

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 543.544.3+543.51

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ  
ВАНИЛИНА ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ ВЫСОКООСНОВНОГО  
АНИОНООБМЕННИКА**

© 2020 г. А. Ю. Шолохова<sup>1, \*</sup>, М. В. Шашков<sup>2, 3</sup>, Т. В. Елисеева<sup>4</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский новосибирский государственный университет”,  
Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет”, химический факультет,  
Воронеж, Россия

\*e-mail: shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 26.02.2019 г.

Методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС) подтверждено протекание побочных химических реакций при регенерации высокоосновного анионообменника АВ-17-2П, сорбиовавшего ванилин, раствором щелочи в присутствии кислорода воздуха. Идентифицирован ряд продуктов трансформации ванилина. Методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) показано наличие продуктов окисления, полимеризации, а также бензоиновой конденсации молекул ванилина в исследуемом регенерационном растворе.

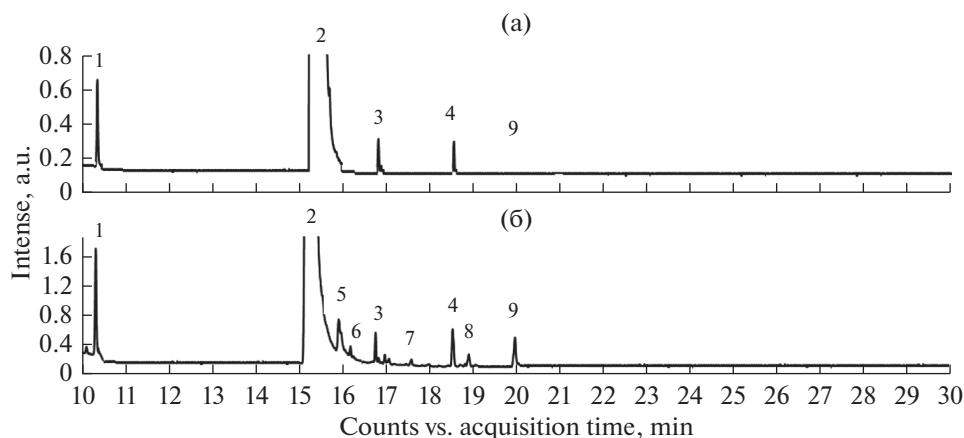
*Ключевые слова:* ванилин, высокоосновный анионообменник, регенерация, побочные реакции, ГХ-МС, масс-спектрометрия МАЛДИ

DOI: 10.31857/S0044185619060299

## ВВЕДЕНИЕ

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) широко используется в качестве сырья в химической и фармацевтической промышленности, является ценным продуктом для пищевой и парфюмерной отраслей [1, 2]. Мировое производство ванилина составляет более 20 тыс. тонн в год [3]. В настоящее время существует ряд способов извлечения ванилина из растворов, полученных в ходе его синтеза [4–6]. Различные методы, в той или иной мере, могут быть использованы при решении данной задачи, но часто имеют известные недостатки. Экстракция требует большого количества органических растворителей, что ставит задачу регенерации значительных объемов экстрагента [5]. Баромембранное разделение может быть использовано в качестве первого этапа отделения низкомолекулярных соединений от высокомолекулярных, однако при этом быстро снижаются объемные потоки через мембраны из-за их за-

грязнения и возникает необходимость частой промывки [6, 7]. Наряду с этими методами извлечения целевого компонента из производственных растворов различного происхождения применяются и сорбционные методы [4]. Правильный выбор сорбента призван обеспечить его наибольшую эффективность при решении задачи выделения конкретного вещества. Для извлечения ванилина Л.Г. Андреевой и др. [8, 9] были использованы как низко-, так и высокоосновные анионообменники. В работах [10, 11] показано, что макропористые анионообменники с функциональными группами четвертичного аммониевого основания в ОН-форме обладают большей емкостью, а также характеризуются меньшим временем достижения равновесия в сорбционном процессе при извлечении 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида по сравнению с гелевыми анионообменниками с такими же функциональными группами и неионогенными полимерами. Однако при использовании высокоосновных анио-



**Рис. 1.** ГХ-МС-спектры компонентов исходного раствора ванилина (а) и регенерационного щелочного раствора (б) в виде триметилсилильных производных.

