

УДК 543.51

DOI: 10.15372/ChUR2019188

Исследование состава высокомолекулярных жирных кислот битумов бурых углей Тюльганского месторождения

Л. В. СОТНИКОВА, П. В. ГОРЮНОВА, К. М. ШПАКОДРАЕВ, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, С. А. СОЗИНОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)**E-mail: sozinov71@mail.ru*

Аннотация

Экстракция битумов – одно из перспективных направлений переработки бурых углей. При этом возникает задача идентификации и количественного определения компонентов извлекаемых битумов, решение которой возможно только с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. С учетом закономерности фрагментации молекулярных ионов бутиловых эфиров жирных карбоновых кислот при ионизации электронным ударом изучен состав высокомолекулярных жирных кислот битума бурого угля Тюльганского месторождения. Исследована фракция этанольного экстракта. Идентификация выполнена с использованием базы данных NIST-11 и программы ChemStation D.01.02.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, экстракт битумов, бутиловые эфиры карбоновых кислот

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов извлечения компонентов экстрактов битумов [1] предполагает идентификацию состава и определение количественного содержания всех компонентов в сложной смеси органических веществ, многие из которых до сих пор не исследованы. Решить поставленную задачу можно при помощи метода хромато-масс-спектрометрии. Однако наличие неисследованных веществ затрудняет идентификацию полного состава экстрагируемых компонентов, так как в базах масс-спектров соответствующая информация отсутствует [2]. В связи с этим для успешной идентификации требуется выявить общие закономерности фрагментации отдельных классов соединений, экстрагируемых из битумов, что позволит установить химическую природу неидентифицированных веществ по масс-спектрам. К наиболее представительной фракции компонентов экстрактов битумов можно отнести вещества группы карбоновых кислот и алканов [1]. Карбоновые кислоты, экстрагируемые из би-

тумов, являются продуктами разложения сложных эфиров природного происхождения и могут быть использованы для получения как технических, так и биологически активных компонентов. Наличие свободной карбоксильной группы в карбоновых кислотах определяет их высокую полярность и при газохроматографическом анализе способствует сорбции веществ на границе раздела фаз, образованию ассоциатов в газовой фазе, обуславливая асимметричность хроматографических пиков, сильную и часто необратимую адсорбцию кислот [3]. В связи с этим карбоновые кислоты принято определять в виде производных – сложных эфиров, для этого этерификацию карбоновых кислот проводят различными методами [4] с получением эфиров на основе различных спиртов [2].

Цель настоящей работы – выявление закономерностей фрагментации бутиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот для идентификации бутилированных компонентов экстрактов битумов по масс-спектрам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование закономерностей фрагментации бутиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот проводили с использованием образцов этерифицированных бутанолом фракций экстрактов битумов бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Разделение фракций выполняли методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле [1]. Выбор бутанола в качестве реагента для этерификации высокомолекулярных карбоновых кислот сделан авторами [1] и обусловлен его лучшими экстрагирующими свойствами. Кроме того, при использовании бутанола в ходе этерификации снижается вероятность потерь растворителя и низкомолекулярных компонентов экстракта благодаря меньшей летучести бутиловых эфиров [5]. Методика получения экстрактов описана в работе [1]. Анализ компонентного состава бутилированных экстрактов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 6890N (США) с капиллярной колонкой HP-5ms при программируемом повышении температуры колонки от 50 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин. Время выдержки при 50 °С – 3 мин, при 280 °С – 60 мин. Температура испарителя – 290 °С, деление потока – 50 : 1, скорость газа-носителя гелия – 1 мл/мин, объем пробы – 5.0 мкл. Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току масс-селективного детектора Agilent 5973 (США). Температура ионного источника масс-детектора – 230 °С, диапазон сканирования молекулярных масс (ММ) от 15 до 550 Да, с точностью 0.1 Да и частотой сканирования 2.76 скан/с. Идентификацию компонентного состава исследуемых образцов осуществляли с использованием электронной библиотеки спектров NIST-11 и программы ChemStation D.01.02. Анализ структуры неидентифицированных компонентов, относящихся к бутиловым эфирам, проводили по экспериментально полученным масс-спектрам. При этом рассматривали только те пики хроматограммы, которые прошли проверку на гомогенность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация компонентов этерифицированных бутанолом фракций экстрактов битумов бурого угля с использованием библиотеки масс-спектров позволила определить только некото-

