

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

© А. В. Белесов, А. В. Ладесов, С. А. Покрышкин, Д. С. Косяков\*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,  
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17

\* E-mail: d.kosyakov@narfu.ru

Поступила в Редакцию 4 июля 2020 г.  
После доработки 13 января 2021 г.  
Принята к публикации 19 января 2021 г.

*Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучен состав продуктов деструкции ионных жидкостей и древесины, выделяющихся в паровую фазу в ходе растворения лигноцеллюлозной биомассы в ацетате и метилсульфате 1-бутил-3-метилимидазолия и их бинарных смесях с диметилсульфоксидом. Установлено, что образование летучих соединений происходит при температурах  $>100^{\circ}\text{C}$ , а при  $150^{\circ}\text{C}$  их количество может достигать 6% от массы исходной реакционной смеси. Среди них преобладают метанол и бутанол, сложные эфиры уксусной и бензойной кислот, бутил- и метилимидазол, ароматические и алифатические амины, толуол. Присутствие древесины оказывает значительное влияние на процессы термического разложения ионных жидкостей, в том числе за счет наличия остаточной влаги. Применение в качестве растворителя древесины системы метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия–диметилсульфоксид приводит к выделению в паровую фазу большого количества токсичных и дурнопахнущих сераорганических соединений.*

Ключевые слова: ионные жидкости; бинарные растворители; древесина; лигноцеллюлозные материалы; ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия; метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия; лигнин

DOI: 10.31857/S0044461821030105

Лигноцеллюлозная биомасса является перспективным возобновляемым и доступным сырьем для получения разнообразных химических продуктов и материалов. Ее глубокая химическая переработка подразумевает в первую очередь разделение на полисахаридную и лигнинную составляющие и может быть реализована как традиционными методами (например, получение целлюлозы сульфитным, натронным или сульфатным способами), так и с использованием активно разрабатываемых в настоящее время «зеленых» технологий. В числе последних особое

место принадлежит применению ионных жидкостей, способных целиком растворять растительное сырье [1] с последующим его фракционированием путем раздельного осаждения отдельных компонентов [2].

Ионные жидкости представляют собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие ( $T_{пл} < 100^{\circ}\text{C}$ ) органические соли. Их высокая сольватирующая способность по отношению как к лигнину, так и полисахаридам связана с высокой реакционной способностью катионов и анионов ионных жидкостей, не имеющих сольватных оболочек в отсутствие

значительных количеств (до 20% [3]) молекулярного (неионного) растворителя. Экологичность ионных жидкостей как растворителей принято связывать с их низкой токсичностью, незначительным давлением паров, негорючестью и термостабильностью [4]. Эти свойства позволяют осуществлять эффективную регенерацию ионных жидкостей и многократно использовать их в замкнутом технологическом процессе [5].

Для растворения древесины наибольшее применение находят ионные жидкости на основе катионов алкилимидазолия [6–8], преимущественно 1-этил-3-метилимидазолия (emim) и 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim). В качестве анионов используют хлорид (дает твердые при комнатной температуре ионные жидкости), а также ацетат (OAc) и метилсульфат ( $\text{MeSO}_4$ ) [6, 9, 10], обеспечивающие более приемлемые температуры плавления ионных жидкостей ( $<0^\circ\text{C}$ ). Полнота и скорость растворения растительных биополимеров в ионных жидкостях возрастают при повышении температуры, типичный рабочий диапазон при этом составляет  $80\text{--}150^\circ\text{C}$  [11–13]. Его верхняя граница обусловлена термической стабильностью алкилимидазолиевых ионных жидкостей, активное разложение которых начинается при температурах выше  $170^\circ\text{C}$  [14].

В недавнем исследовании [6] нами предложен подход к фракционированию хвойной древесины, основанный на ее полном растворении в бинарной смеси [bmim]OAc–диметилсульфоксид (80:20 мас.). Добавка диметилсульфоксида обеспечила понижение вязкости ионной жидкости, а также снижение стоимости растворителя, не оказывая негативного влияния на процессы растворения лигноцеллюлозного материала и выделения отдельных компонентов из полученного раствора последовательным осаждением ацетоном (полисахариды) и водой (лигнин). Установлено, что полное растворение древесных опилок может быть достигнуто при температуре  $120^\circ\text{C}$  и времени обработки 4–6 ч. Полученная целлюлоза имела аморфную структуру и содержала до 15% остаточного лигнина, в то время как выделенный ионно-жидкостный лигнин отличался отсутствием примесей углеводов и оказался близким по свойствам к органосольвентным препаратам, таким как диоксанлигнин. С учетом наличия в нем заметных количеств азота выдвинуто предположение о возможности протекания побочных реакций с ионной жидкостью, приводящих к ковалентному связыванию алкилимидазолиевого катиона [15]. Еще одним побочным процессом варки древесины в среде ионной жидкости является выделение некоторого количества газообразных продуктов, состав которых

