

Д.К 631.417.2+547.757

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ ФУЛЬВЕНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

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

Ранее нами была разработана методика анализа качественного состава пиролизатов фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) [5]. Эта методика позволяет определять в пиролизатах фульвокислот 8 типов кислородсодержащих соединений, а также воду, углекислый газ и окись углерода.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования фракций фульвеновой кислоты, выделенной из карбонатного подтипа коричневых почв Грузии и разделенной методом гель-хроматографии. Условия разделения и физико-химические характеристики образцов приведены в работе [1].

С помощью ПМС были подвергнуты анализу две фракции: низкомолекулярная со средней молекулярной массой 200 (фракция 1)<sup>1</sup> и высокомолекулярная с молекулярной массой >1500 (фракция 2). Обработка масс-спектров пиролизатов этих фракций показала, что для них характерно наличие одних и тех же типов соединений, поэтому были проведены полуколичественные измерения содержания определяемых групп. Необходимо отметить, что, несмотря на приближенность расчета, сопоставление данных о составе различных фракций может быть осуществлено с высокой степенью надежности. Основные ошибки могут быть следствием недостаточно точной оценки относительных значений групповых коэффициентов чувствительности. Однако эти ошибки по величине и по знаку сохраняются при расчете количественного состава качественно сходных фракций.

Для установления полуколичественного состава продуктов деструкции анализируемых фракций определялся вклад каждого типа соединений в полный ионный ток. Общее содержание каждой группы рассчитывали интегрированием по времени значений полных токов, приходящихся на долю анализируемых групп. Полученные величины нормировали по интегральному значению полного тока пиролизата; методика расчета подробно описана в работе [2].

В таблице приведены результаты определения группового состава пиролизатов исследуемых фракций. Прежде всего следует обратить внимание на резко различающиеся величины выхода газообразных продуктов пиролиза: для фракции 1 их количество в сумме равно 20,2%, в то время как для фракции 2 — 12,8%.

Значительную часть газообразных продуктов составляют вода и углекислый газ, причем при пиролизе более высокомолекулярной фракции образуется заметное количество окиси углерода. В литературе [4] отмечается наличие окиси углерода в продуктах термической деструкции гумусовых соединений. По-видимому, окись углерода образуется при деградации ароматических дикетонов и с не меньшей вероятностью при деградации кетонов и альдегидов с алкильными, циклоалкильными и ароматическими заместителями.

Групповой состав продуктов пиролиза фракций фульвеновой кислоты (отн. %)

Номер группы	Соединение	Фракция		Номер группы	Соединение	Фракция	
		1	2			1	2
1	Вода	4,2	2,5	9	Оксиафталины	1,3	2,1
2	Углекислый газ	16,0	6,7	10	Окси-и метоксизамещенные бензолкарбоновые кислоты	1,8	1,9
3	Оксид углерода	Следы	3,6				
4	Оксибензолы	4,0	5,5	11	Неароматические кислородсодержащие соединения	8,5	33,9
5	Бензолкарбоновые кислоты	1,1	0,9				
6	Хиноны	Следы	0,3	12	Нерасшифрованные	29,0	16,2
7	Фураны	2,0	3,5				
8	Бензгидрофураны	2,1	2,9		Остаток	30	20

Большое количество воды содержится в продуктах пиролиза обеих фракций, однако во фракции 1 воды в 1,7 раза больше. В пиролизате этой фракции имеется в 2,4 раза больше  $\text{CO}_2$ , чем во фракции 2. Следовательно, можно предположить, что процессы дегидратации и декарбоксилирования протекают интенсивнее при пиролизе фракции 1. Это свидетельствует о меньшем экранировании карбоксильных и гидроксильных групп в структуре макромолекул данной фракции. При пиролизе фракции 1 выделяется относительно меньшее количество жидких продуктов, чем во фракции 2 (таблица). Состав ароматических кислородсодержащих соединений довольно близок, однако пиролизаты этих фракций резко различаются по содержанию алициклических и ациклических кислородсодержащих соединений. В пиролизатах фракции 2 последние почти отсутствуют или очень слабо выражены, что может служить прямым доказательством встречающихся в ряде исследований предположений об увеличении так называемой периферической части гумусовых кислот с повышением молекулярной массы фракций [3].

