

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И ФЕНИЛКЕТОНОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Д. В. Нелюбов^{1*}, Д. А. Важенин², А. А. Кудрявцев², А. Ю. Бузолина²

УДК 535.34+547

¹ 25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России,
121467, Москва, ул. Молодогвардейская, 10, Россия; e-mail: Nelyubov_DV@mail.ru

² Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

(Поступила 21 июля 2017)

Путем исследования спектров поглощения индивидуальных органических соединений в ближней инфракрасной области в диапазоне 6510—9510 см⁻¹ выделены полосы, характеризующие содержание атомов углерода в алкильных (7177—7205 см⁻¹) и фенильных (9175—9192 см⁻¹) структурных фрагментах их молекул. Установлено, что зависимость оптической плотности в максимумах этих полос поглощения от доли атомов углерода в соответствующих фрагментах молекул носит прямой характер с сильной корреляционной связью. Полученные модели адекватны для определения доли углерода в структурных фрагментах молекул алкилароматических эфиров и фенилкетонов. На примере синтезированного в лабораторных условиях продукта конденсации олеиновой кислоты и бензильного спирта продемонстрирована возможность моделирования молекулярного строения алкилароматических эфиров, основанная на применении полученных регрессионных моделей.

Ключевые слова: спектроскопия в ближней инфракрасной области, ИК спектроскопия, криоскопия, структурно-групповой состав, структурный фрагмент, противоизносные присадки, антиокислительные присадки.

Bands characterizing the carbon content in alkyl (7177—7205 cm⁻¹) and phenyl (9175—9192 cm⁻¹) structural fragments of individual organic compounds were revealed by studying the absorption spectra in the near infrared region 6510—9510 cm⁻¹. It was found that the dependence of the optical density in the maxima of these absorption bands on the fraction of carbon atoms in the corresponding fragments of molecules has direct character with a strong correlation link. The developed models were proved to be adequate for evaluation of carbon atoms quantity in alkyl-aromatic ethers and phenyl-ketones. The possibility of modeling of the alkyl aromatic esters molecular structure using the obtained regression models was demonstrated on the example of the condensation product of oleic acid and benzyl alcohol synthesized in the laboratory.

Keywords: near infrared spectroscopy, IR spectroscopy, cryoscopy, structural group composition, structural fragment, antiwear additives, antioxidant additives.

Введение. Идентификация индивидуальных химических соединений с применением методов ИК спектроскопии широко используется в аналитической химии при определении содержания органических веществ. Данные методы наиболее распространены для изучения химического состава дистиллятных фракций нефти, поскольку нефтепродукты, получаемые на их основе, широко применяются в качестве топлив, масел, смазок и специальных жидкостей, к которым часто предъявляются жесткие требования по содержанию различных компонентов [1].

ИК спектр делится на три области (см⁻¹): ближнюю 4000—15000, среднюю 400—4000 и дальнюю 100—400, ее обычно используют для идентификации органических молекул с колебаниями связей углерод—металл. Основная часть исследований строения органических соединений проводится

IDENTIFICATION OF ALKYL-AROMATIC ESTERS AND PHENYL-KETONES BY METHOD OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

D. V. Nelyubov^{1*}, D. A. Vazhenin², A. A. Kudriavtsev², A. Yu. Buzolina² (¹ 25th State Research Institute of Chemmotology, Russian Ministry of Defense, 10 Molodogvardeyskaya Str., Moscow, 121467, Russia; e-mail: Nelyubov_DV@mail.ru; ² Tyumen State University, Tyumen, Russia)

в средней ИК области [2, 3]. Стандартные методы (ГОСТ 28640, ГОСТ 31871, ГОСТ 54039, ГОСТ 32255), разработанные на основе подобных исследований, применяются в различных отраслях народного хозяйства. Ограничения их применимости связаны с высокой чувствительностью к изменению матрицы исследуемого вещества, необходимостью тщательной пробоподготовки и регистрации спектра по месту установки прибора [4].