остался невыясненным. Их источником может являться как ионная жидкость или присутствующие в ней примеси, так и компоненты древесины, способные подвергаться глубокой деструкции в среде ионной жидкости при высоких температурах. Данный факт до сих пор не привлекал внимания исследователей и практически не отражен в литературе. Известно, что при термической деструкции алкилимидазолиевых ионных жидкостей образуются простые эфиры, кислоты, а также производные имидазола, при этом добавление компонентов древесины может приводить к понижению термической стабильности ионных жидкостей [16–20]. Большинство доступных в литературе исследований направлено на изучение термохимических параметров деструкции ионных жидкостей, а не состава образующихся соединений. В то же время наличие заметного количества газовых выбросов может поставить под сомнение экологичность ионных жидкостей как промышленных сред для переработки растительной биомассы и потребовать учета при разработке соответствующих технологий.

Цель работы — изучение закономерностей протекания процесса фракционирования древесины, характерной особенностью которого является использование ионных жидкостей на основе 1-бутил-3-метилимидазолия; выявление влияния условий проведения процесса (температура, продолжительность обработки, содержание остаточной влаги в используемом сырье) на состав образующихся летучих соединений.

### Экспериментальная часть

*Реактивы и материалы.* Ацетат и метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BASF quality,  $>95\%$ , Sigma-Aldrich, кат. № 39952 и 53177). Перед проведением экспериментов ионные жидкости осушали над молекулярным ситом 4A (ООО «НеваРеактив») в вакууме, контролируя остаточное количество влаги методом ИК-спектроскопии. Для приготовления бинарного растворителя использовали диметилсульфоксид квалификации х.ч. (ООО «Компонент-Реактив»). В качестве стандартных образцов для количественного анализа использовали диметилсульфоксид (кат. № 276855), бутилацетат (кат. № 270687), 1-метилимидазол (кат. № 336092), изопропанол (кат. № 34863), толуол (кат. № 34866) и фурфурол (кат. № 319910) чистотой  $>99\%$  (Sigma-Aldrich).

*Растительный материал.* В качестве объекта исследования использовали древесину ели *Picea Abies* (возраст дерева 60–80 лет) с содержанием лигнина и целлюлозы 28 и 48% соответственно. Древесину

предварительно нарезали на небольшие фрагменты и далее размалывали в шаровой мельнице (Retsch) до достижения размера частиц  $<0.2$  мм. Для удаления экстрактивных веществ (смоляные кислоты, липиды, фенольные соединения) полученную древесную муку экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 ч, после чего высушивали на воздухе. В экспериментах по изучению влияния влажности растительного сырья ее предварительно высушивали в вакууме в течение 1 сут.

*Идентификация газообразных продуктов.* Навеску опилок массой 50 мг смешивали с 1 г ионной жидкости (в случае бинарного растворителя добавляли 0.8 г ионной жидкости и 0.2 г диметилсульфоксида) в стеклянной виае емкостью 20 мл. Виалу герметизировали обжимной алюминиевой крышкой с силиконовой септой, имеющей тефлоновое покрытие, и выдерживали при заданной температуре (80, 100, 120 и 150°C) в твердотельном термостате в течение 24 ч. При аналогичных условиях проводили эксперименты с ионной жидкостью без добавления опилок. При изучении влияния влажности растительного сырья к опилкам добавляли 50 мг воды и после пропитки в течение нескольких минут добавляли ионную жидкость или ее смесь с диметилсульфоксидом по описанной выше процедуре.

Равновесную паровую фазу в виалах с исследуемыми образцами анализировали методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ-МС) с парофазным вводом. Использовали ГХ-МС систему GC-MS QP-2010 Ultra (Shimadzu), оснащенную роботизированным автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu) с обогреваемым газоплотным шприцем. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке Rxi-5Sil MS (Restek), 30 м  $\times$  0.25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм. Объем вводимой паровой фазы составлял 2 мл в режиме с делением потока 1:50 при повышенном давлении 100 кПа. Программа термостата: начальная температура 30°C выдерживалась 5 мин с последующим повышением до 250°C с шагом 20 град $\cdot$ мин $^{-1}$  и выдерживанием в течение 7 мин. Температура устройства ввода составляла 230°C. Газ-носитель — гелий (1 мл $\cdot$ мин $^{-1}$ ). Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме ионизации электронами (70 эВ) при сканировании диапазона  $m/z$  15–300, скорость сканирования 1600 Да $\cdot$ с $^{-1}$ . Обработка масс-спектров и идентификация газообразных продуктов производились с использованием программного обеспечения прибора GC-MS Solution и библиотеки масс-спектров NIST 14 (индекс сходимости полученного масс-спектра с библиотечным  $>800$ ).