рые их эфиры, такие как бутилмиристат, бутилолеат и бутиловые эфиры пентадекановой, гексадекановой, октадекановой кислот. На рис. 1, в приведен масс-спектр бутилового эфира гексадекановой кислоты в сравнении с масс-спектром компонента этанольного экстракта. Высокая степень совпадения масс-спектров позволяет утверждать, что этерификация кислот бутанолом по выбранной методике прошла. Однако идентификация значительной части пиков хроматограммы невозможна из-за отсутствия в библиотеке всего многообразия структурных изомеров исследуемых веществ. Кроме того, бутиловый спирт в качестве этерифицирующего реагента используется нечасто, из-за представления, что спектры этиловых и других эфиров сложнее спектров метиловых эфиров [7]. По этой причине большая часть представленных в библиотеке эфиров карбоновых кислот – метиловые. Однако, как будет показано далее, масс-спектры бутиловых эфиров высших карбоновых кислот не только обладают набором характерных пиков, отличающих их как от других классов соединений, так и от эфиров других алкоксидов, но и позволяют определить молекулярную массу составляющих их карбоновых кислот по характерному пику иона протонированной карбоновой кислоты.

Для установления закономерностей фрагментации бутиловых эфиров жирных кислот общей формулой RCOOBu (где $\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$) проведен анализ их известных масс-спектров [9] и данных электронной библиотеки NIST-11. Для примера на рис. 1, а, б представлены масс-спектры бутиловых эфиров декановой и гексадекановой кислот. Видно, что интенсивность пиков молекулярных ионов $[\text{RCOOBu}]^+$, как и ожидалось, невысокая, но они обязательно присутствуют в масс-спектрах; их фрагментация, независимо от длины углеводородной части кислот (R), происходит с выбросом фрагмента массой $m = 55$ Да. Наибольшую интенсивность в масс-спектре бутиловых эфиров имеет ион с $m/z = 56$. На наличие длинной углеводородной цепи (с числом атомов углерода более 10) в составе кислотного остатка исследуемых эфиров указывают пики гомологичных ионов в масс-спектрах. Хорошо заметны две серии пиков, соответствующих распаду C–C-связей в середине углеводородной цепи: при $m/z = 29, 43, 57, \dots$ – алкановая серия, при $m/z = 27, 41, 55, \dots$ – менее интенсивная алкеновая серия. Если кислота, составляющая исследуемый эфир, относится к ненасыщенным соединениям, то интенсивность