Спектр в ближней ИК области (БИК) несет значительную информацию о молекулярной структуре органического вещества. К преимуществам БИК-спектроскопии относятся простота пробоподготовки и проведения измерений, высокая воспроизводимость результатов, возможность анализа через стеклянную или пластиковую упаковку и дистанционных измерений на значительных расстояниях [5]. Однако традиционно считается, что интенсивность полос поглощения (ПП) БИК спектров хуже коррелирует с концентрацией соединений по сравнению со средним ИК диапазоном, что связано с низкой интенсивностью третьих и четвертых обертонов характеристических ПП в данной области. Их наложение приводит к уменьшению структурной селективности в отличие от ИК спектров среднего диапазона, в которых фундаментальные колебания обычно четко отделены друг от друга. Тем не менее получаемые в БИК области сигналы могут быть соотнесены с соответствующими колебаниями путем расчета частоты обертонов [6]. Таким образом, определение аналогичных параметров веществ в БИК области в отличие от средней области ИК спектра позволяет решить описанные проблемы и может быть реализовано более доступными техническими средствами. Примерами применения данной области спектра для изучения органических соединений являются фармакология [7], исследования биохимических процессов [8] и свойств нефтепродуктов [2, 9].

Цель настоящей работы — оценка возможности идентификации особенностей химической структуры сложных эфиров алкилароматического основания и фенилкетонов методом БИК спектроскопии. Актуальность поставленной задачи объясняется потребностью в доступных экспресс-методах контроля качества промышленного производства и лабораторного синтеза данных соединений, которые применяются в качестве компонентов противоизносных и антиокислительных присадок к смазочным маслам и дизельным топливам [10].

Объекты и методы исследования. Регрессионные модели зависимости доли атомов углерода в фенильных и алкильных структурных фрагментах молекул органических соединений от оптической плотности в максимумах характеристических ПП построены на основе данных БИК спектров гептана чистого, гексана чистого, ортоксиллола чистого, бензола чистого, толуола чистого, диэтилбензола чистого, а также их смесей. Достоверность полученных с помощью БИК спектров регрессионных моделей оценивалась путем исследования химически чистых веществ (бензофенона, бутилбензоата). Апробация полученных моделей осуществлялась путем оценки химического строения синтезированного в лабораторных условиях продукта конденсации бензилового спирта (БС) и олеиновой кислоты (ОК). Синтез проводился в присутствии катализатора ZnO (0.5 мас.%) при атмосферном давлении и температуре от 144 до 230 °C в течение 6 ч с конечным кислотным числом синтеза 8.97 мг КОН/г. Анализ ИК спектров БС, ОК и полученного на их основе сложного эфира позволил оценить достоверность данных о химической структуре сложного эфира, полученных на основании корреляционных моделей БИК спектров, и его средней молекулярной массы. Молекулярная структура синтезированного соединения моделировалась путем расчета числа атомов углерода в предполагаемой молекуле на основе данных об их доле в ароматических и алкильных структурных фрагментах, ее молекулярной массе, а также расчетном числе атомов кислорода в карбонильных и эфирных группах.

БИК спектры зарегистрированы на двухлучевом спектрофотометре ЛОМО СФ 256 БИК в диапазоне 1000—2500 нм с шагом 1 нм, скоростью регистрации 5 нм/с и толщиной слоя 8.4 мм и скорректированы по базовой линии. Спектры в среднем ИК диапазоне зарегистрированы на спектрофотометре Shimatsu IR Prestige-21 в тонком слое и скорректированы по базовой линии с последующей нормировкой по молярному объему каждого образца.

Молекулярная масса синтезированного продукта определена криоскопическим методом Рас-та [11]. За результат принято среднее двух последовательных определений, относительное отклонение между которыми $\leq 5\%$.

Результаты и их обсуждение. Анализ работ [2, 8] позволил выявить в диапазоне частот характеристических полос третьих обертонов БИК спектров ($6500\text{—}9500\text{ см}^{-1}$) максимумы характеристических ПП, соответствующих колебаниям атомов углерода в фенильных ($9175\text{—}9192\text{ см}^{-1}$) и алкильных ($7177\text{—}7205\text{ см}^{-1}$) структурных фрагментах молекул исследуемых соединений (рис. 1).