*Анализ конденсата.* Навеску опилок массой 2.5 г и 50 г ионной жидкости (в случае бинарной смеси 40 г ионной жидкости и 10 г диметилсульфоксида) помещали в двугорлую стеклянную колбу емкостью 100 мл и выдерживали при температуре 150°C в течение 6 ч. Аналогичный эксперимент проводили без добавления опилок. В процессе выдерживания летучие продукты отгоняли с током азота (99.99%) и конденсировали в стеклянной криоловушке, охлаждаемой смесью льда с хлоридом натрия до температуры  $-15^\circ\text{C}$ . Полученный конденсат анализировали методом ГХ-МС в условиях, аналогичных описанным выше при использовании ввода жидкой пробы (0.3 мкл). Для определения концентраций компонентов конденсата использовали метод внешней калибровки по следующим анализам: метанол, диметилсульфоксид, бутилацетат, 1-метилимидазол, изопропанол, толуол, фурфурол. Исходную смесь указанных стандартов в ацетоне (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив») с концентрациями каждого компонента 10 мг $\cdot$ мл $^{-1}$  готовили весовым методом. Путем последовательных разбавлений ацетоном получали серию растворов в интервале концентраций 0.01–10 мг $\cdot$ мл $^{-1}$ , по которым осуществлялась градуировка ГХ-МС системы. При необходимости анализируемые конденсаты разбавляли ацетоном для получения концентраций в диапазоне градуировки. Из-за отсутствия стандартных образцов части идентифицированных соединений их концентрации оценивались полуколичественно с использованием имеющихся градуировок для 1-метилимидазола (азотсодержащие соединения), бутилацетата (сложные эфиры), метанола (спирты и серосодержащие соединения).

### Обсуждение результатов

Результаты ГХ-МС анализа равновесной паровой фазы над ацетатом 1-бутил-3-метилимидазолия (табл. 1) показывают, что при температуре 80°C ионная жидкость демонстрирует устойчивость — два обнаруживаемых в паровой фазе соединения (метанол и метилацетат), по-видимому, изначально присутствуют в исследуемом препарате в качестве примесей. Заметное образование продуктов разложения ионной жидкости начинается при нагревании до 100°C. Об этом свидетельствует переход в паровую фазу азотсодержащих соединений, важнейшими из которых являются 1-бутанамин, 1-бутилимидазол, триметиламин. В небольших количествах образуются также нитрилы уксусной и масляной кислот, а также диметилбутиламин. Среди не содержащих азот продуктов

Таблица 1

Компонентный состав равновесной паровой фазы над [bmim]OAc и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

Соединение	Площадь хроматографического пика, усл. ед., при температуре, °С			
	80	100	120	150
Метанол	580	1300	3500	11500
Метилловый эфир уксусной кислоты	870	3700	21700	95100
1-Бутанамин		280	1800	27500
1-Бутилимидазол		180	1700	32200
Триметиламин		125	800	3010
Метилловый эфир бутановой кислоты		100	500	1670
Бутиловый эфир уксусной кислоты		77	1600	46900
N-Бутилиден-1-бутиламин		44	1110	34200
2-Бутанон		41	190	520
Метилловый эфир пропановой кислоты		37	190	410
Бутаннитрил		14	64	1070
N,N-Диметил-1-бутиламин		5.3	1300	37000
Ацетонитрил		46	250	3400
N-Пропилизоцианат				16900
N-Метилэтиламин				8100
1-Метилимидазол				1870
1-Бутанол				800
N,N-Дибутилформамид				400