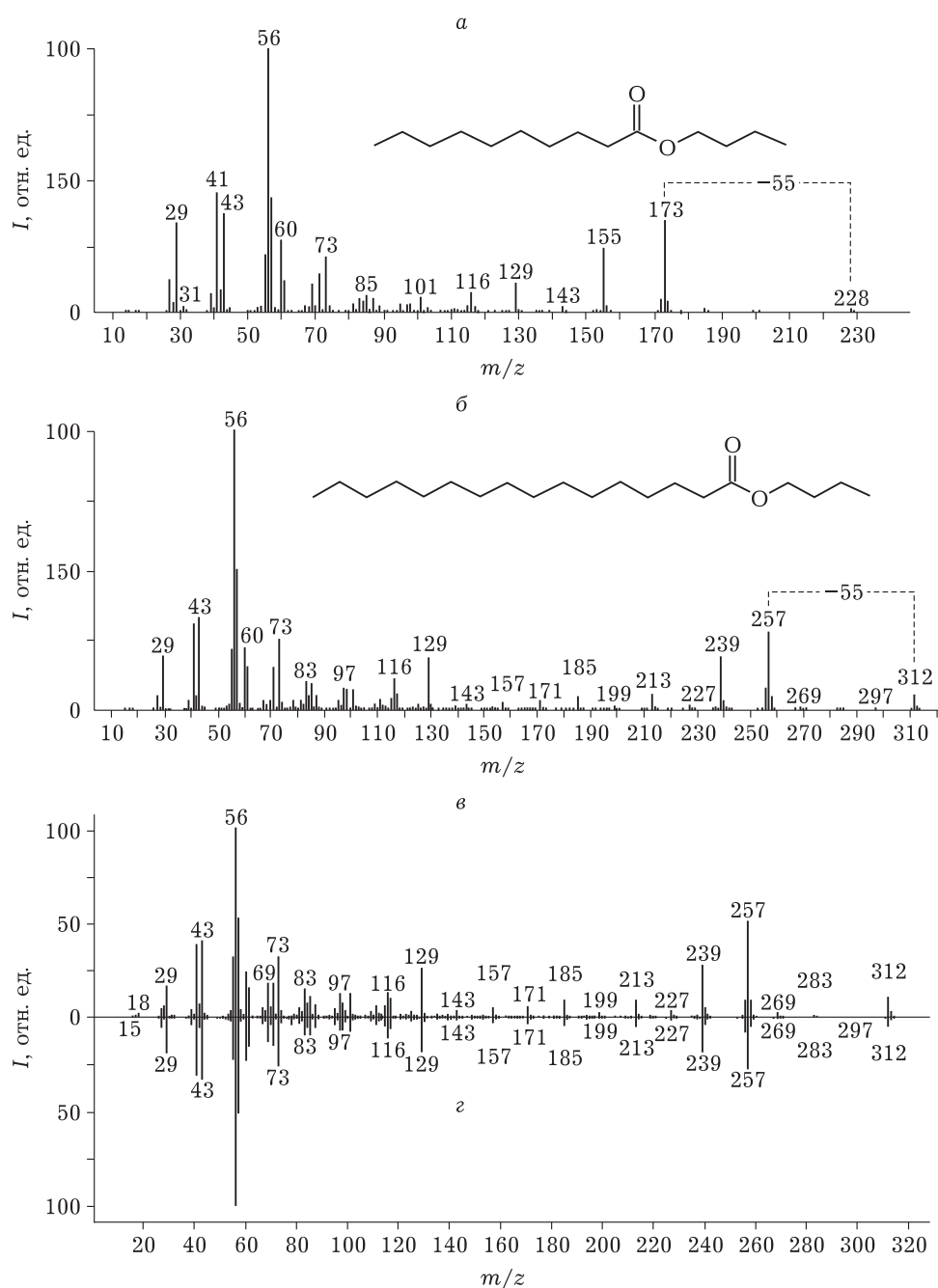


Рис. 1. Масс-спектры бутиловых эфиров: декановой (а) и гексадекановой (б) кислот согласно библиотеке масс-спектров NIST-11, а также сравнение масс-спектра компонента с $tR = 38.23$ мин (в) и библиотечного спектра бутилового эфира гексадекановой кислоты (г). Здесь и на рис. 2: tR – время удержания.

алкеновой серии превышает интенсивность алкановой [8]. Значимыми и общими для бутиловых эфиров являются пики с $m/z = 60$ и 73 . Отличаются масс-спектры бутиловых эфиров положением молекулярных ионов (МИ) и ионов, получающихся в результате фрагментации МИ.