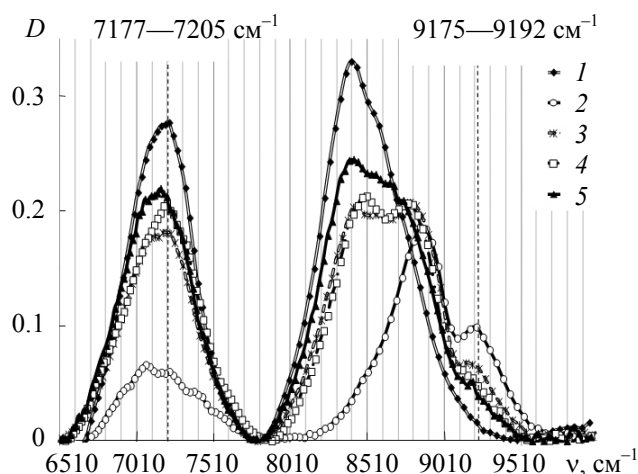


Рис. 1. Скорректированные по базовой линии БИК спектры углеводородов и их смесей: 1 — гексан, 2 — бензол, 3 — смесь гексан/бензол 50/50 мас.%, 4 — раствор октадекана в *o*-ксилоле (100 г/л), 5 — продукт конденсации бензилового спирта и олеиновой кислоты

Для определения соответствия оптической плотности на выявленных характеристических ПП БИК спектров доле атомов углерода в алкильных и фенильных фрагментах молекул построены регрессионные зависимости (рис. 2). Коэффициенты детерминации для корреляционных прямых, построенных по точкам *A*, равны 0.97 и 0.94, что указывает на сильную связанность данных в пределах регрессионных моделей. Диапазоны доверительной 95 %-ной вероятности определения оптической плотности бензофенона и бутилбензоата (см. точки 13 и 14) пересекают прямые регрессионных моделей, что свидетельствует об их адекватности.

Для демонстрации возможности идентификации химической структуры и оценки качества производства алкилароматических эфиров изучен БИК спектр продукта конденсации БС и ОК (рис. 1 и рис. 2, *a*). Полученное вещество представляет собой прозрачную маловязкую жидкость слабого желтого оттенка. Целевым продуктом данной реакции являлся бензиловый эфир ОК.

Благодаря полученным регрессионным моделям (рис. 1 и рис. 2, *a*) удалось оценить соотношение долей атомов углерода в алкильных (0.430) и фенильных (0.579) структурных фрагментах молекул синтезированного вещества. Суммарно это составляет 1.09, что укладывается в допустимую суммар-

