

УДК 665.7.032.56

DOI: 10.15372/KhUR2019155

## Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ

К. М. ШПАКОДРАЕВ<sup>1</sup>, С. И. ЖЕРЕБЦОВ<sup>1</sup>, О. В. СМОТРИНА<sup>1</sup>, Н. В. МАЛЫШЕНКО<sup>1</sup>,  
Л. В. СОТНИКОВА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово (Россия)

E-mail: shpakodraevkm@mail.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН,  
Новосибирск (Россия)

(Поступила 14.02.19; после доработки 27.03.19)

### Аннотация

Приведены данные группового и компонентного состава этанольного экстракта бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. С использованием методов жидкостной хроматографии, <sup>13</sup>C ЯМР (CPMAS) и ИК-Фурье спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии показано, что в состав экстракта входят насыщенные и непредельные углеводороды, спирты, ароматические соединения, карбоновые кислоты и фенолы. Идентифицированы следующие биологически активные вещества: 1-докозен,  $\gamma$ -токоферол, октадекановая кислота, ферругинол, эйкозан, сугиол,  $\beta$ -амирин, сосредоточенные главным образом в неомыляемой фракции этанольного экстракта.

**Ключевые слова:** буроугольный битум, биологически активные вещества, компонентный состав

### ВВЕДЕНИЕ

Переработка бурых углей – один из важнейших вопросов в рамках решения проблемы комплексного использования твердых горючих ископаемых (ТГИ) с целью получения ряда продуктов для практического применения [1–3]. Одним из перспективных направлений переработки ТГИ является экстракция битумов различными органическими растворителями. Битумы состоят из восковой и смоляной частей [4]. Восковая часть – сырой горный воск – ценный продукт, стоимость которого на мировом рынке достигает 3000 евро за 1 т [1], а после переработки значительно возрастает. Смоляную составляющую битумов в настоящее время относят к классу отходов.

Содержание битумов различно для каждого вида ТГИ: в бурых углях 5–33 %, в торфе –

5–28 %, в каменных углях – до 5 % [5]. Выход и состав получаемых битумов зависят от ряда факторов: вида обрабатываемого ТГИ, способа проведения экстракции, температуры и длительности процесса, химической природы применяемого органического растворителя. Экстракция растворителями, температура кипения которых ниже температуры термического разложения органического вещества ТГИ, позволяет извлекать вещества без изменения их состава. Это важно для изучения органического состава и структуры ТГИ [4].

Битумы бурых углей представляют собой источник ряда веществ и продуктов с высокой практической значимостью [6, 7]. В составе битумов (восках и смолах) установлено присутствие *n*-, *изо*- и циклоалканов, спиртов, карбоновых кислот, стероидов, карбонильных соединений. Биологически активные вещества (БАВ), в

больших концентрациях присутствующие в битумах, могут быть выделены в чистом виде и использованы в различных областях: медицине, сельском хозяйстве, косметической промышленности и др. [8].

Цель настоящей работы – исследование состава этанольного экстракта бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна для выделения БАВ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этанольный экстракт получали из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна по методу Грефе [9]. Схема разделения

этанольного экстракта (ЭЭ) на омыляемую (ЭЭО) и неомыляемую (ЭЭН) фракции представлена на рис. 1. Данные технического и элементного анализа исходного и дебитуминированного углей приведены в табл. 1.

Этанольный экстракт разделяли на более узкие фракции методом жидкостной колоночной хроматографии (ЖХ) на стеклянных колонках длиной 500 мм, диаметром 10 мм, заполненных силикагелем ГОСТ 3956–76 (размер зерен силикагеля 0.2–0.5 мм). При хроматографировании применяли последовательно следующие элюенты: толуол, этилацетат, бутанол, этанол, смесь этанол/муравьиная кислота (1 : 1). Остаточную фракцию извлекали горячим бутанолом. Выход