Выявленные закономерности использованы для идентификации неизвестных компонентов бутилированных экстрактов. Для этого рассмо-

трены экспериментально полученные спектры, удовлетворяющие одновременно двум требованиям: наиболее интенсивный пик в масс-спектре расположен при $m/z = 56$, а также пик, указывающий на распад МИ с элиминированием фрагмента, с $m = 55$ Да. Характерные спектры, удовлетворяющие выбранным требованиям, приведены на рис. 2. Здесь же представлены участки хроматограммы, иллю-

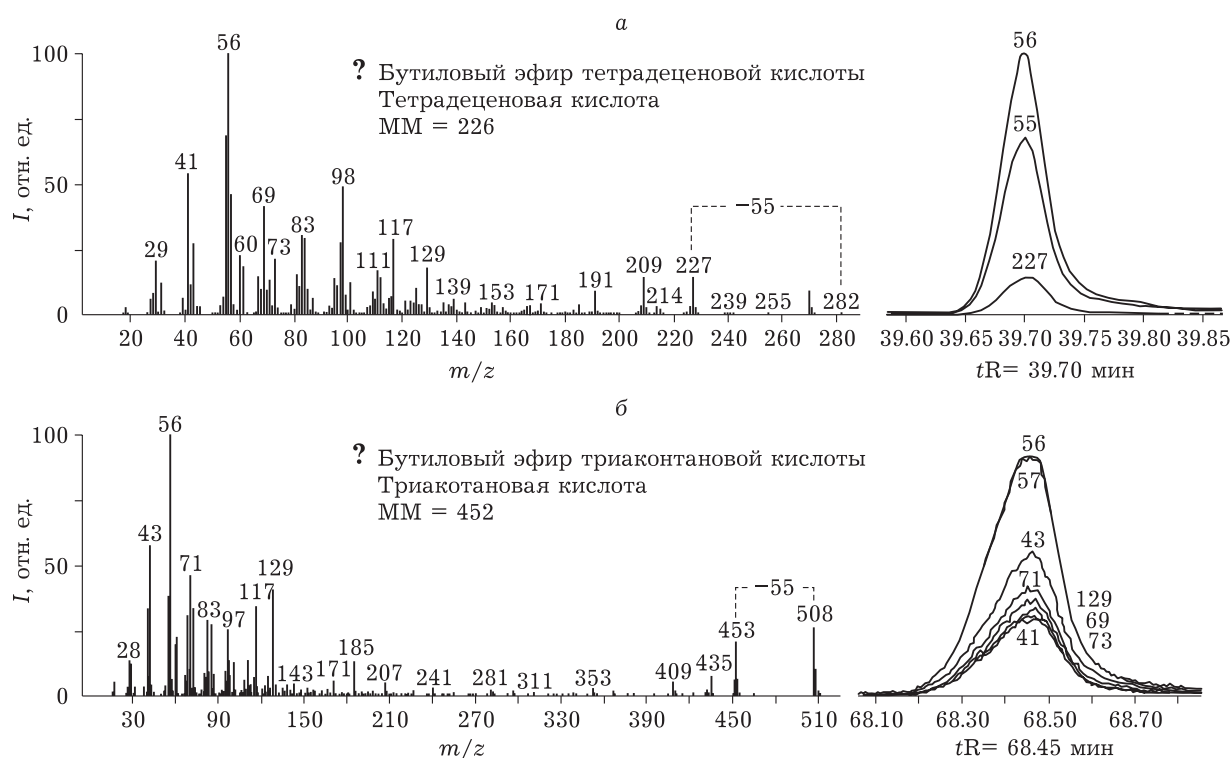


Рис. 2. Масс-спектры неидентифицированных компонентов с $tR = 39.70$ (а) и 68.45 мин (б) и соответствующие им участки хроматограммы (экспериментальные данные). Обозн. см. рис. 1.

стрирующие гомогенность пиков анализируемых компонентов.

Исходя из литературных данных о направлениях фрагментации эфиров карбоновых кислот [7] и анализа известных и полученных масс-спектров, основные направления фрагментации МИ бутиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот можно описать схемой (рис. 3).