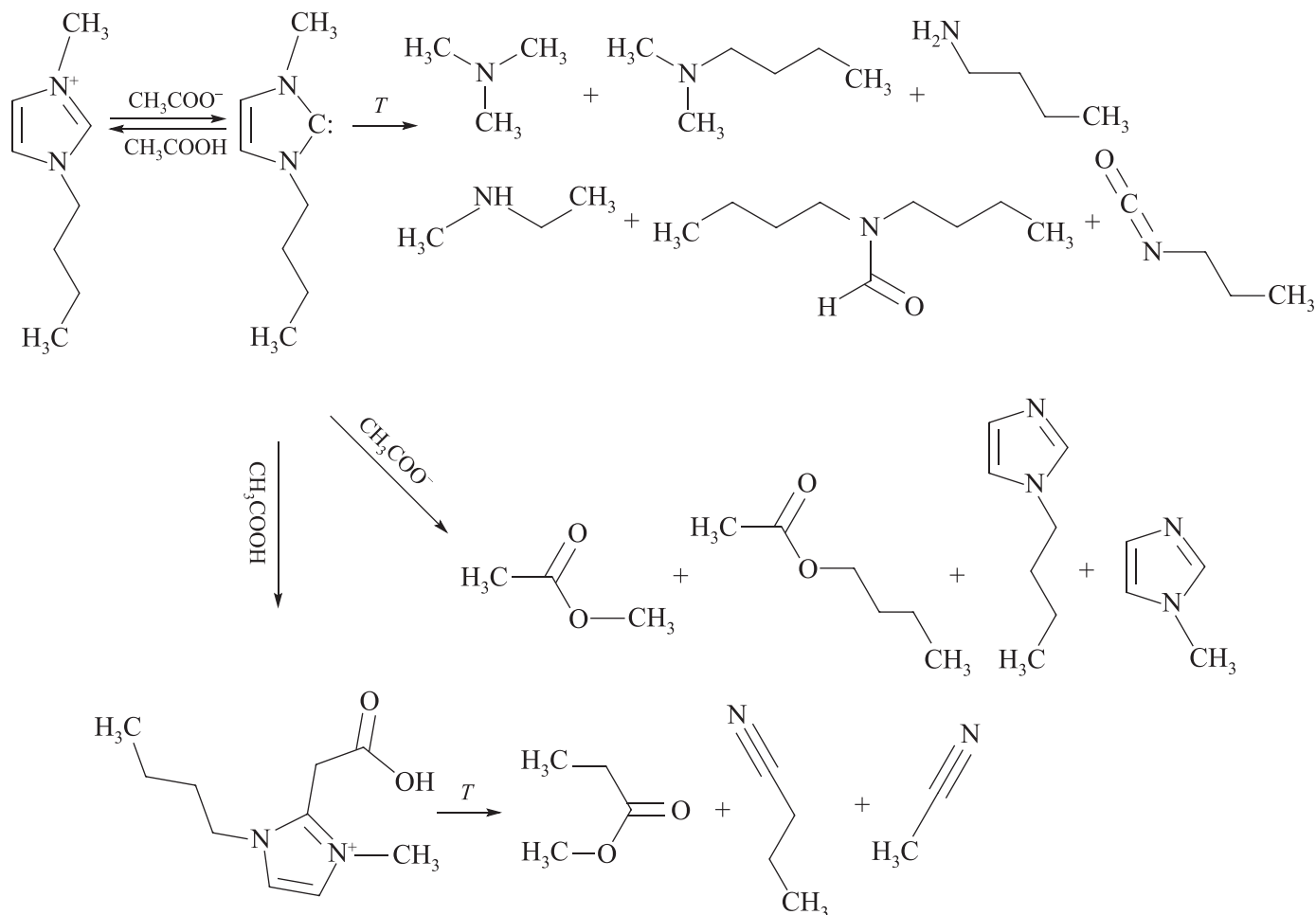
преобладает метилацетат, площадь пика которого составляет более 50% общей площади пиков всех детектируемых соединений.

Дальнейшее повышение температуры ведет к пропорциональному росту содержания указанных продуктов разложения в паровой фазе, а при достижении температуры 150°C в ней обнаруживаются новые компоненты, которые могут образовываться непосредственно из ионной жидкости и являться вторичными продуктами ее термической деградации. Среди них максимальная интенсивность сигналов на хроматограмме характерна для N-пропилизоцианата и метилэтиламина. Исходя из состава продуктов разложения [bmim]OAc очевидно, что в протекающих реакциях принимают участие как катион, так и анион ионной жидкости. Последний, по-видимому, играет ключевую роль и на начальном этапе деструкции 1-бутил-3-метилимидазолия за счет его депротонирования (C—H-связь при C<sub>2</sub>-атоме обладает повышенной кислотностью) с образованием нестабильного и реакционноспособного гетероциклического карбена [17], подвергающегося дальнейшим превращениям с раскрытием цикла (см. схему).

Протекание данных реакций будет в значительной степени зависеть от степени депротонирования катиона [bmim]<sup>+</sup> на начальной стадии и, следовательно, основности аниона. В связи с этим закономерна большая термическая стабильность ионной жидкости [bmim]MeSO<sub>4</sub>, анион которой обладает меньшим сродством к протону (образует сильную метилсерную кислоту). Это наглядно демонстрируется результатами анализа паровой фазы над метилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия (табл. 2), в которой обнаруживается только одно азотсодержащее соединение (диэтилбензиламин), на долю которого приходится менее 5% общей площади хроматограммы. Наибольшие сигналы принадлежат метанолу и толуолу, которые могут быть продуктами разложения ионной жидкости или присутствовать в ней в виде примесей. При повышенных температурах значительные сигналы дает группа метиловых эфиров низших жирных кислот и бензойной кислоты, образующихся, вероятно, за счет метилирующего действия аниона ионной жидкости.

Такие соединения, как бутаналь, ацетон, метоксиметан, 2-метил-2-пропеналь, 2-этилакролеин и 2-про-

Схема предполагаемого механизма термической деструкции ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия



пеналь, могут образовываться в результате окисления примесей и побочных реакций, механизм которых на данный момент трудно установить.