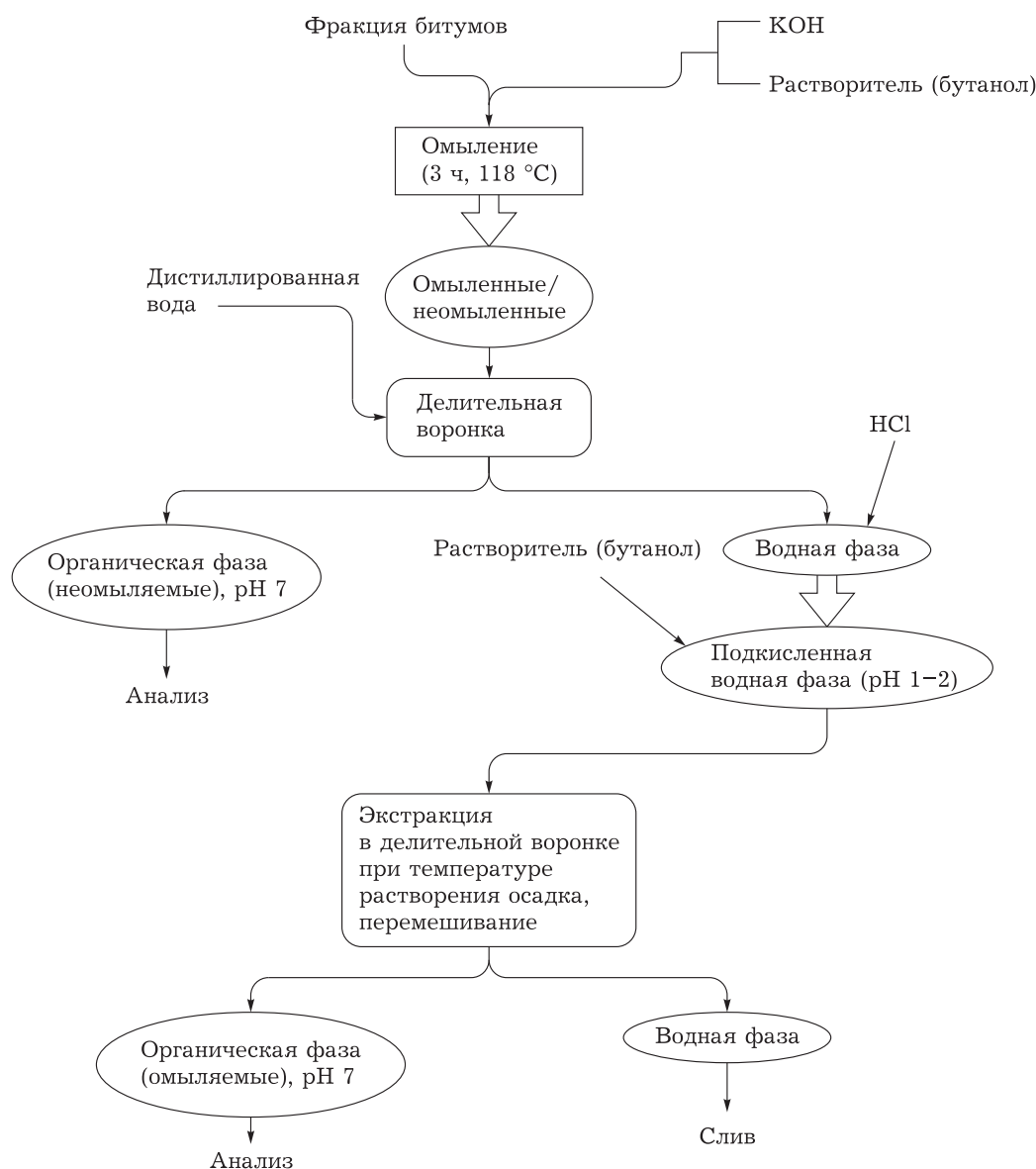


Рис. 1. Схема разделения этанольного экстракта на омыляемую и неомыляемую фракции.

