

УДК 631.417.2+547.757

## МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПИРОЛИЗА ФУЛЬВОКИСЛОТ

КРЫМСКИЙ Я. Я., ХМЕЛЬНИЦКИЙ Р. А., ЛУКАШЕНКО И. М., ЧЕРНИКОВ В. А.  
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Использование метода пиролитической масс-спектрометрии — ПМС [3, 4] при исследовании фульвокислот показало, что динамика выделения продуктов их пиролиза определенным образом характеризует структуру и состав анализируемых образцов. Было отмечено резкое различие в скорости образования кислородсодержащих соединений при пиролизе фракций фульвеновой кислоты с различной молекулярной массой [5].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны фракции лигнофульвоновой, фульвиновой и фульвеновой кислот с молекулярной массой выше 1500 (соответственно фракции 1, 2, 3), выделенные из карбонатного подтипа коричневых почв Грузии. Характеристики исследуемых фракций, полученных методом гель-фильтрации, представлены в одном из предыдущих сообщений [1].

Пиролиз проводили в модифицированном масс-спектрометре МХ 1303 с пиролитической ячейкой, непосредственно присоединенной к ионному источнику прибора, по разработанной методике [4].

Модификация регистрирующей части масс-спектрометра позволила в процессе пиролиза снимать в среднем 25 масс-спектров (т. е. один масс-спектр каждые 1—2 мин или каждые 10—20°).

Интенсивность отдельных пиков в масс-спектре или сумм характеристических пиков, соответствующих отдельным продуктам деградации, в каждый момент времени пропорциональна скорости выделения этих продуктов.

Выбор характеристических пиков для основных анализируемых групп кислородсодержащих соединений приведен в одной из предыдущих работ [3].

Дифференциальные кривые выделения отдельных групп соединений при пиролизе ФК строятся по величинам суммарных интенсивностей выбранных аналитических пиков. Аналогично по полученным масс-

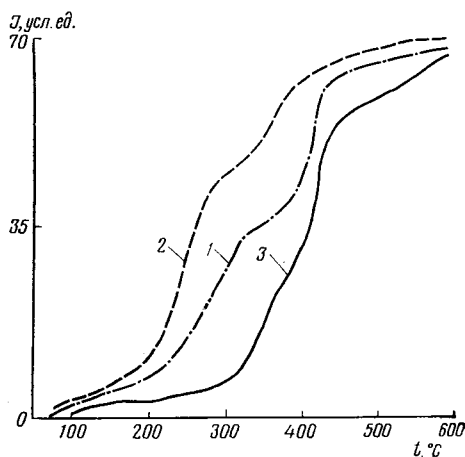


Рис. 1. Динамика суммарного выделения продуктов пиролиза фульвокислот.  
1 — лигнофульвоновая; 2 — фульвиновая; 3 — фульвеновая.

спектрам на основании рассчитанных полных ионных токов можно рассмотреть суммарное газовыделение, происходящее при пиролизе ФК.

Все кривые суммарного выхода продуктов пиролиза (рис. 1) могут быть разбиты на три четко выраженные температурные области. Различия наблюдаются в температурных границах этих областей и в количественной характеристике выделения пиролизатов. Первая стадия выделения — начало пиролиза —  $200^{\circ}$  для фракций 1 и 2 и начало пиролиза —  $275^{\circ}$  для фракции 3; вторая стадия —  $200\text{—}325$ ,  $200\text{—}375$  и  $275\text{—}400^{\circ}$  соответственно для тех же фракций; третья стадия —  $325\text{—}600$ ,  $375\text{—}600$ ,  $400\text{—}600^{\circ}$ . Для

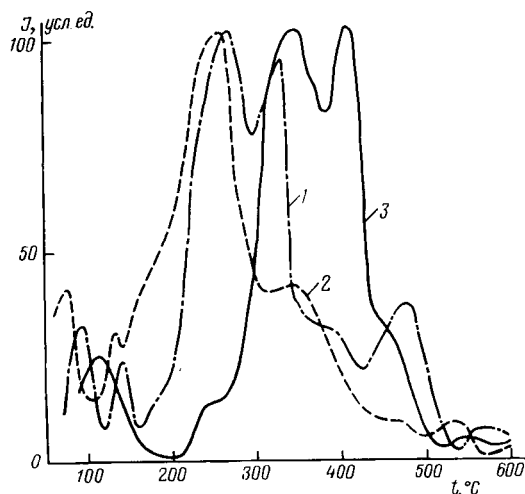


Рис. 2. Динамика выделения воды при пиролизе фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

