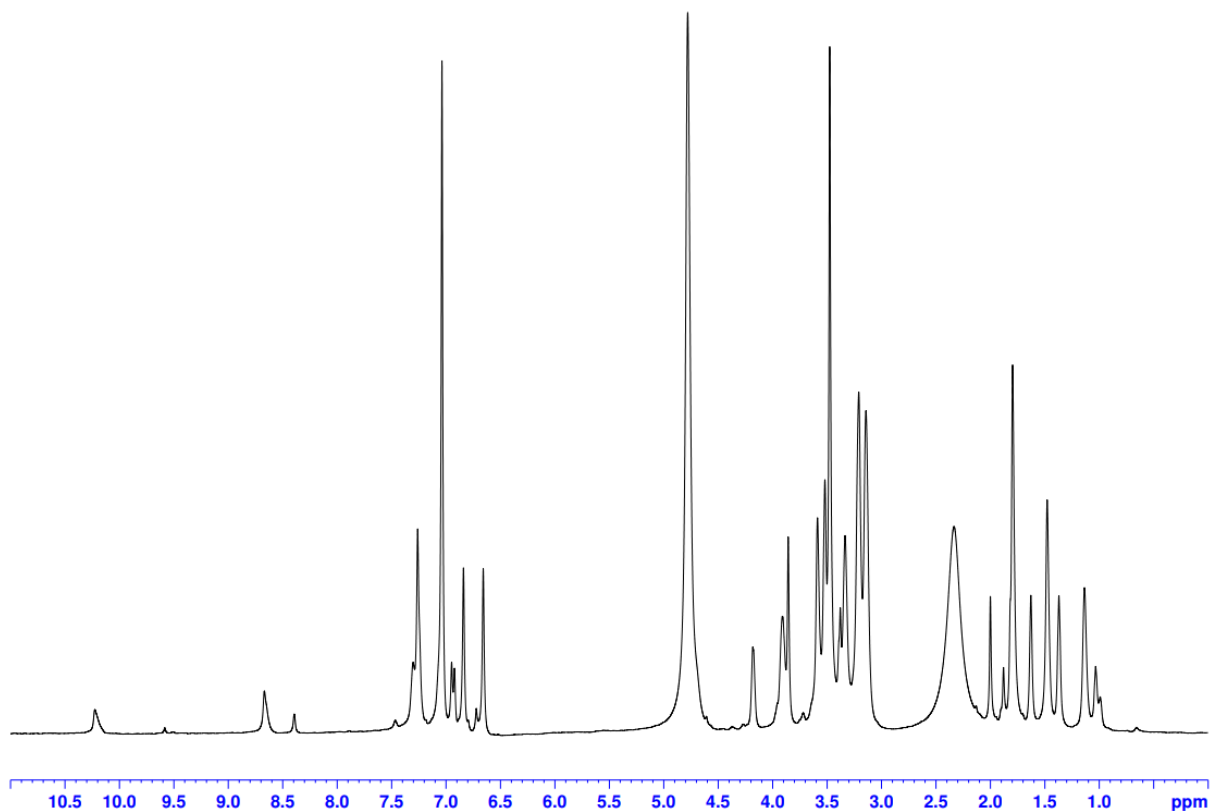
**Lisa 1.** Sünteesitud pürrolidiiniumatsetaadi IP-spekter.



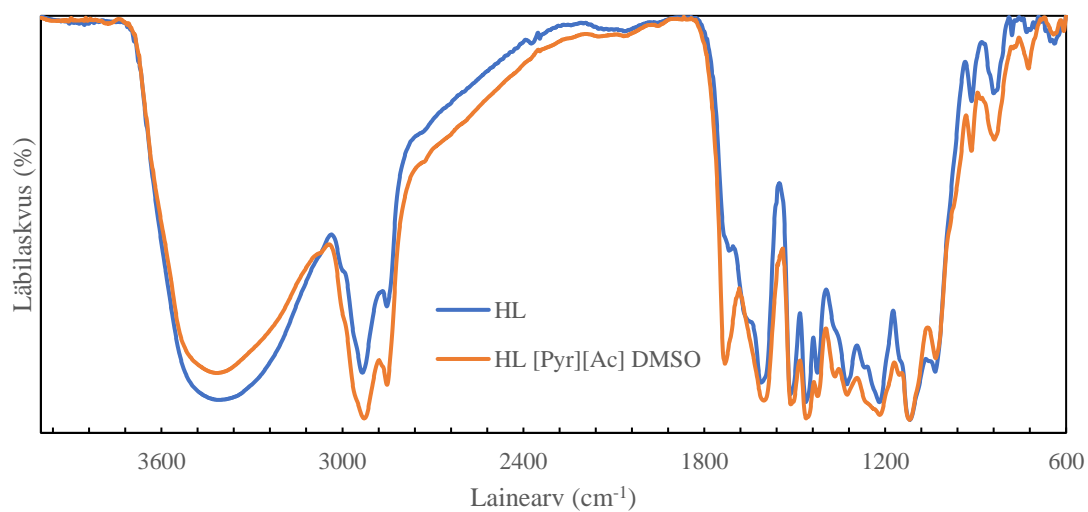
**Lisa 2.** Sünteesitud 1-etiül-3-metüülimidasooliumatsetaadi IP-spekter.