ТАБЛИЦА 1

Данные технического и элементного анализа образцов угля

Образец угля	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %	C <sup>daf</sup> , %	H <sup>daf</sup> , %	Атомное отношение Н/С	(O + N + S), % по разности	E <sup>daf</sup> , %
Исходный	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4	12.2
Дебитуминированный	7.5	27.0	64.4	63.6	5.9	1.1	30.5	–

Примечания. 1. W<sup>a</sup> – аналитическая влага, A<sup>d</sup> – зольность на сухую пробу, V<sup>daf</sup> – выход летучих, C<sup>daf</sup> – содержание углерода, H<sup>daf</sup> – содержание водорода, E<sup>daf</sup> – выход этанольного экстракта, daf – сухая беззольная проба. 2. Прочерк – отсутствует.

фракций контролировали по показателю преломления используемого элюента [10].

Состав исследуемого ЭЭ бурого угля, его фракций ЭЭО и ЭЭН, а также фракций, полученных при разделении методом ЖХ, изучали с привлечением методов ИК- (FTIR), <sup>13</sup>C ЯМР- (CPMAS) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Запись ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре “Инфралюм ФТ-801” (Россия) при разрешении 4 см<sup>-1</sup> с накоплением 16 сканов в диапазоне 4000–550 см<sup>-1</sup> в сухом KBr.

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе Bruker Physik AG WP-200 (Германия) на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS). Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг измерялся относительно сигнала тетраметилсилана.

ХМС-анализ проводили на хроматографе Agilent 6890N (США) с масс-селективным детектором Agilent 5973: капиллярная колонка HP-5ms; температура испарителя 290 °С; удаление растворителя – 4 мин; деление потока

50 : 1; скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин; объем пробы для анализа 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от 50 °С с выдержкой 3 мин до 280 °С со скоростью 5 °С/мин; выдержка при 280 °С 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току. Идентификацию компонентного состава исследуемых образцов осуществляли с использованием библиотеки спектров NIST-8 и Wiley. Для хроматографического разделения фракции битумов были дополнительно этерифицированы бутанолом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов ЭЭ бурого угля, его фракций ЭЭО и ЭЭН. Отнесение полос поглощения ИК-спектров проводили на основе литературных источников [11–15]. Установлено, что ЭЭ – сложная многокомпонентная смесь веществ: алканов, спиртов, фенолов, непредельных углеводородов, карбоновых кислот, сложных эфиров неразветвленных предельных карбоновых кислот и небольшого количества соединений ароматического характера. Фракция

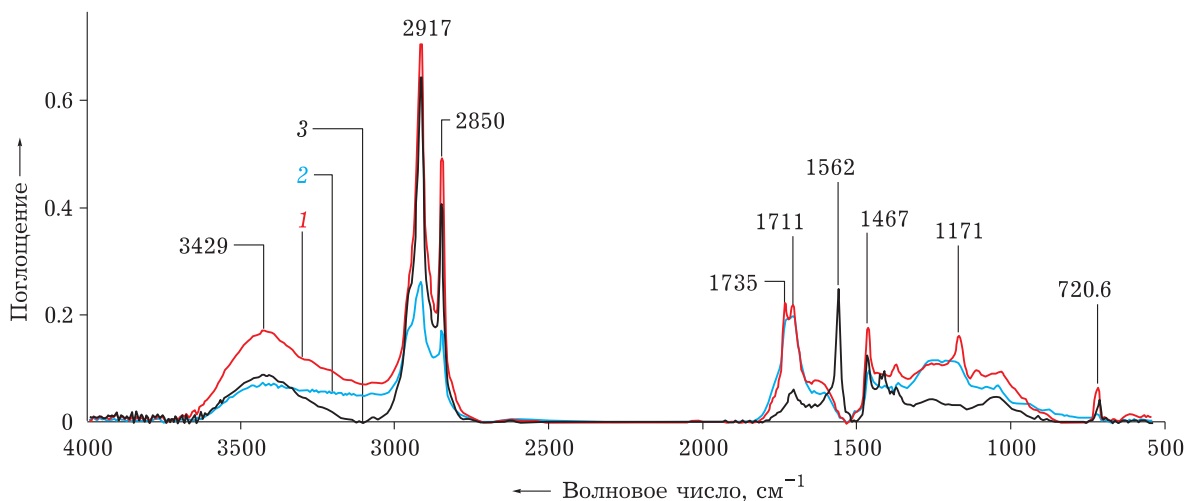


Рис. 2. ИК-спектры этанольного экстракта (1) бурого угля и его омыляемой (2) и неомыляемой (3) фракций.