фракции 2 в первых двух областях до  $325^{\circ}$  выделяется 68% общего количества продуктов пиролиза, а в области высоких температур — 32%. Для фракции 1 уже 54% выхода приходится на первые две температурные области до  $375^{\circ}$  и 46% — на области высоких температур. Для фракции 3 42% продуктов пиролиза выделяется в первых двух областях и 58% при температуре выше  $400^{\circ}$ .

Применение метода ПМС позволяет определить температурную область, в которой протекают характерные реакции, для различных образцов и связать полученные результаты со структурными факторами.

Процессы дегидратации, согласно литературным данным [2], играют важную роль при термическом разложении гумусовых кислот. С помощью ПМС удается надежно осуществить отнесение дегидратационных пиков на пирограммах. Поэтому прежде всего следует рассмотреть процесс выделения воды при пиролизе исследуемых фракций (рис. 2), разбив для удобства анализа весь диапазон температур на 3 области.

В низкотемпературной области (до  $180^{\circ}$ ) для фракций 1 и 2 имеется пара пиков выделения воды; для лигнофульвоновой кислоты эти пики несколько смещены относительно пиков фульвиновой кислоты в сторону повышения температуры. Указанная пара пиков характеризует по крайней мере два процесса, связанных с дегидратацией. Один из них, вероятно, отвечает выделению адсорбированной воды, а второй — химически связанной. Выделение воды при пиролизе фульвеновой кислоты соответствует лишь одному пику в этой температурной области, который расположен в промежутке между рассмотренной выше парой пиков.

Наибольший интерес представляют процессы дегидратации, осуществляющиеся во второй температурной области ( $200\text{—}450^{\circ}$ ). Интенсивность пиков, отвечающих этим процессам, более чем в 3 раза превышает интенсивность соответствующих пиков в области низких температур. В области  $250\text{—}275^{\circ}$  фракции 1 и 2 дегидратируются с образованием максимальных по интенсивности близкорасположенных пиков, что свидетельствует о сходстве механизмов дегидратации, осуществляемой, вероятно, за счет находящихся в орто-положении гидроксильных групп карбоксилов. При этом могут образовываться соединения ангидридного типа [5].

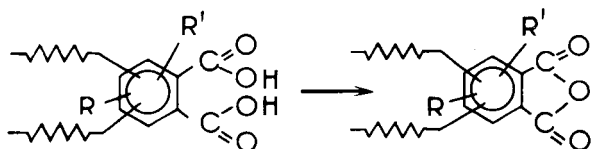


Схема 1.

Для фульвеновой кислоты в указанной области процесс дегидратации характеризуется малоинтенсивной ступенькой при температуре  $\sim 250^\circ$ . Этот факт может быть интерпретирован следующим образом: либо процесс (1) протекает с малой интенсивностью, поскольку орто-карбоксилзамещенные фрагменты присутствуют в небольшом количестве (что мало вероятно), либо этот эффект отражает превращение незначительной части таких фрагментов, а основная доля их дегидратируется при более высокой температуре, что связано с иным характером окружающих группировок. Следующая группа пиков образуется в области  $325\text{—}375^\circ$ , причем все пики несколько сдвинуты по отношению друг к другу, однако интенсивность для трех исследуемых фракций различная. Максимальная интенсивность дегидратации соответствует фульвеновой кислоте, несколько меньшая — лигнофульвеновой кислоте, а интенсивность в 2 раза ниже — фульвиновой кислоте.

Появление данной группы пиков может быть следствием дегидратации с участием гидроксильных карбоксильных групп, находящихся в близко расположенных разных ядрах.

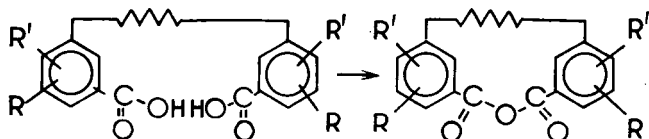


Схема 2.