Состав паровой фазы над системой ионная жидкость–древесина должен включать как продукты термического разложения, характерные для отдельных ее составляющих, так и специфические соединения, образование которых обусловлено взаимодействием ионной жидкости с компонентами растительного материала. К таким взаимодействиям помимо перехода в системе ионная жидкость–растворитель из древесины остаточной влаги и изменения pH среды можно отнести также образование продуктов присоединения 1-бутил-3-метилимидазолия к карбонильным группам лигнина, в пользу которого говорят недавние исследования [15]. Результаты парофазного ГХ-МС анализа смесей [bmim]OAc и [bmim]MeSO<sub>4</sub> с древесной мукой позволили обнаружить более десяти основных компонентов, переходящих в газовую фазу и отсутствующих в значительных количествах в парах над чистым препаратом ионной жидкости (табл. 3).

Обращает на себя внимание, что среди появившихся в паровой фазе над системой [bmim]OAc–древесина дополнительных компонентов преобладают азотсодержащие соединения. Это говорит о значительном влиянии древесины на процессы термического разложения ионной жидкости. Наиболее активно они развиваются при температуре 150°C, когда в паровой фазе появляются значительные количества ациклических соединений — дибутилформамида, дибутилацетамида и алифатических аминов. Появление больших количеств ацетона и толуола в составе газовой фазы, несопоставимых с количествами, обнаруженными над чистым [bmim]OAc, может быть связано с термической деградацией компонентов древесины, в частности лигнина, в среде ионной жидкости.

Иная картина характерна для системы [bmim]MeSO<sub>4</sub>–древесина. В парах над ней в заметных количествах обнаруживается только одно дополнительное (по сравнению с чистой ионной жидкостью) азотсодержащее соединение — 1-бутилимидазол. Основу же компонентного состава продуктов взаимодействия ионной жидкости с древесиной составляют

Таблица 2

Компонентный состав равновесной паровой фазы над [bmim]MeSO<sub>4</sub> и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

Соединение	Площадь хроматографического пика, усл. ед., при температуре, °С			
	80	100	120	150
Метанол	150	980	9800	44200
1-Бутанол	260	510	590	68
Толуол	4300	6500	18000	13400
Бензальдегид	12	48	160	540
о-Ксилол	12	22	56	55
н-Бутаналь	43	99	55	72
Ацетон	19	33	37	200
Диметоксиметан	310	390	1320	790
N,N-Диэтилбензиламин	77	230	1200	3390
Метилловый эфир уксусной кислоты	61	100	280	170
Метилловый эфир бутановой кислоты	33	60	200	130
Метилловый эфир муравьиной кислоты	27	46	130	510
Метилловый эфир бензойной кислоты	—	25	68	210
Метилловый эфир пропановой кислоты	—	18	26	30
4-Гептанон	—	15	26	27
3-Бутен-2-он	—	11	58	730
2-Этилакролеин	—	—	—	350
2-Метил-2-пропеналь	—	—	—	68
Метилловый эфир 2-(фенилметокси)-пропановой кислоты	—	—	—	280
2-Пропеналь	—	—	—	98

метилпропионат (в незначительных количествах обнаружен над чистой ионной жидкостью), дибутиловый эфир, *n*-ксилол, метоксиметилбензол, углеводороды. При максимальной температуре добавляются несколько соединений, среди которых кротонный альдегид, известный своими раздражающими свойствами.

В целом большинство соединений, выделяющихся в паровую фазу при обработке древесины в обеих исследованных ионных жидкостях, представляют собой существенную опасность вследствие их токсичности для человека и негативного воздействия на окружающую среду.

Значительное влияние на состав образующихся паров может оказывать наличие воды в растительном сырье, а также в составе применяемой ионной жидкости в качестве примеси. Эксперименты с введением небольших количеств воды (5%) в ионной жидкости показали отсутствие заметного влияния влаги на состав паровой фазы как в случае [bmim]OAc, так и [bmim]MeSO<sub>4</sub>. Однако при увеличении влажности древесины, растворяемой в ионной жидкости, наблюдаются существенные изменения в

компонентном составе переходящих в газовую фазу соединений. Наиболее выражен этот эффект для [bmim]OAc, для которого характерно как увеличение площадей пиков обнаруженных ранее соединений (на 40%), так и появление в парах ряда азидов (метилпиразин, этилпиразин, 2-этил-3-метилпиразин, 1-бутилпиirroлидин, 3-этилпиридин). Для системы [bmim]MeSO<sub>4</sub>-древесина наличие влаги в меньшей степени отражается на составе паровой фазы. Наблюдается увеличение площадей пиков метиловых эфиров, значительное уменьшение содержания 1-бутилимидазола и появление интенсивного пика фурфурола. Последний является продуктом гидролиза и деструкции углеводов в кислой среде, образующейся в присутствии воды.