ТАБЛИЦА 2

Интегральные интенсивности сигналов функциональных групп по спектрам  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) экстрактов, %

Образец	Спектральные области функциональных групп, м. д.							$f_a$	$f_{al}$
	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5		
	C=O	COOH	C <sub>ar-O</sub>	C <sub>ar</sub>	C <sub>O-alk-O</sub>	C <sub>alk-O</sub>	C <sub>alk</sub>		
ЭЭ	2.3	2.9	1.9	6.9	2.6	11.6	70.9	8.8	85.2
ЭЭО	2.9	3.9	2.7	9.1	2.7	13.8	64.2	11.8	80.7
ЭЭН	1.6	1.8	1.3	4.8	2.2	9.8	77.9	6.1	90.0

Примечание.  $f_a$  – степень ароматичности,  $f_{al}$  – степень алифатичности, С – атомы углерода соответствующих функциональных групп

ЭЭО представлена веществами группы алканов и карбоновых кислот. Спирты, присутствующие в ЭЭО, являются продуктами гидролиза сложных эфиров, протекающего в условиях процесса омыления. В ЭЭН преобладают вещества группы алканов и спиртов. Карбоновые кислоты, содержащиеся в этой фракции, – продукты разложения сложных эфиров природного происхождения.

Интегральные интенсивности сигналов, полученные методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CPMAS) для ЭЭ битума, его фракций ЭЭО и ЭЭН, представлены в табл. 2. Отнесения сигналов выполнены на основе литературных источников [14, 15]. Согласно полученным данным, образец ЭЭ представляет смесь алканов, кислот, спиртов и ароматических соединений.

Составы фракций ЭЭО и ЭЭН, по результатам анализа ИК- и ЯМР-спектров, представлены аналогичными группами веществ. На ЯМР-спектре образца ЭЭО наблюдается снижение интегральной интенсивности сигнала в области алканов и возрастание интегральных интенсивностей сигналов от кислот, фенолов и спиртов по сравнению со спектром образца ЭЭ. Большая часть соединений ароматического характера, присутствующих в ЭЭ, при разделении переходит во фракцию ЭЭО.

Для образца ЭЭН наблюдается возрастание интегральной интенсивности сигнала в области алканов, интегральные интенсивности сигналов областей, соответствующих другим группам, уменьшаются.

По данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии [16] рассчитаны структурно-групповые параметры для исследуемых образцов ЭЭ, ЭЭО и ЭЭН – степень ароматичности ( $f_a$ ) и степень алифатичности ( $f_{al}$ ), %:  $f_a = C_{ar-O} + C_{ar}$  и  $f_{al} = C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk}$  (см. табл. 2), где С – атомы углерода функциональных групп, ar – арильная и alk – алкильная группы.

Расчеты показали (см. табл. 2), что в образцах ЭЭ, ЭЭО и ЭЭН преобладают соединения алифатического характера.

Методом ХМС исследован групповой и компонентный состав фракций ЭЭ, ЭЭО, ЭЭН (табл. 3). Согласно полученным данным, в ЭЭ в наибольших количествах присутствуют спирты, алкены, кислоты, стеринны, фенолы и терпены.