Для фульвеновой кислоты возможно наложение процессов (1) и (2).

Группа пиков в области  $200\text{—}450^\circ$  образуется в результате интенсивной дегидратации фульвеновой кислоты и нечетко выраженной дегидратации лигнофульвеновой кислоты. В этом случае одним из возможных процессов может быть дегидратация за счет гидроксильных двух типов — карбоксильного и фенольного, находящихся в близко расположенных разных ядрах.

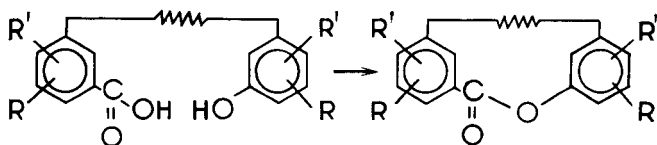


Схема 3

Третья температурная область процесса дегидратации лежит в интервале  $450\text{—}600^\circ$ . Пики в этой области смещены гораздо больше по отношению друг к другу, чем ранее. Наибольший пик отвечает процессу дегидратации лигнофульвеновой кислоты ( $\sim 480^\circ$ ), менее интенсивные пики — процессам дегидратации фульвиновой и фульвеновой кислот (соответственно  $530$  и  $550^\circ$ ). Весьма вероятно, что указанные процессы протекают с участием фенольных гидроксильных близко расположенных ядер.

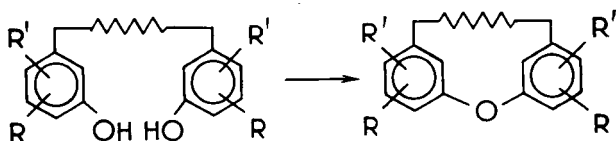


Схема 4.

Таким образом, учитывая выделение связанной и сорбированной воды, можно считать, что ее элиминирование характеризуется по крайней мере 5 различными процессами.

Масс-термограмма выделения воды зафиксировала 5—6 пиков. Поэтому, естественно, мы предполагаем минимум 5 процессов дегидратации. Их может быть больше, но не меньше, так как пики располагаются в различных температурных интервалах.

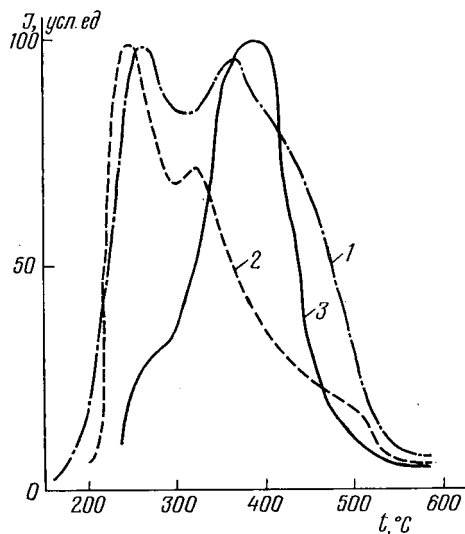


Рис. 3. Динамика выделения углекислого газа при пиролизе фульвокислот.

Обозначения те же, что на рис. 1.

Процессы выделения  $\text{CO}_2$  в отличие от процессов дегидратации начинают проявляться лишь при температуре выше  $200^\circ$ . Кроме того, температурная область проявления этих эффектов намного уже области дегидратации и находится в интервале  $200\text{--}450^\circ$ , что соответствует одной из трех температурных стадий процесса выделения воды (рис. 3).

Как и в случае дегидратации, пики, соответствующие удалению  $\text{CO}_2$ , для фульвиновой и лигнофульвиновой кислот слабо сдвинуты один относительно другого и их максимум приходится на  $250^\circ$ . По-видимому, при этой температуре осуществляется декарбоксилирование алифатических кислот, входящих

в состав функционально-замещенных алифатических мостиков, с одновременной дегидратацией и образованием циклических кетонов.

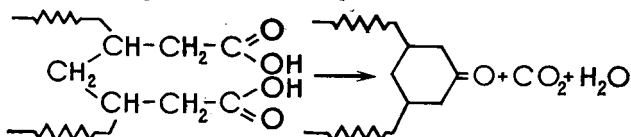


Схема 5.