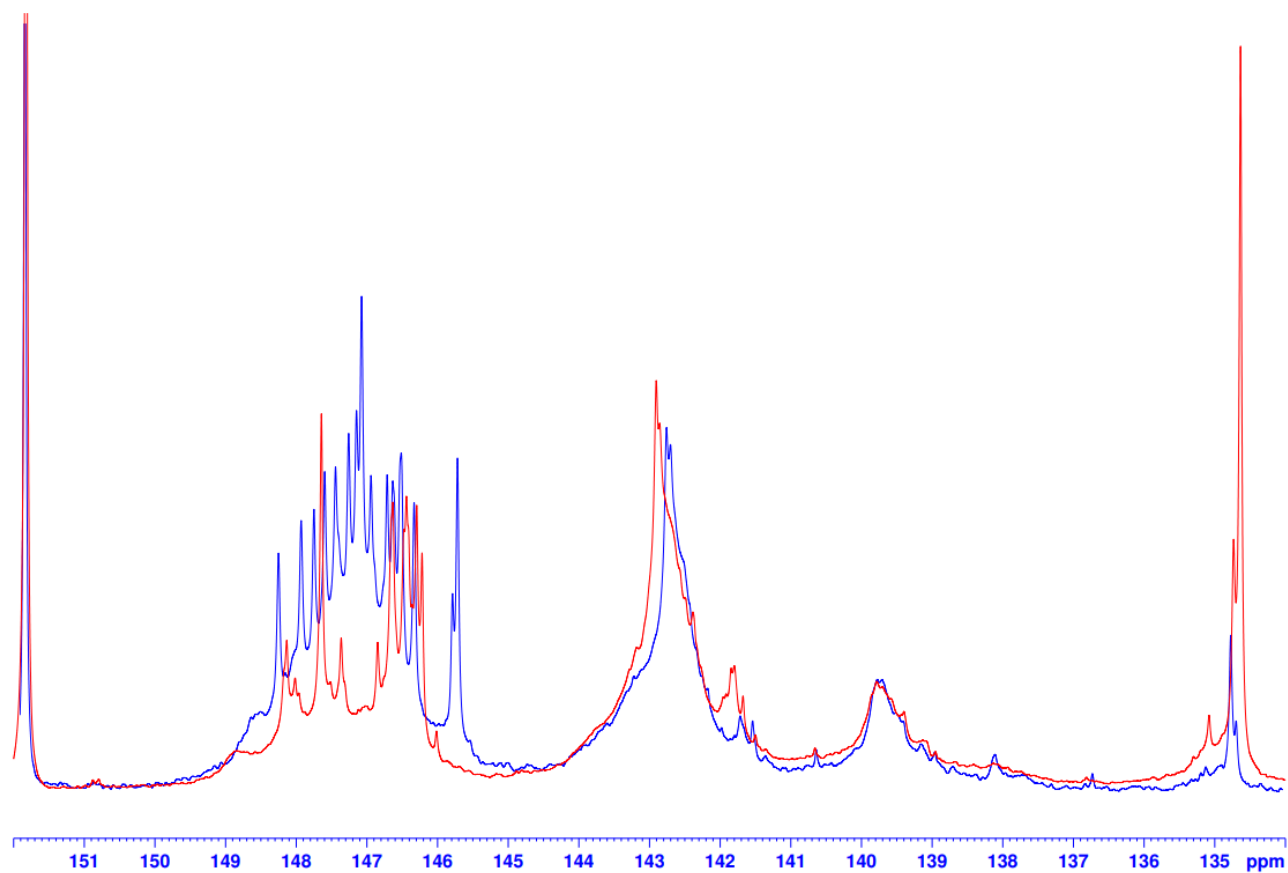
**Lisa 3.** Sünteesitud [Emim][Ac]  $^1\text{H}$ -TMR spekter.



**Lisa 4.** IP-spektrid modifitseerimata HL-st ja 24 h [Pyr][Ac]-DMSO segus atsetüülitud HL-st.



**Lisa 5.** THF frHL-i (sinine joon) ja TMR solvendis lahustunud atsetüülitud THF frHL-i (punane joon)  $^1\text{H}$ -TMR spektrite võrdlus.



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Lauri Kurvits,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose **Hüdrolüüsi ligniini funktsionaliseerimine protoonsete ioonsete vedelike keskkonnas**, mille juhendajateks on Henry Vider ja Siim Salmar, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Lauri Kurvits

**30.05.2024**