Применение метода ЖХ эффективно для разделения битумов. Разделение ЭЭ позволило получить более узкие фракции веществ, которые в дальнейшем исследовались методом ХМС. Групповое отнесение веществ, обнаруженных в полученных фракциях, представлено в табл. 4. Во фракциях, элюированных толуолом, наибо-

ТАБЛИЦА 3

Групповой состав этанольного экстракта (ЭЭ), его омыляемой (ЭЭО) и неомыляемой (ЭЭН) частей для веществ с совпадением по базам NIST более 70 %, полученный методом ХМС, %

Образец	Группы веществ											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЭЭ	0.3	3.6	1.4	1.0	0.4	7.0	1.3	1.2	1.4	–	0.1	–
ЭЭО	1.2	1.5	5.4	0.9	1.4	0.2	–	0.8	0.2	–	0.8	0.9
ЭЭН	1.6	4.7	2.5	1.8	0.4	13.8	1.0	1.5	3.5	0.3	–	1.1

Примечание. 1 – алканы, 2 – алкены, 3 – карбоновые кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров, 4 – кетоны, 5 – сложные эфиры природные, 6 – спирты, 7 – стеринны, 8 – фенолы, 9 – терпены, 10 – альдегиды, 11 – амины, 12 – другие. Прочерк означает, что группа веществ в образце не обнаружена.

ТАБЛИЦА 4

Групповой состав этанольного экстракта для веществ с совпадением по базам NIST более 70 %, полученный методами ЖХ и ХМС, %

Элюент	Группы веществ этанольного экстракта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Толуол (фракция 1)	–	17.3	–	33.0	4.4	13.4	–	–	31.9
Толуол (фракция 2)	–	54.1	–	37.5	–	–	–	–	8.4
Этилацетат	–	61.8	–	–	–	–	3.6	9.8	24.8
Бутанол	–	80.7	6.4	–	–	–	–	–	12.9
Этанол	–	99.9	–	–	–	–	–	–	0.1
Этанол + муравьиная кислота (1 : 1)	–	32.8	–	–	–	–	–	–	67.2
Бутанол ( $T = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	2.1	50.7	1.2	11.1	–	–	–	–	34.9

*Примечание.* 1 – алканы, 2 – карбоновые кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров, 3 – сложные эфиры природные, 4 – спирты, 5 – стеринны, 6 – терпены, 7 – простые эфиры, 8 – амины, 9 – неидентифицированные соединения. Прочерк означает, что группа веществ в образце не обнаружена.

лее полно извлечены вещества, ранее обнаруженные и концентрирующиеся в ЭЭН, среди которых: *n*-тетракозанол-1; бегениловый спирт;  $\gamma$ -ситостерол; сугиол; 13-гидрокси-14-изопропилподокарпа-5,8,11,13-тетраен-7-он и др. Этил-ацетатом элюирована фракция, в которой преобладают сложные эфиры, образующиеся в результате реакции этерификации карбоновых кислот с бутанолом в процессе предварительной обработки образцов, среди которых: бути-

ловый эфир гексадекановой кислоты; бутиловый эфир тетракозановой кислоты; бутиловый эфир октакозановой кислоты. В небольших концентрациях обнаружены вещества класса аминов и простых эфиров. Бутанолом элюирована фракция, состоящая из веществ, ранее обнаруженных в ЭЭО и ЭЭН. В ней преобладают вещества класса карбоновых кислот: бутиловый эфир гексадекановой кислоты; бутил-9-октадеценат; бутиловый эфир гексакозановой кисло-

ТАБЛИЦА 5

Биологически активные вещества, обнаруженные во фракциях этанольного экстракта методом ХМС

Название вещества [17]	Содержание в образце, %	Совпадение с NIST, %
<b>Омыляемая фракция</b>		
Эйкозан	0.2	94
1-Докозен	0.9	95
Октидекановой кислоты бутиловый эфир	0.3	95
Декадионовой кислоты дибутиловый эфир	0.6	91
Гексадекановой кислоты бутиловый эфир	0.6	99
$\gamma$ -Токоферол	0.2	87
Ферругинол	0.2	90
Сугиол	0.3	93
<b>Неомыляемая фракция</b>		
Ферругинол	0.7	87
Бутилстеарат	0.3	96
<i>n</i> -Бутиллаурат	0.2	98
Гексадекановой кислоты бутиловый эфир	0.7	99
Бутилмиристан	0.4	99
Церильный спирт	4.0	99
Лигноцериновая кислота	4.5	99
<i>n</i> -Тетракозанол-1	0.3	93
$\beta$ -Амирин	0.4	92
Сугиол	0.7	95
14-Изопропилподокарпа-8,11,13-триен-7 $\beta$ ,13-диол + тотарол	0.9	90