Добавление соразтворителя способно оказывать значительное влияние на состав газовой фазы как за счет разбавления ионной жидкости и изменения условий ее термической деградации, так и за счет образования специфических продуктов деструкции самого молекулярного растворителя. Эксперименты по введению в исследуемые ионные жидкости и их

Таблица 3

Компоненты равновесной паровой фазы, образующиеся при действии ионной жидкости на древесину, и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

Ионная жидкость	Соединение	Площадь хроматографического пика, усл. ед., при температуре, °С			
		100	120	150	
[bmim]OAc	Ацетон	9600	12700	2170	
	Толуол	5300	9670	3870	
	1-Метилпиррол	54	1620	1900	
	1-Бутилпиррол	89	1900	1800	
	2-Этил-4-метилпиррол	—	310	1490	
	Этилацетат	—	17	520	
	Пропаннитрил	—	80	312	
	N-Этил-1-бутанамин	—	—	7500	
	N-Этил-N-метил-1-бутанамин	—	—	4800	
	N,N-Диэтил-1-бутанамин	—	—	1400	
	N,N-Дибутилформаид	—	—	3200	
	N-Бутилацетамид	—	—	1650	
	[bmim]MeSO <sub>4</sub>	1-Бутилимидазол	44	100	430
		Ундекан	26	47	63
1-Децен		29	48	70	
n-Бутиловый эфир		26	94	140	
Метилпропионат		—	100	520	
n-Ксилол		—	81	140	
Метоксиметилбензол		—	39	130	
2,2-Диметоксибутан		—	—	230	
1,1-Диметоксипропан		—	—	110	
Метилакрилат		—	—	180	
Метакролеин		—	—	340	
Пропаналь		—	—	110	

смеси с древесиной 20% диметилсульфоксида показали, что состав продуктов разложения ионных жидкостей и древесины, переходящих в паровую фазу, не претерпевает существенных изменений. В случае [bmim]OAc за счет изменения условий депротонирования катиона [bmim] уже при 100°C наблюдается появление небольших количеств бутилиденбутанамина и бутилдиметиламина. Как и следовало ожидать, введение диметилсульфоксида не привело к появлению новых азотсодержащих продуктов разложения [bmim]MeSO<sub>4</sub>.

Характерной особенностью диметилсульфоксида является его частичная деградация при нагревании в среде ионных жидкостей и особенно их смесей с древесиной. В ее механизме значительную роль играют восстановительные процессы с образованием органических соединений двухвалентной серы. Если в присутствии [bmim]OAc в паровой фазе детектируются (помимо самого диметилсульфоксида)

лишь слабые сигналы диметилсульфида, то в среде [bmim]MeSO<sub>4</sub> состав серосодержащих соединений становится разнообразным, а их количества в паровой фазе оказываются сопоставимыми с основными упомянутыми продуктами разложения ионной жидкости. При температурах 100–120°C идентифицированы бисметилсульфанилметан, метил- и этилмеркаптаны, диметилдисульфид, а при нагревании до 150°C дополнительно появляется меркаптоэтанол. Указанные соединения относятся к дурнопахнущим и обладают заметной токсичностью, что не позволяет рекомендовать применение диметилсульфоксида в сочетании с метилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия.

Для оценки реальных количеств побочных продуктов, способных выделяться в паровую фазу при реализации технологий фракционирования древесины в среде ионной жидкости, был поставлен эксперимент по отгонке летучих и полунлетучих соединений из реакционной смеси с потоком инертного газа, их сбору

Таблица 4

Количества конденсатов паровой фазы, образовавшихся при нагреве реакционных смесей при 150°C в течение 6 ч

Ионная жидкость	Количество конденсата, % от исходной реакционной смеси, для системы			
	ионная жидкость	ионная жидкость–древесина	ионная жидкость–диметилсульфоксид	ионная жидкость–диметилсульфоксид–древесина
[bmim]OAc	2.1	0.97	1.9	5.6
[bmim]MeSO <sub>4</sub>	1.6	1.2	2.3	6.3

Таблица 5

Состав конденсатов паровой фазы при температуре 150°C и времени отгонки 6 ч для ионных жидкостей и их смесей с диметилсульфоксидом и древесиной