нообменников в процессах сорбции/десорбции ванилина необходимо принимать во внимание их возможную каталитическую активность, приводящую к побочным реакциям с участием сорбата [12].

Целью данной работы является идентификация продуктов трансформации ванилина и определение структуры продуктов побочных химических реакций, образующихся при десорбции гидроксибензальдегида щелочным раствором с анионообменника АВ-17-2П, методами ГХ-МС и масс-спектрометрии МАЛДИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин) фирмы “Sigma-Aldrich” (Германия). В качестве сорбента выбран макропористый высокоосновный анионообменник АВ-17-2П (стирол-дивинилбензолный сополимер, содержащий группы четвертичного аммониевого основания в качестве функциональных групп).

Регенерационные растворы получены пропуском 1 М раствора щелочи сверху вниз со скоростью 1 см<sup>3</sup>/мин через колонку диаметром 1 см с неподвижным слоем анионообменника, на котором предварительно сорбировали ванилин. Объем загрузки сорбента составлял 10 см<sup>3</sup>. Раствор собирали, пока концентрация гидроксибензальдегида на выходе не становилась ниже предела обнаружения методики его спектрофотометрического определения в растворе ( $C_{\min} = 1.0 \times 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>). Первая фракция регенерационного раствора объемом 50.0 см<sup>3</sup>, полученная при пропуске раствора щелочи, была исследована на наличие побочных продуктов методами ГХ-МС, МАЛДИ.

Для проведения хромато-масс-спектрометрических измерений использован квадрупольный ГХ-МС Agilent 7000В, работающий в режиме электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 eV. Разделение проводили с применением кварцевой капиллярной колонки VF-5ms (Agilent, USA). Предварительно исходный и регенерационный растворы были нейтрализованы 5% серной кислотой и проведена дериватизация содержащихся в нем компонентов с использованием BSTFA (N,N-бис-(триметилсилил)трифторацетамид) с добавлением пиридина [13]. При вводе пробы в колонку (1 мкл), нагретую до 80°C, включали программирование роста температуры со скоростью 10°C/мин. до 300°C. Температура испарителя во всех случаях составляла 300°C. При вводе пробы устанавливали отношение поток/сброс равным 1/50. Поток газа носителя (He) через колонку составлял 1.2 мл/мин.

Анализ регенерационных растворов также проведен методом МАЛДИ (масс-спектрометр Bruker UltraFlex II с программным обеспечением для обработки масс-спектров flexControl 1.1 и flexAnalys 2.2, оснащенный лазером, охлаждаемым азотом, с рабочей длиной волны 337 нм и максимальной энергией 110 мкДж). Детектировали положительные ионы в диапазоне  $m/z$  20–2000 Да.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хромато-масс-спектрометрический анализ исходного раствора ванилина (рис. 1а) показывает, что помимо основного компонента он содержит примеси бензойной кислоты (1), ванилинового спирта (3) и ванилиновой кислоты (4).

Данные примеси в ванилине являются типичными и проявляются при анализе ГХ-МС спек-

**Таблица 1.** Соединения, идентифицированные в исходном и регенерационном растворах методом ГХ-МС

Номер пика	Время обнаружения, мин	Соединение	Содержание, % *	
			исходный	регенерационный
1	10.4	Бензойная кислота	0.22	0.89
2	15.6	Ванилин	99.6	97.6
3	16.8	Ванилиновый спирт	0.11	0.22
4	18.6	Ванилиновая кислота	0.07	0.37
5	15.9	Изованилин	—	0.61
6	16.5	4-Метоксибензойная кислота	—	0.11
7	16.6	4-Гидрокси-3-метоксиацетофенон	—	0.02
8	18.9	1,4-Бензолдикарбоновая кислота	—	0.14
9	20.2	3-Метоксибензойная кислота	—	0.04

\* Значения получены по полному ионному току.

тров [14]. Количество данных примесей не превышает 0,5%. Рисунки приведены в масштабе, позволяющем увидеть примеси в основном продукте (ванилине).

Результат ГХ-МС анализа пробы регенерационного раствора, выходящего из колонки с анионообменником, показан на рис. 16.