Рассматриваемые фракции резко различаются по динамике суммарного выхода пиролизатов и отдельных продуктов. На рис. 1 приведены кривые изменения скорости суммарного выделения пиролизатов исследуемых фракций в зависимости от температуры. Здесь отчетливо видно, что фракция 1 отвечает более сложный характер кривой, имеющей 4 четких максимума при температурах 160; 350; 425 и 525°. Единственный пик на кривой, отвечающий фракции 2, в основном заключен в температурном интервале 325—500° с максимумом выделения при 400°. В указанном интервале с большей скоростью осуществляется выделение как газообразных, так и жидких продуктов пиролиза. Более сложный характер пираграммы фракции 1 может быть связан с различием надмолекулярной структуры и прочности молекулярных связей. Во фракции 1 последние почти отсутствуют или выражены очень слабо.

Метод ПМС позволяет сопоставить динамику выделения одних и тех же типов соединений в продуктах пиролиза исследуемых фракций (рис. 2—5).

Известно, что процессы дегидратации могут отражать различные типы связей воды, положение и тип гидроксильных групп (рис. 2). Фракция 2 характеризуется незначительным максимумом кривой де-

гидратации в области 120—125° (не показан на рис. 2) и двумя размытыми пиками в области 300—375° и четким — при 410°. Можно считать, что в области 120—150° происходит удаление адсорбированной и химически связанной воды, а в области 300—375° — скорее всего дегидратация с образованием ангидридов. Третий максимум также отвечает процессам дегидратации, требующим большей энергии активации.

Динамика выделения воды при пиролизе низкомолекулярной фракции указывает на более сложный характер этого процесса. Кроме максимума при 120°, не приведенного на рис. 2 и размытого при 340°, имеется еще 6 пиков элиминирования воды в диапазоне 410—575°. В на-

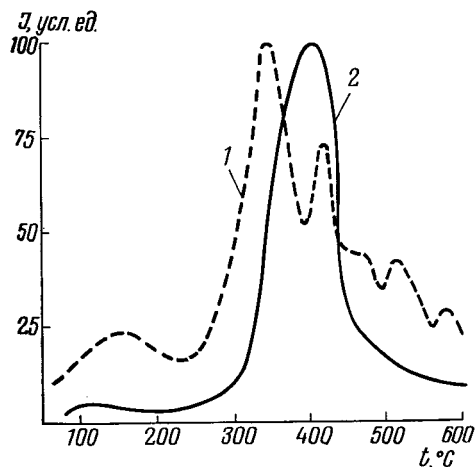


Рис. 1. Динамика выделения пиролизатов фульвеновой кислоты.  
1, 2 — соответственно фракции 1 и 2.

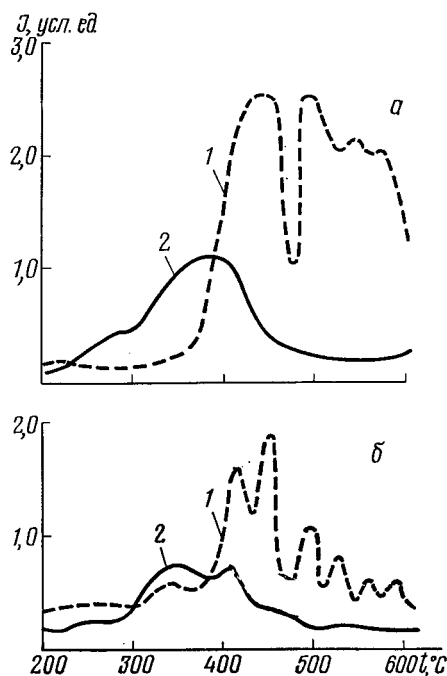


Рис. 2. Динамика выделения углекислого газа (а) и воды (б) при пиролизе фульвеновой кислоты.

Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

стоящее время трудно однозначно интерпретировать стадии этого процесса, который, по-видимому, отражает как различные химические связи гидроксила с остальными структурными фрагментами, так и пространственное положение гидроксильных групп.