Принимая во внимание составленную схему фрагментации, можно заключить, что наиболее вероятное направление распада МИ бутиловых эфиров – α - и β -распад по связям C–O и O–C, что проявляется в масс-спектрах интенсивным пиком при $m/z = 56$ и пиком иона $[BuO]^{+}$ с $m/z = 73$. Дополнительный распад с участием алкоксидной группы, заключающийся в отрыве молекулы алкила от спиртовой части молекулы [6, 7], проявляется в исследуемых масс-спектрах продуктами β -распада МИ эфира с элиминированием алкила $C_4H_7^{\bullet}$ массой $m = 55$ Да и иона $[RCOOH_2]^{+}$, который представляет собой ион протонированной карбоновой кислоты. Результатом перегруппировки Мак-Лафферти является ион с $m/z = 116$. Ион протонированной кислоты $[RCOOH_2]^{+}$ подвергается аналогичной перегруппировке с генерацией иона с $m/z = 60$, появление которого характерно для масс-спек-

тров всех карбоновых кислот [8]. Наблюдаемая алкановая серия ионов с $m/z = 29, 43, 57 \dots$ обусловлена разрывом C–C-связей в алкильной цепочке кислотного остатка. В масс-спектрах бутиловых эфиров просматривается серия гомологических ионов ($m/z = 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, \dots$), связанных с продуктами неспецифических миграций атомов H, которые описаны для метиловых эфиров кислот [2]. В случае бутиловых эфиров непредельных жирных кислот (см. рис. 2, а) в масс-спектрах присутствуют все описанные выше фрагментные ионы, что говорит об общих закономерностях фрагментации эфиров предельных и непредельных жирных кислот. Отличие масс-спектров эфиров непредельных кислот проявляется большей интенсивностью пиков алкеновой серии.

Для сравнения нормированные интенсивности пиков ионов в масс-спектрах известных и исследуемых бутиловых эфиров приведены в табл. 1.

Видно, что по значению m/z МИ, равному ММ эфира и массе иона протонированной карбоновой кислоты, детектируемого после распада МИ бутилового эфира с элиминированием алкила $C_4H_7^{\bullet}$ с массой $m = 55$ Да, можно определить ММ составляющей его карбоновой кислоты. Для этого достаточно уменьшить значение