Число компонентов в регенерационном растворе существенно больше по сравнению с исходным раствором ванилина, а интенсивность пиков на хроматограмме по порядку сопоставима с той, которая наблюдается для компонентов исходного раствора. Идентифицированные с использованием метода ГХ-МС соединения приведены в табл. 1. Идентификацию проводили сравнением полученных масс-спектров с библиотечными с помощью стандартного программного обеспечения (коэффициенты идентичности не менее 95%) [15].

Очевидно, что при регенерации извлекается как сам ванилин, так и содержащиеся в нем исходные примеси. В процессе регенерации происходит концентрирование не только целевого компонента, но и содержащихся в нем примесей, поэтому в регенерационном растворе относительное содержание примесей увеличивается по сравнению с исходным раствором, а содержание целевого компонента в регенерационном растворе, соответственно, уменьшается. Однако помимо этих веществ элюируется набор соединений, которые не являются исходными, а получаются в результа-

те химических реакций с участием ванилина, протекающих в щелочной среде и в присутствии кислорода воздуха [14]. Количество образовавшихся продуктов реакций не превышает 1%.

Следует отметить, что метод ГХ-МС в нашем случае позволяет анализировать только те компоненты, которые подвергаются дериватизации, приводящей к элюированию компонентов через колонку в условиях газовой хроматографии.

Что касается “тяжелых” компонентов, то они, с наибольшей вероятностью, не будут элюироваться через капиллярную колонку. Более результативным может быть способ анализа таких компонентов, основанный на использовании жидкостной хроматографии, однако этот подход требует подбора как неподвижной, так и подвижной фазы. Подобное исследование было бы уместным в том случае, если бы был известен набор соединений, подлежащих определению.

Поскольку информации относительно возможных “тяжелых” продуктов, образующихся в результате процесса регенерации высокоосновного анионообменника щелочью, нет, то наиболее приемлемыми представляются методы масс-спектрометрии. Одним из таких методов является масс-спектрометрия МАЛДИ [16]. Масс-спектр регенерационного щелочного раствора после десорбции ванилина, полученный методом МАЛДИ, представлен на рис. 2.