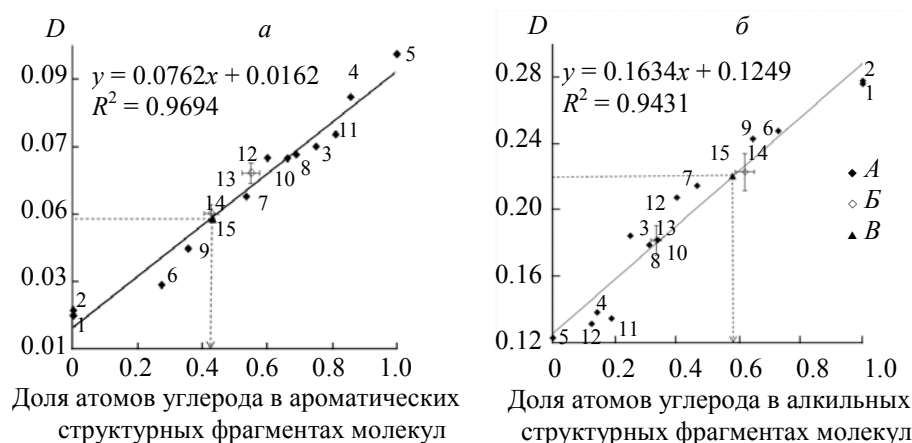


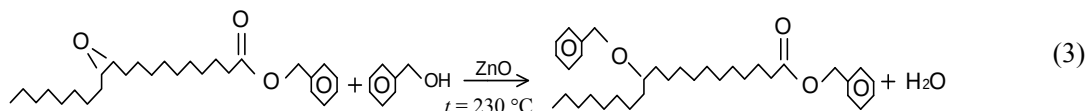
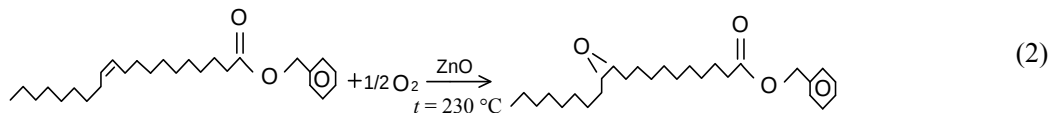
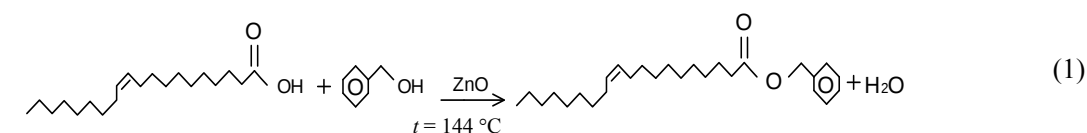
Рис. 2. Зависимость оптической плотности в полосах БИК спектров 9175—9192 (*a*) и 7177—7205 cm^{-1} (*б*) от доли атомов углерода в ароматических (*a*) и алкильных (*б*) структурных фрагментах молекул исследуемых веществ: *A* — точки построения регрессионной модели; *B* — точки оценки адекватности регрессионной модели в пределах 95 %-ной доверительной вероятности; *B* — пример применения полученной модели для оценки доли углерода в фенильных (*a*) и алкильных (*б*) структурных фрагментах синтезированного вещества (нумерация точек соответствует данным в табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Максимумы оптической плотности D скорректированных по базовой линии БИК спектров веществ и соответствующая им относительная доля атомов углерода в структурных фрагментах молекул веществ либо их смесей (растворов)

Номер	Соединение состав смеси (раствора), об. %	D		Доля C^{12} , д. ед.	
		9175—9192 cm^{-1}	7177—7205 cm^{-1}	Фенильные	Алкильные
1	Гептан	0.0197	0.2778	0.000	1.000
2	Гексан	0.0213	0.2760	0.000	1.000
3	Ортоксилол	0.0701	0.1844	0.750	0.250
4	Толуол	0.0849	0.1382	0.857	0.143
5	Бензол	0.0977	0.1230	1.000	0.000
6	Гексан/толуол 75/25	0.0671	0.2475	0.273	0.727
7	Гексан/толуол 50/50	0.0709	0.2147	0.535	0.465
8	Гексан/толуол 25/75	0.0749	0.1788	0.689	0.311
9	Гексан/бензол 75/25	0.0776	0.2427	0.355	0.645
10	Гексан/бензол 50/50	0.0796	0.1818	0.662	0.338
11	Гексан/бензол 25/75	0.0896	0.1345	0.811	0.189
12	Диэтилбензол	0.0667	0.207	0.600	0.400
13	150 г/л Бензофенона в ацетоне	0.0503	0.333	0.550	0.181
14	Бутилбензоат	0.0623	0.223	0.427	0.620
15	Продукт конденсации БС и ОК	0.0486	0.220	0.430	0.579

ную погрешность двух моделей. При этом средняя молекулярная масса полученного вещества, определенная криоскопией в камфоре, составила 468 а.е.м., что на 96 а.е.м. больше, чем у целевого продукта (бензилового эфира ОК). С учетом погрешности определения это значение почти совпадает с относительной суммарной атомной массой метилфенильного радикала, замещаемого в реакции этерификации (92 а.е.м.), что указывает на протекание побочной реакции с образованием более тяжелых соединений, чем целевой продукт.

Поскольку синтез сложного эфира осуществлялся при атмосферном давлении, а реакция значительное время протекала при повышенной температуре (230 °C) в отсутствие растворителя, высока вероятность окисления ненасыщенной связи ОК с образованием эпоксидной группы. Эта функциональная группа в присутствии катализаторов — кислот Льюиса — способна этерифицироваться бензиловым спиртом с образованием простого эфира. Таким образом, последовательность основной и побочных реакций может быть представлена в виде:



Возможность протекания приведенных побочных реакций с образованием дибензилового эфира ОК подробно описана в [12]. Для оценки их справедливости исследованы спектры полученного продукта и исходных компонентов в средней ИК области (рис. 3). Видно, что максимум оптической плотности полосы 1607 cm^{-1} полученного продукта более чем в два раза выше, чем для БС, а в диапазоне 1703—1712 cm^{-1} оптическая плотность исходных компонентов и продукта реакции увеличивается в соответствии с предполагаемым содержанием в них кислорода. Если иметь в виду, что представленные на рис. 3 ИК спектры нормированы по молярному объему каждого вещества, то установленные соотношения оптической плотности в них должны коррелировать с содержанием в их молекулах тех структурных фрагментов либо функциональных групп, о наличии которых свидетельствуют вы-

деленные полосы спектра. Таким образом, представленные спектры исходных компонентов и продукта реакции подтверждают высказанное выше предположение об особенностях его химического строения и последовательности побочных реакций.