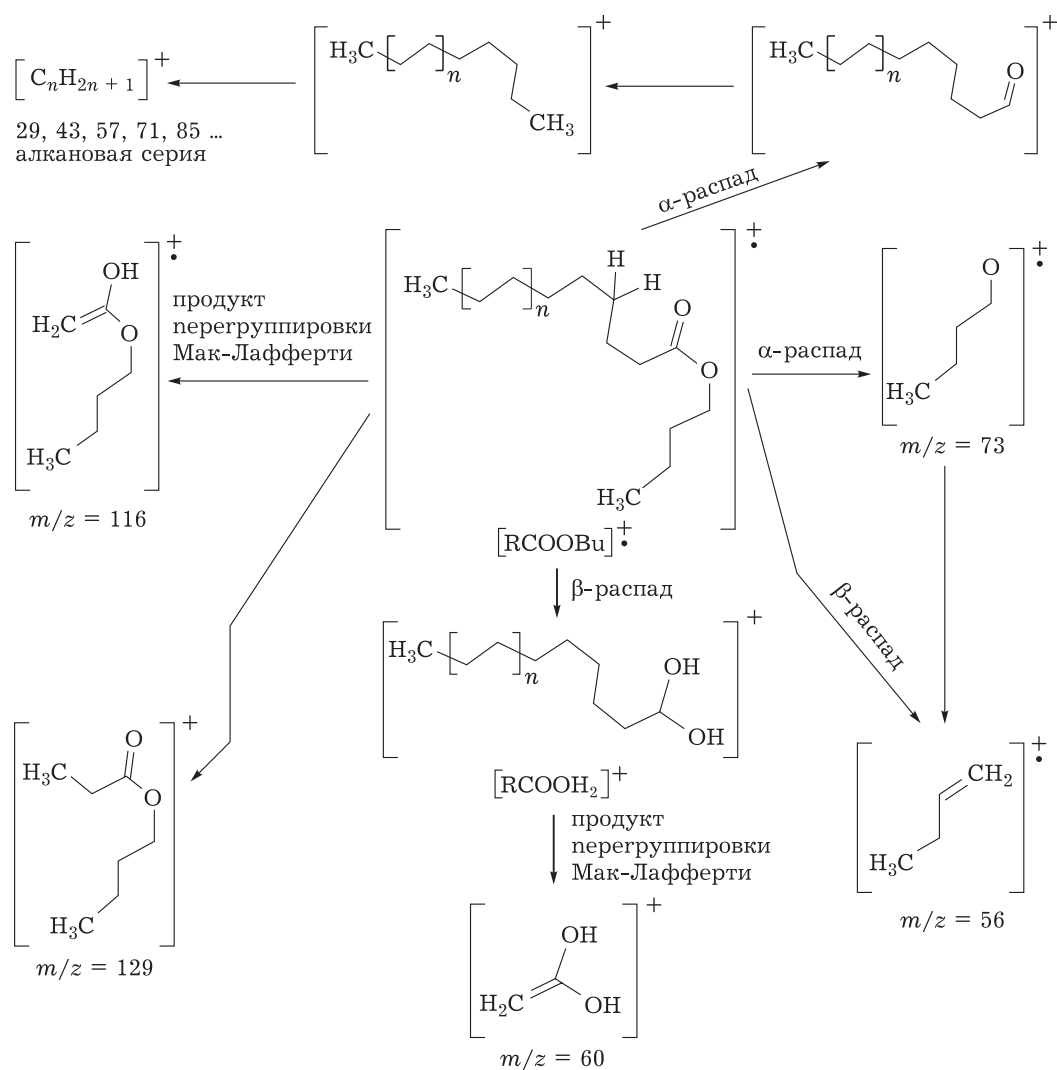


Рис. 3. Схема основных направлений фрагментации бутиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот.

ТАБЛИЦА 1

Интенсивность пиков ионов в масс-спектре бутиловых эфиров жирных кислот

Показатель	Интенсивность пиков ионов в масс-спектре бутиловых эфиров жирных кислот										Формула MM ^b эфира	
	Наиболее интенсивные пики											
m/z	29	41	43	55	56	57	60	73	155	173	228	$C_{14}H_{28}O_2$, MM = 228
%	33.9	45.1	37.4	21.4	100	43.4	27.3	20.7	24.1	34.8	2.4	
m/z	29	41	43	55	56	57	60	73	239	257	312	$C_{20}H_{40}O_2$, MM = 312
%	19.1	30.8	32.8	21.7	100	50.2	22.5	25.6	18.7	27.6	7.1	
m/z	29	41	56	69	83	98	116	129	209	227	282	? $C_{18}H_{34}O_2^b$, MM = 282
%	22.7	54.5	100	45.4	31.8	50.0	6.7	18.2	13.6	13.6	4.0	
m/z	43	56	71	83	97	116	129	185	435	453	508	? $C_{34}H_{68}O_2^b$, MM = 508
%	56.5	100	43.5	30.4	26.1	14.8	41.3	13.0	8.7	21.7	28.3	

Примечание. Полужирным начертанием выделены самые интенсивные пики в масс-спектре.

^a Ион после распада молекулярного иона с элиминированием фрагмента с $m = 55$ Да.^b MM – молекулярная масса, Да.^c Формула бутилового эфира, идентифицированная по неизвестному масс-спектру.