Ионная жидкость	Соединение	Концентрация, мг·мл <sup>-1</sup> , для реакционной смеси				
		ионная жидкость	ионная жидкость–древесина	ионная жидкость–диметилсульфоксид	ионная жидкость–диметилсульфоксид–древесина	
[bmim]OAc	Диметилсульфоксид	—	—	467.3	174.5	
	1-Бутилимидазол	23.8	183.0	36.6	81.4	
	Метанол	8.6	21.7	24.1	21.2	
	Метилловый эфир уксусной кислоты	11.1	8.3	11.8	14.3	
	Бутиловый эфир уксусной кислоты	16.6	19.2	8.2	11.8	
	1-Бутанамин	3.2	4.1	5.7	0.5	
	N,N-Диметил-1-бутанамин	3.4	2.1	5.3	8.7	
	1-Метилимидазол	2.9	23.2	1.6	1.6	
	N-Бутилацетамид	1.9	6.6	0.6	1.4	
	1-Бутанол	1.5	8.5	0.3	5.3	
	Изопропанол	2.3	0.0	0.2	0.2	
	Ацетонитрил	3.3	1.5	—	—	
	[bmim]MeSO <sub>4</sub>	Метанол	25.7	35.2	24.8	33.2
		Изопропанол	13.4	4.1	0.0	0.0
N,N-Диэтилбензиламин		5.4	5.3	17.2	2.8	
Бензальдегид		1.2	1.8	2.3	0.3	
1-Бутилимидазол		0.7	0.1	4.3	0.9	
Метилбензоат		0.6	0.4	0.9	—	
1-Бутанол		0.5	0.4	0.2	—	
1,2-Этандиол		0.1	—	40.1	50.3	
Диметилсульфоксид		—	—	435.5	69.0	
Бисметилсульфанилметан		—	—	71.7	73.9	
2-Метилтиоэтанол		—	—	55.9	119.5	
Диметилдисульфид		—	—	21.6	97.3	
n-Дитиан-1,2-диол		—	—	10.1	2.9	
Ацетон		—	0.2	5.7	6.9	
Диметилсульфид		—	—	3.1	44.9	
Толуол		—	0.7	0.6	0.6	
Фурфурол		—	0.9	—	—	



в криоловушке и количественному (для некоторых компонентов полуколичественному) анализу методом ГХ-МС. Массы образовавшихся конденсатов при температуре обработки 150°C и продолжительности 6 ч (табл. 4) в большинстве случаев превышают 1% от массы реакционной смеси и сильно зависят от состава последней. Примечательно, что добавление к ионной жидкости древесины приводит к уменьшению количества отгоняемого из системы конденсата, этот эффект наиболее выражен для [bmim]OAc, что говорит о стабилизации данной ионной жидкости при высоких температурах в присутствии растительного материала. Добавление древесной муки к системе ионная жидкость–диметилсульфоксид, напротив, ведет к значительному росту объемов конденсата, основу которого составляет диметилсульфоксид.

Результаты анализа полученных конденсатов (табл. 5) ожидаемо показали присутствие в них соединений, обнаруженных методом парофазного анализа (табл. 1–3). Основу их состава формируют вода, метанол, а в случае [bmim]OAc также 1-бутанол и 1-бутилимидазол, суммарное содержание которых достигает ~80%. Обращает на себя внимание абсолютное доминирование 1-бутилимидазола (>500 г·л<sup>-1</sup>) в конденсате паровой фазы, отобранной над чистым ацетатом 1-бутил-3-метилимидазолия, и двукратное снижение его концентрации (четырёхкратное снижение общего количества) при введении в ионную жидкость древесных опилок. Данное наблюдение хорошо согласуется с представленными выше результатами (табл. 1–3), демонстрирующими повышение термической устойчивости ионной жидкости в присутствии растительного материала.

При применении в качестве соразтворителя диметилсульфоксида его содержание в конденсате достигает ~40% и снижается при переходе к системе ионная жидкость–древесина пропорционально росту общего объема жидкости. Важно отметить, что для системы [bmim]MeSO<sub>4</sub>–диметилсульфоксид–древесина масса выделяемых сераорганических соединений (помимо диметилсульфоксида) превышает 20% от массы конденсата и достигает 1.2% от массы исходной реакционной смеси.

### Выводы

При создании новых способов и технологий переработки и фракционирования лигноцеллюлозного сырья, основанных на растворении растительной биомассы в ионных жидкостях и их смесях с молекулярными растворителями, необходимо учитывать протекание побочных процессов деструкции компо-

нентов растворителя и лигноцеллюлозы, сопровождающихся выделением десятков летучих и полулетучих соединений. При использовании ионных жидкостей на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия к ним относятся в первую очередь метанол и бутанол, бутил- и метилимидазол, ароматические и алифатические амины. Введение в ионную жидкость древесины оказывает значительное влияние на компонентный состав паровой фазы над раствором, в том числе за счет участия остаточной влаги в процессах деструкции ионной жидкости. Применение диметилсульфоксида в качестве соразтворителя для [bmim]MeSO<sub>4</sub> приводит к выделению в паровую фазу большого количества токсичных и дурнопахнущих сераорганических соединений, что не позволяет рекомендовать такую систему для практического использования.

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00282). Работа А. В. Белесова поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований для аспирантов № 20-33-90153-асп.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Белесов Артём Владимирович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9857-4373>

Ладесов Антон Владимирович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9102-9578>

Покрышкин Сергей Александрович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1775-9606>

Косяков Дмитрий Сергеевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5223-6857>

### Список литературы

- [1] Kilpeläinen I., Xie H., King A., Granstrom M., Heikkinen S., Argyropoulos D. S. Dissolution of wood in ionic liquids // J. Agric. Food. Chem. 2007. V. 55. N 22. P. 9142–9148. <https://doi.org/10.1021/jf071692e>