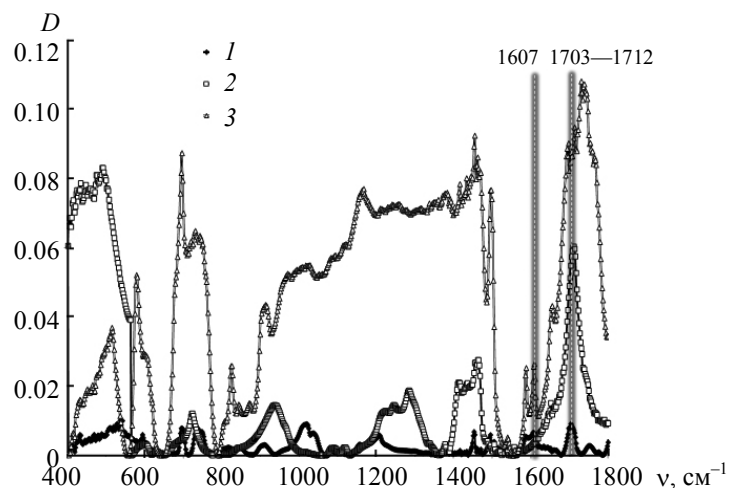


Рис. 3. ИК спектр, скорректированный по базовой линии и нормированный на единицу молярного объема исследуемых веществ: 1 — бензиловый спирт, 2 —олеиновая кислота, 3 — продукт конденсации бензинового спирта и олеиновой кислоты

Заключение. Получены регрессионные модели, позволяющие определять долю атомов углерода в фенильных и алкильных структурных фрагментах молекул алкилароматических эфиров и фенилкетонов, адекватность которых подтверждена на примере бензофенона и бутилбензоата. Методика идентификации молекулярной структуры с использованием разработанных регрессионных моделей апробирована на примере продукта конденсации бензинового спирта и олеиновой кислоты. Определенные на ее основе особенности химического строения полученного соединения в сочетании с данными криоскопического определения молекулярной массы выявили существенные отличия данного продукта от целевого, причиной которых стали побочные реакции эпоксилирования и этерификации. Применение данной методики позволит оптимизировать процесс разработки и внедрения в производство алкилароматических эфиров и фенилкетонов в качестве компонентов противоизносных и антиокислительных присадок к дизельным топливам и смазочным маслам.

- [1] Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев. Вестн. Башкир. ун-та, **13**, № 4 (2008) 869—874
- [2] В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов. Изв. Самар. науч. центра Рос. АН, **16**, № 4 (2014) 63—65
- [3] Н. П. Бутина. Нефтепереработка и нефтехимия, № 4 (2007) 24—25
- [4] В. Шмидт. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов, Москва, Техносфера (2007) 350—351
- [5] В. П. Крищенко. Ближняя инфракрасная спектроскопия, Москва, Науч.-метод. центр по инфракрасной спектроскопии АО “Интерагротех” (1997) 11—15
- [6] О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев. Успехи химии, **75**, № 4 (2006) 302—321
- [7] А. П. Арзамасцев, Н. П. Садчикова, А. В. Титова. Вопросы биол., мед. фарм. химии, **8**, № 1 (2010) 16—20
- [8] Лю Чжен, Ци На, Луань Янин, Ян Сян, ЦзоуАньлун. Химия и технология переработки топлив и масел, № 3 (2016) 40—43
- [9] М. В. Яковлева, Л. В. Пахмистеров, Р. З. Сафиева. Нефтепереработка и нефтехимия, № 1 (2014) 24—29
- [10] Л. Р. Рудник. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение, С.-Петербург, ЦОП “Профессия” (2013) 73—75
- [11] Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. Т. 1, пер. с англ., Москва, Книга по требованию (2013) 16
- [12] Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты, Москва, Техносфера (2011) 51—52