По-разному протекают для этих фракций и процессы декарбоксилирования (рис. 2). Если для фракции 2 характерен широкий слабо-разделенный пик с максимумом при 380°, то для фракции 1 процесс декарбоксилирования начинается гораздо позже (первый максимум при 445°) и осуществляется, как и процесс дегидратации, в несколько стадий. При пиролизе фракции 2 одна из стадий процесса дегидратации предшествует декарбоксилированию, а другая почти синхронна с ним. В случае фракции 1 процессы дегидратации и декарбоксилирования в основном протекают одновременно. Интенсивность выделения CO, которое практически незаметно при пиролизе фракции 1 (таблица), при пиролизе фракции 2 довольно высокая, причем максимум элиминирования CO смещен на 30° в сторону более высоких температур.

Сопоставление данных анализа жидких продуктов пиролизатов показывает, что динамика их выделения для низко- и высокомолекулярной фракции также различна. На рис. 3—5 приведены кривые выделения 7 типов ароматических и неароматических кислородсодержащих соединений.

Оксибензолы (рис. 3, а). В результате анализа характеристических пиков в масс-спектрах пиролизатов было установлено, что оксибензолы представлены в основном соединениями, содержащими от 1 до 4 окси-групп, причем преобладают замещенные фенолы и диоксибензолы. Интенсивное выделение оксибензолов в процессе пиролиза фракции 2 осуществляется в температурном интервале 300—500° с четко выраженным максимумом при 405°. Для фракции 1 обнаруживается 3 мало интенсивных горба: в областях 250—325; 460—485 и 560—600°. Можно предположить, что стадийность выделения оксибензолов

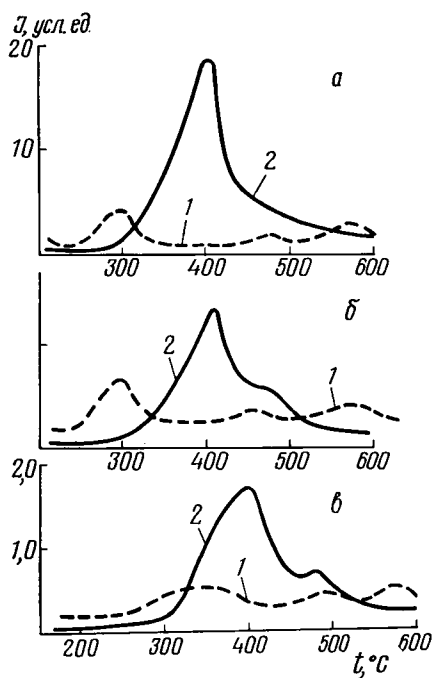


Рис. 3. Динамика выделения оксибензолов (а), бензолкарбоновых кислот (б), окси- и метоксибензолкарбоновых кислот (в) при пиролизе фульвеновой кислоты.

Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

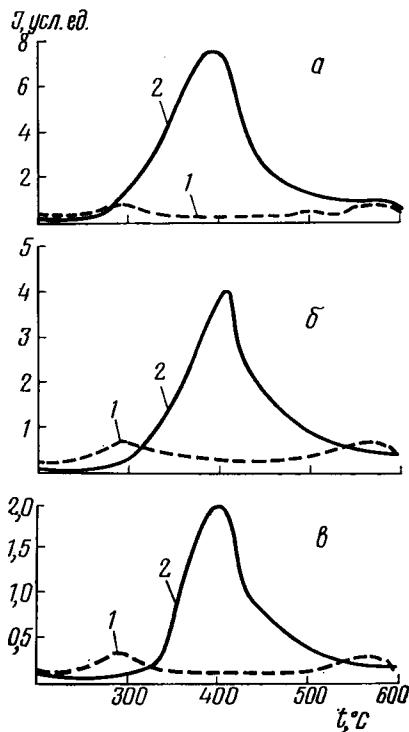


Рис. 4. Динамика выделения фуранов (а), бензгидрофуранов (б) и оксинафталинов (в) при пиролизе фульвеновой кислоты.

Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

в случае фракции 1 указывает на различие форм связей оксибензолов с остальной частью молекулы. В этом смысле фракция 2 более однородна по типам связи оксибензолов. Возможно, во фракции 1 присутствуют примеси иного строения, чем оксибензолы, имеющие изобарные с ними характеристические пики.