- [2] Lan W., Liu C.-F., Sun R.-C. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction // *J. Agric. Food. Chem.* 2011. V. 59. N 16. P. 8691–8701. <https://doi.org/10.1021/jf201508g>
- [3] Ладесов А. В., Косяков Д. С., Боголицын К. Г., Горбова Н. С. Сольватохромные параметры полярности бинарных смесей ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой, метанолом и диметилсульфоксидом // *ЖФХ.* 2015. Т. 89. № 10. С. 1814–1820. <https://doi.org/10.7868/S0044453715100167>  
[Ladesov A. V., Kosyakov D. S., Bogolitsyn K. G., Gorbova N. S. Solvatochromic polarity parameters for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate with water, methanol, and dimethylsulfoxide // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2015. V. 89. N 10. P. 1814–1820. <https://doi.org/10.1134/S0036024415100167>].
- [4] Amde M., Liu J.-F., Pang L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: A review // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. N 21. P. 12611–12627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123>
- [5] Shill K., Padmanabhan S., Xin Q., Prausnitz J. M., Clark D. S., Blanch H. W. Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: Enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle // *Biotechnol. Bioeng.* 2011. V. 108. N 3. P. 511–520. <https://doi.org/10.1002/bit.23014>
- [6] Ладесов А. В., Белесов А. В., Кузнецова М. В., Почтовалова А. С., Малков А. В., Шестаков С. Л., Косяков Д. С. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия–диметилсульфоксид // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 4. С. 663–670 [Ladesov A. V., Belesov A. V., Kuznetsova M. V., Pochtvalova A. S., Malkov A. V., Shestakov S. L., Kosyakov D. S. Fractionation of wood with binary solvent 1-butyl-3-methylimidazolium acetate + dimethyl sulfoxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040201>].
- [7] Pinkert A., Goeke D. F., Marsh K. N., Pang S. Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: Investigations on the use of food additive-derived ionic liquids // *Green Chem.* 2011. V. 13. N 11. P. 3124. <https://doi.org/10.1039/c1gc15671c>
- [8] Pu Y., Jiang N., Ragauskas A. J. Ionic liquid as a green solvent for lignin // *J. Wood Chem. Technol.* 2007. V. 27. N 1. P. 23–33. <https://doi.org/10.1080/02773810701282330>
- [9] Ovejero-Pérez A., Rigual V., Domínguez J. C., Alonso M. V., Oliet M., Rodríguez F. Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 157. N 15. P. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.194>
- [10] 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. V. 13. N 9. P. 2489–2499. <https://doi.org/10.1039/c1gc15374a>
- [11] Zhang P., Dong S.-J., Ma H.-H., Zhang B.-X., Wang Y.-F., Hu X.-M. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids // *Ind. Crops Prod.* 2015. V. 76. N 1. P. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.037>
- [12] Castro M. C., Rodríguez H., Arce A., Soto A. Mixtures of ethanol and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate for the fractionated solubility of biopolymers of lignocellulosic biomass // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 29. P. 11850–11861. <https://doi.org/10.1021/ie501956x>
- [13] Verdía P., Brandt A., Hallett J. P., Ray M. J., Welton T. Fractionation of lignocellulosic biomass with the ionic liquid 1-butylimidazolium hydrogen sulfate // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 3. P. 1617. <https://doi.org/10.1039/c3gc41742e>
- [14] Clough M. T., Geyer K., Hunt P. A., Mertes J., Welton T. Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: Trends and mechanisms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. N 47. P. 20480–20495. <https://doi.org/10.1039/c3cp53648c>
- [15] Belesov A. V., Ladesov A. V., Pikovskoi I. I., Faleva A. V., Kosyakov D. S. Characterization of ionic liquid lignins isolated from spruce wood with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and methyl sulfate and their binary mixtures with DMSO // *Molecules.* 2020. V. 25. N 11. P. 2479. <https://doi.org/10.3390/molecules25112479>
- [16] Chiarotto I., Feroci M., Inesi A. First direct evidence of N-heterocyclic carbene in bmim acetate ionic liquids. An electrochemical and chemical study on the role of temperature // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 16. P. 7840–7843. <https://doi.org/10.1039/c7nj00779e>
- [17] Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M. C., Chu Y. H. On the chemical stabilities of ionic liquids // *Molecules.* 2009. V. 14. N 9. P. 3780–3813. <https://doi.org/10.3390/molecules14093780>
- [18] Yan F., Dhupal N. R., Kim H. J. CO<sub>2</sub> capture in ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate: A concerted mechanism without carbene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 2. P. 1361–1368. <https://doi.org/10.1039/c6cp06556b>
- [19] Wendler F., Todi L. N., Meister F. Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose // *Thermochim. Acta.* 2012. V. 528. N 1. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.015>
- [20] Ohtani H., Ishimura S., Kumai M. Thermal decomposition behaviors of imidazolium-type ionic liquids studied by pyrolysis-gas chromatography // *Anal. Sci.* 2008. V. 24. N 10. P. 1335–1340. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1335>