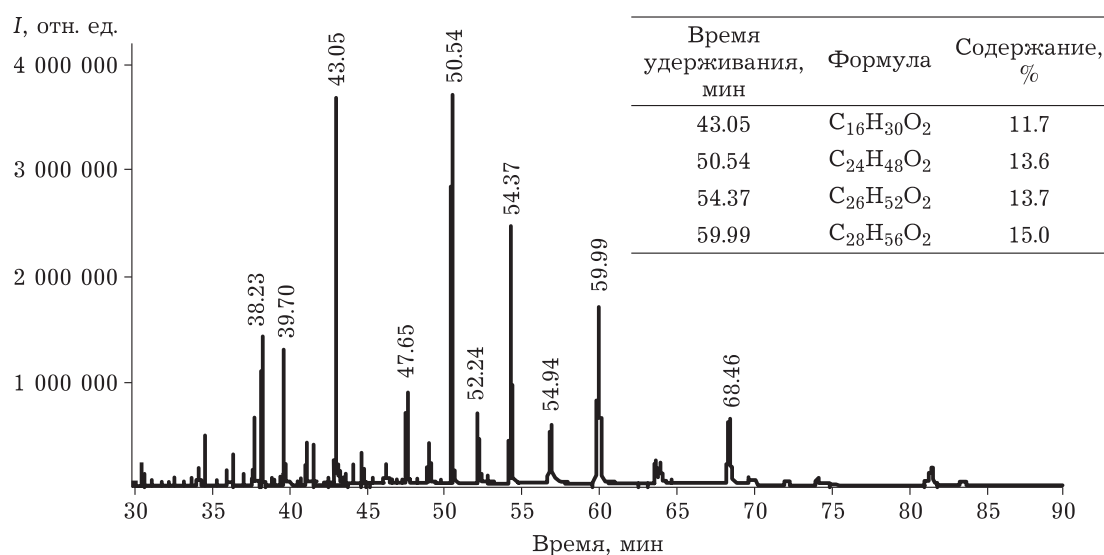


Рис. 4. Хроматограмма бутилированной фракции этанольного экстракта битума.

ТАБЛИЦА 2

Хроматографические характеристики и результат идентификации компонентов этанольного экстракта битума

Время удерживания (tR), мин	Компонент	Формула	Содержание в этанольном экстракте, %	Вычисленное значение ММ кислоты	МИ масс-спектра, Да
34.56	Бутиловый эфир тетрадекановой (миристиновой) кислоты ^a	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.51	—	—
36.42	Бутиловый эфир пентадекановой кислоты ^a	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.87	—	—
37.75	Бутиловый эфир гексадекановой кислоты 16:9 ^a	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1.75	—	—
38.23	Бутиловый эфир гексадекановой кислоты ^a	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	3.59	—	—
39.70	Бутиловый эфир тетрадеценной кислоты ^b	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	3.87	226	282
41.61	Бутиловый эфир октадеценной (пальмитиновой) кислоты ^a	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.98	—	—
43.05	Бутиловый эфир гексадеценной кислоты ^b	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	11.72	254	310
44.74	Бутиловый эфир эйкозановой кислоты ^b	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0.81	312	368
47.65	Бутиловый эфир докозановой кислоты ^b	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	2.42	340	396
49.03	Бутиловый эфир трикозановой кислоты ^b	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	0.01	354	410
50.54	Бутиловый эфир тетракозановой кислоты ^b	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	13.65	368	424
52.25	Бутиловый эфир пентакозановой кислоты ^b	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	2.88	382	438
54.37	Бутиловый эфир гексакозановой кислоты ^b	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	13.67	396	452
56.94	Бутиловый эфир гептакозановой кислоты ^b	C ₃₁ H ₆₂ O ₂	5.77	410	466
59.99	Бутиловый эфир октакозановой кислоты ^b	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	15.03	424	480
63.71	Бутиловый эфир нонакозановой кислоты ^b	C ₃₃ H ₆₆ O ₂	2.06	438	494
63.97	Бутиловый эфир нонакозановой кислоты ^b	C ₃₃ H ₆₆ O ₂	1.51	438	494
68.46	Бутиловый эфир триакозановой кислоты	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	7.93	452	508
74.18	Бутиловый эфир тетракоктановой кислоты ^b	C ₃₅ H ₇₀ O ₂	0.86	466	522
81.42	Бутиловый эфир пентакоктановой кислоты ^b	C ₃₆ H ₇₂ O ₂	2.85	480	536

^a Идентификация в программе ChemStation по базе данных масс-спектров NIST-11.^b Идентификация по определенной из масс-спектра ММ.

m/z иона протонированной карбоновой кислоты на 1. Сравнение известных масс-спектров бутиловых эфиров и выбранных масс-спектров, согласно заданным требованиям, позволило идентифицировать неизвестные масс-спектры бутиловых эфиров по ММ карбоновых кислот, которые были определены из масс-спектров.