На этой стадии возможно также осуществление декарбоксилирования той части мостиковой системы, где имеются радикалы  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетокислот.

С меньшей интенсивностью протекают процессы декарбоксилирования (рис. 3) при температуре  $325\text{--}375^\circ$  для указанных кислот (фракции 1 и 2). Здесь возможны процессы выделения  $\text{CO}_2$  из фрагментов, содержащих ароматические дикарбоновые кислоты. Вполне вероятно, что на эти процессы налагаются процессы декарбоксилирования ароматических монокрбоновых кислот.

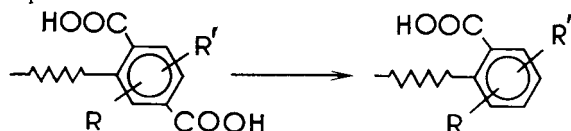


Схема 6

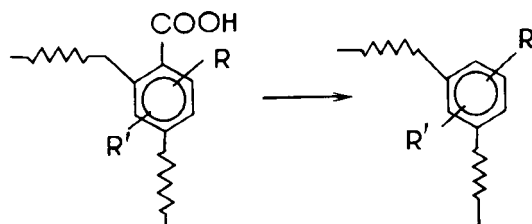


Схема 7.

Пиролиз фульвеновой кислоты характеризуется лишь одним интенсивным пиком декарбоксилирования, максимум которого приходится на температуру  $\sim 400^\circ$ . В настоящее время трудно объяснить, чем обусловлен такой сдвиг в высокотемпературную область для этой кислоты по сравнению с двумя другими изученными кислотами. Возможно,

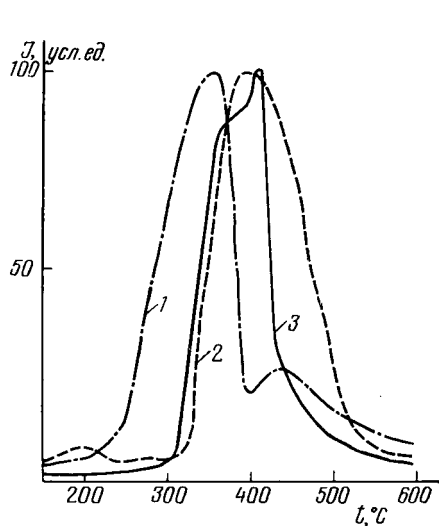


Рис. 4. Динамика выделения неароматических кислородсодержащих соединений при пиролизе фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

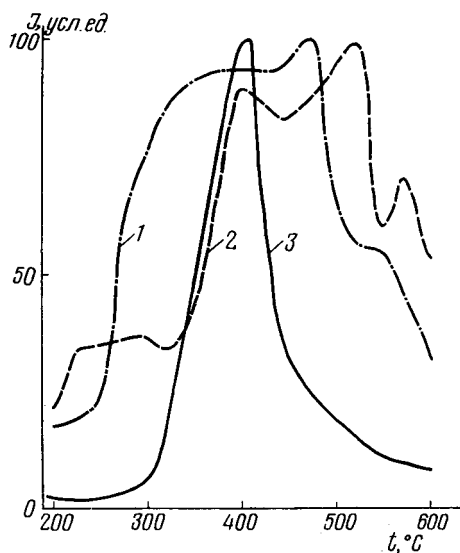


Рис. 5. Динамика выделения оксибензолов при пиролизе фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

виду пространственных затруднений в этой области протекают процессы (5), (6), (7), однако с меньшей вероятностью можно предполагать, что фульвеновая кислота содержит гораздо меньшее число неароматических карбоксильных групп.

В процессе выделения неароматических кислородсодержащих компонентов при пиролизе фракций 1—3 (рис. 4) мостиковые системы раз-

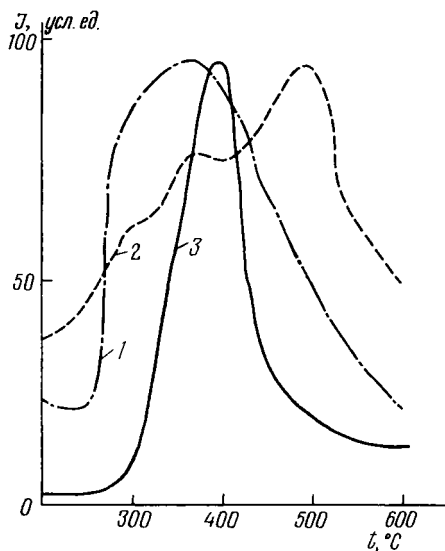


Рис. 6. Динамика выделения фуранов при пиролизе фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