Бензолкарбоновые кислоты (рис. 3, б). Эта группа соединений также в основном представлена от моно- до тетракарбоновых кислот, причем преобладают моно- и дизамещенные кислоты. В незначительных количествах также обнаружены пента- и гексакарбоновые кислоты. Как и в случае оксибензолов, характер выделения бензолкарбоновых кислот при пиролизе фракций 1 и 2 резко различается. Если при пиролизе фракции 1 выделение бензолкарбоновых кислот осуществляется в интервале температур 260—325°, то при пиролизе фракции 2 основной пик выхода кислот приходится на интервал температур 360—450°. Кроме того, бензолкарбоновые кислоты при пи-

ролизе фракции 1 в незначительных количествах выделяются в области температур 460—520°. Вероятно, в случае фракции 1 механизм выделения бензолкарбоновых кислот при различных температурах различен, в то время как при пиролизе фракции 2 «доступность» бензолкарбоновых кислот гораздо меньше, а процесс их выхода более однороден.

Окси- и метоксибензолкарбоновые кислоты (рис. 3, в). Динамика выделения этих соединений также различна для рассматриваемых фракций. Выход этих соединений при пиролизе фракции 1 выражен менее отчетливо, а для фракции 2 наблюдаются две области выделения — при 400 и 480°.

Фураны, бензгидрофураны и оксинафталины (рис. 4). Все эти группы соединений селективно выделяются при пиролизе фракции 2. В случае фракции 1 динамика выделения фуранов нехарактеристична (рис. 4, а), а для бензгидрофуранов (рис. 4, б) и оксинафталинов (рис. 4, в) наблюдаются очень сходные области выделения при 290 и 575°.

Неароматические кислородсодержащие соединения (рис. 5). При пиролизе исследуемых фракций наиболее четкие различия наблюдаются в динамике выделения неароматических кислородсодержащих соединений: узкий и четкий пик с очень большой относительной интенсивностью в случае фракции 2 и монотонно увеличивающаяся кривая выхода продуктов пиролиза фракции 1. Это, вероятно, можно объяснить наличием в макромолекулах связующих «мостиков» (представленных ациклическими и циклическими кислородсодержащими соединениями), сильно влияющих на скорость деструкции макромолекул.

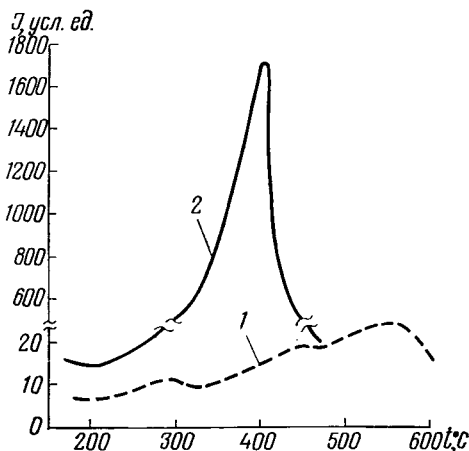


Рис. 5. Динамика выделения неароматических кислородсодержащих соединений при пиролизе фульвеновой кислоты.

Обозначения те же, что на рис. 1.

### Заключение

Исследование низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций фульвеновой кислоты с помощью пиролитической масс-спектрометрии показало резкие различия в динамике выделения одних и тех же типов кислородсодержащих соединений и в их количественном соотношении. На основании полученных результатов можно судить об особенностях построения и связей близких по типу структурных фрагментов фульвеновой кислоты во фракциях с различной молекулярной массой.

### 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. Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С., Калинин Г. А., Ковалева Н. М., Батизат В. П. Приме-

нение пиролитической масс-спектрометрии для анализа жидких эпоксидных смол. ВМС, 1976, XVIII А, с. 1133—1140. — 3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974. — 4. Смольянинов С. И., Лозбин В. И., Икрин В. М., Белихмаер Я. И. Определение кинетических параметров процесса термохимического раз-

ложения торфа по дериватографическим данным. «Химия твердого топлива», 1973, № 4, с. 50—58. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А.

Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. «Изв. ТСХА», 1977, вып. 3, с. 201—206.

*Статья поступила 14 июля 1977 г.*

#### SUMMARY

Low-molecular and high-molecular fractions of fulvenic acid were studied by the method of pyrolytic mass-spectrometry. The dynamics of isolation in the process of pyrolysis of 8 types of oxygen containing compounds, as well as of water, carbon dioxide and carbonic oxide has been discussed. Sharp differences in the dynamics of isolation and in quantitative ratio between the compounds belonging to the same types show the peculiarities in composition and connections of the structural fragments of fulvenic acid which are close in their type.