На рис. 4 представлена характерная хроматограмма бутилированной фракции экстракта битума с указанием времен удерживания (tR) пиков компонентов, идентифицированных как бутиловые эфиры жирных кислот (табл. 2), с данными о содержании наиболее представительных компонентов.

Из данных рис. 4 и табл. 2 следует, что наиболее интенсивные пики принадлежат бутиловым эфирам карбоновых кислот с числом атомов углерода C_{16} , C_{24} , C_{26} , C_{28} . Отсутствие закономерности tR в ряду C_{24} , C_{26} , C_{28} указывает на то, что кислоты не являются гомологическими представителями ряда однотипного строения. Работа в направлении установления структуры исследуемых карбоновых кислот будет продолжена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этиловом экстракте битума бурого угля Тюльганского месторождения идентифицирован ряд жирных карбоновых кислот (в том числе тетрадеценовая, октадеценовая, гексадеценовая, эйкозановая, докозановая, трикозановая, тетракозановая, пентакозановая, гексакозановая, гептакозановая, октакозановая, нонакозановая, триаконтановая, тетракоктановая, пентакоктановая) в виде их бутиловых эфиров. С учетом закономерностей фрагментации бутиловых эфиров жирных кислот можно заключить, что наряду с общими для эфиров карбоновых кислот механизмами фрагментации в масс-спектрах бутиловых эфиров наблюдаются характерные только им пики. Основной пик принадлежит фрагменту C_4H_8 с $m/z = 56$. Молекулярный ион эфира распадается с элиминированием алкила – $C_4H_7^+$ с массой 55 Да, при этом

в масс-спектре регистрируется ион протонированной карбоновой кислоты $[RCOOH_2]^+$, по которому удобно проводить идентификацию кислоты. Образование протонированного иона карбоновой кислоты при фрагментации под действием электронного удара характерно для бутиловых и пропиловых эфиров. Для идентификации структуры необходимо уменьшить m/z фрагмента $[RCOOH_2]^+$ на 1, в результате получается величина, равная ММ карбоновой кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9).

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского центра коллективного пользования (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Малышенко Н. В., Сотникова Л. В., Исмагилов З. Р. Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 4. С. 431–436.
- 2 Сафронов С. П., Красных Е. Л., Маслакова А. С., Леванова С. В. Идентификация сложных эфиров карбоновых кислот различного строения методом хромато-масс-спектрометрии // Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, № 5. С. 55–58.
- 3 Саморукова М. А., Первова М. Г., Мехаяев А. В., Ятлук Ю. Г., Салоутин В. И. Масс-спектрометрическое исследование сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот // Мат. XIV Молодеж. конф. по орган. химии, 10–14 мая 2011 г., Екатеринбург, 2011. С. 468–471.
- 4 Леванова С. В., Герасименко В. И., Глазко И. Л., Соколов А. Б., Сумарченкова И. А., Канаев А. В. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1, № 3. С. 37–42.
- 5 Шарифутдинов Р. А. Изучение кинетики этерификации пропионовой кислоты *n*-бутанолом в присутствии кислотного катализатора // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 11. С. 60–61.
- 6 Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М.: Мир, 1966. 323 с.
- 7 Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972. 368 с.
- 8 Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
- 9 Takeoka G. R., Flath R. A., Mon T. R., Teranishi R., Guentert M. Volatile Constituents of Apricot // J. Agric Food Chem. 1990. Vol. 38, No. 2. P. 471–477.