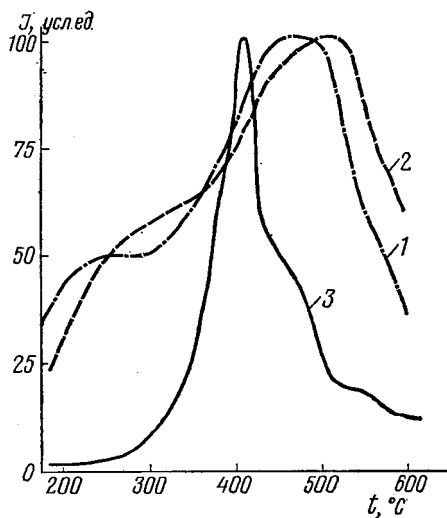


Рис. 7. Динамика выделения бензокарбоновых кислот при пиролизе фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

рушаются в диапазоне температур 250—500°. Такой широкий температурный диапазон выделения более лабильной части макромолекулы свидетельствует, по нашему мнению, о сложности надмолекулярной структуры и сильном экранировании мостиковых систем ароматическими ядрами. На это указывает тот факт, что элиминирование фрагментов данного типа соединений идет непрерывно и характеризуется одним четко очерченным пиком. Максимумы пиков для всех кислот располагаются в узком интервале температур — около 100°.

Процессы выделения кислородсодержащих ароматических фрагментов (рис. 5—7) осуществляются с гораздо меньшей селективностью для фракций 1 и 2, чем для фракции 3. Последняя пиролизуется с четким выделением оксибензолов, бензолкарбоновых кислот и фуранов в узком диапазоне температур с максимумом при 400°. Динамика выделения этих типов фрагментов для фракций 1 и 2 свидетельствует об очень сложном механизме деструкции. Выделение оксибензолов для фракции 1 резко отличается от выхода этих фрагментов для фракции 2. По-видимому, в первом случае качественный состав оксибензолов более однороден либо больше «усреднен пространственно». Для фракции 2 наблюдается несколько пиков выделения, что указывает на наличие различных типов оксибензолов либо на специфичность связей этих типов соединений с окружающими фрагментами макромолекулы.

Аналогичные различия отмечаются между фракциями 1 и 2 и в случае выделения фурановых соединений (рис. 6). При элиминировании бензолкарбоновых кислот (рис. 7) различия по характеру выделения между фракциями 1 и 2 практически отсутствуют. Максимумы выделения и формы кривой достаточно близки, следовательно, характер структур и пространственное расположение бензолкарбоновых кислот в макромолекуле сходны.

Таким образом, исследование динамики выделения компонентов пиролиза фульвеновой, фульвиновой и лигнофульвеновой кислот позволяет сделать вывод о различном построении макромолекул данных кислот, отличающихся количественным соотношением и пространственным расположением близких по структуре фрагментов кислородсодержащих соединений.

### Заключение

С помощью пиролитической масс-спектрометрии изучена динамика выделения воды, углекислого газа и кислородсодержащих компонентов при пиролизе фракций фульвеновой, фульвиновой и лигнофульвеновых кислот с молекулярной массой выше 1500, выделенных из карбонатного подтипа коричневых почв Грузии.

Сделан вывод о различном построении макромолекул этих кислот, состоящих из близких по структуре кислородсодержащих фрагментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Крымский Я. Я., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав и ИК-спектры фульвокислот, фракционированных методом гель-хроматографии. «Изв. ТСХА», 1976, вып. 4, с. 115—125. — 2. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974. — 3. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. «Изв.

ТСХА», 1976, вып. 6, с. 193—208. — 4. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 3, с. 201—206. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Исследование фракций фульвеновой кислоты методом пиролитической масс-спектрометрии. «Изв. ТСХА», 1978, вып. 1.

*Статья поступила 7 сентября 1977 г.*