ты; бутиловый эфир октакозановой кислоты и др. Этанолом элюирована фракция, состоящая на 99.9 % из карбоновых кислот, представленных в виде бутиловых эфиров, среди которых относительное содержание бутил-9-октадеценоата составило 71.9 %. Наибольшим относительным содержанием во фракции, элюированной смесью этанол/муравьиная кислота (1 : 1), обладали бутиловые эфиры тетракозановой (12.9 %) и гексакозановой кислоты (11.1 %). Горячим бутанолом элюирована фракция, состоящая из веществ, ранее обнаруженных в омыляемой и неомыляемой составляющих ЭЭ, которые имеют следующее относительное содержание: бутиловый эфир октакозановой кислоты (11.6 %); бутиловый эфир тетракозановой кислоты (6.42 %); бутиловый эфир гексакозановой кислоты (7 %); бутил-9-тетрадеценоат (7.9 %); бутиловый эфир триаконтановой кислоты (8.4 %).

Во фракциях ЭЭ, ЭЭО и ЭЭН идентифицирован ряд БАВ, которые присутствуют в образцах в существенных концентрациях (табл. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этанольный экстракт – сложная многокомпонентная смесь веществ, состоящая из свободных и замещенных алканов, непредельных углеводородов, спиртов, небольшого количества ароматических соединений, кислот и фенолов. В образцах ЭЭ и его омыляемой и неомыляемой фракций преобладают вещества алифатического характера. Фракция ЭЭО представлена карбоновыми кислотами, сложными эфирами, фрагментами органической массы кислого характера, фенолами и спиртами – продуктами гидролиза сложных эфиров в условиях омыления. Полученная ЭЭН фракция состоит, главным образом, из алканов, спиртов и фрагментов органической массы нейтрального характера.

Применяемый метод колоночной ЖХ эффективен для разделения битумов на более узкие фракции. Этанолом элюировали фракцию, состоящую на 99.9 % из карбоновых кислот, представленных в виде бутиловых эфиров, с относительным содержанием бутил-9-октадеценоата 71.9 %.

В битумах, экстрагированных этанолом из бурого угля Тюльганского месторождения, иденти-

фицированы БАВ: 1-докозен;  $\gamma$ -токоферол; бутиловый эфир октадекановой кислоты; ферругинол; эйкозан; сугиол;  $\beta$ -амирин; бутилстеарат; цериловый спирт; *n*-бутиллаурат; *n*-тетракозанол-1. Основная часть БАВ сосредоточена в ЭЭН фракции.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жеребцов С. И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углекислотности: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2017.
- 2 Жеребцов С. И. // Уголь. 2009. № 7. С. 63–66.
- 3 Жеребцов С. И. Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса. Тр. науч.-техн. конф. Кемерово: Изд-во Ин-та угля и углехимии СО РАН, 1998. С. 258–262.
- 4 Белькевич П. И., Голованов Н. Г., Долидович Е. Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
- 5 Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1960. 371 с.
- 6 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // Химия тв. топлива. 2009. № 2. С. 12–21.
- 7 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // Горн. информ.-аналит. бюлл. 2008. № S7. С. 114–124.
- 8 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2018. № 1. С. 169–180.
- 9 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Мальшенко Н. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2018. № 6. С. 707–716.
- 10 Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968. 279 с.
- 11 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 219 с.
- 12 Беллами Л. Д. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
- 13 Pretsch E., Bihlmann P., Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. Berlin etc.: Springer, 2000. 404 p.
- 14 Nyquist R. A. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra. Vol. 1. San Diego: Acad. Press, 2001. 448 p.
- 15 Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc, 2005. 502 p.
- 16 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 17 PubChem [Электронный ресурс]: [научная база дан.]. Химические соединения и смеси. USA: National Center for Biotechnology Information, 2004. Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. Дата обращения 06.02.2019.