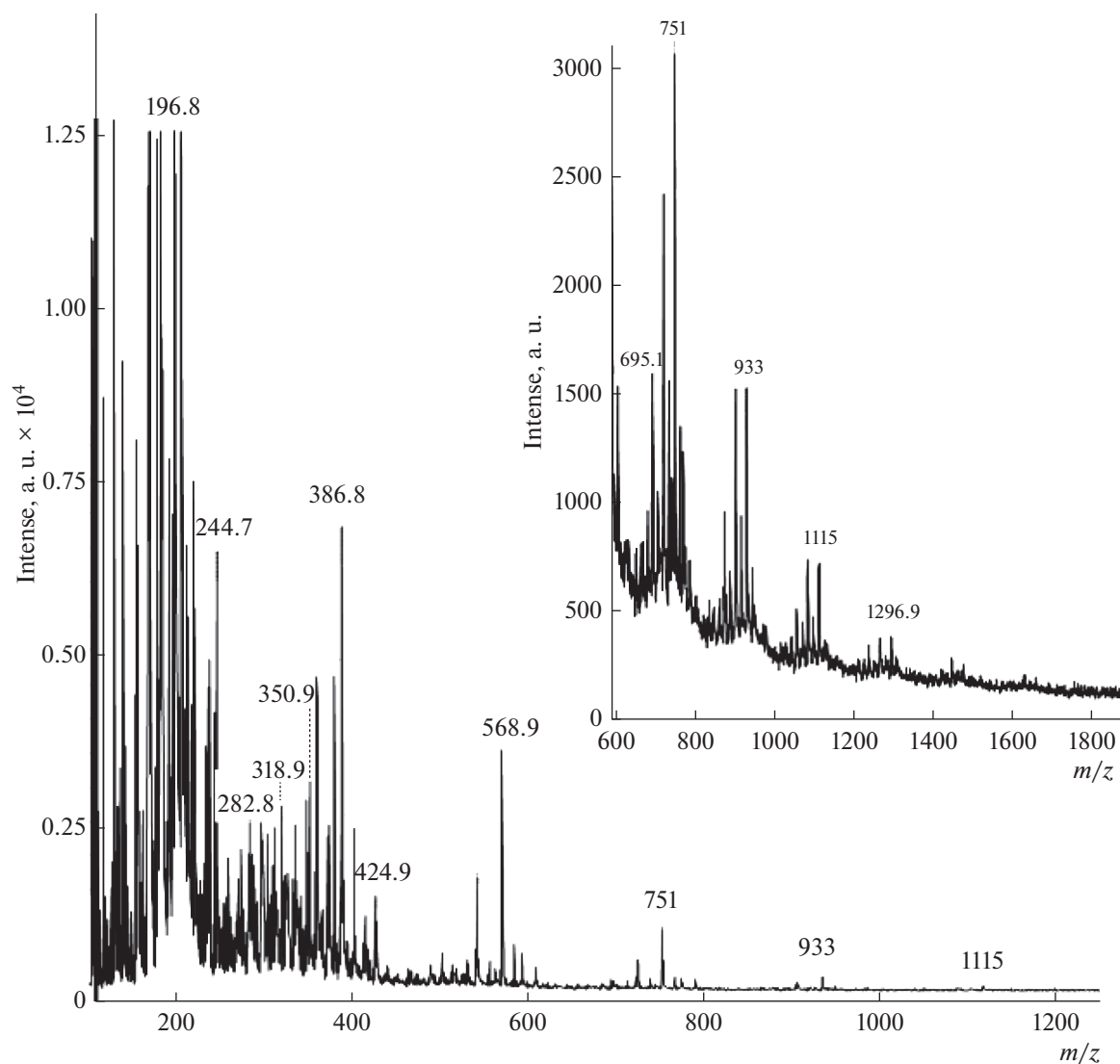
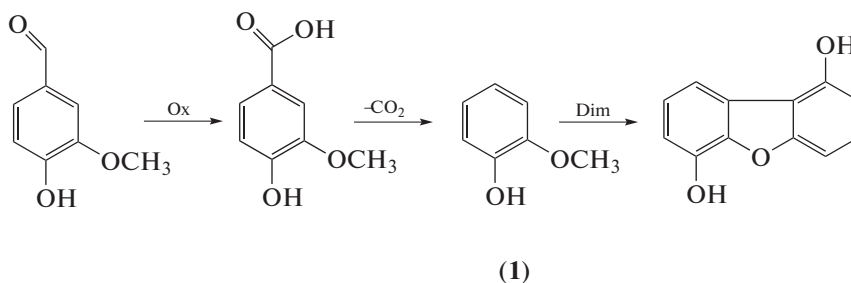


Рис. 2. Масс-спектр регенерационного щелочного раствора, полученный методом МАЛДИ.

При окислении гидроксibenзальдегида (ванилина), происходящем под действием четвертичных ам-

мониевых оснований, возможно протекание реакций по схеме (1) [17]:

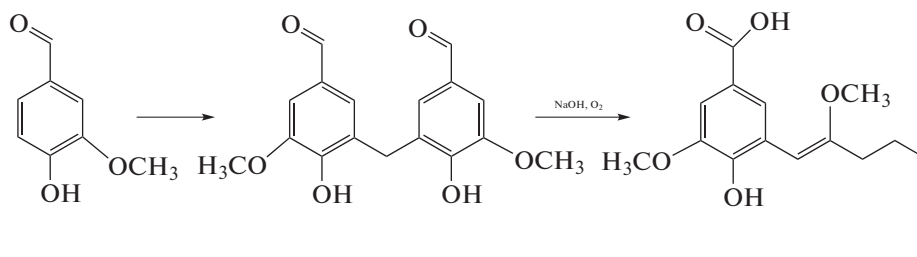


Конечный продукт реакций по приведенной выше схеме имеет значение массового числа  $m/z$

244.7  $[M + Na]^+$ , что соответствует катионированной натрием частице.

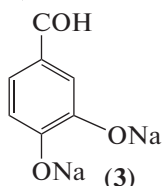
Ванилин нестабилен в щелочных аэробных условиях, он может подвергаться окислительной

деструкции и полимеризоваться согласно схеме (2) [14]:



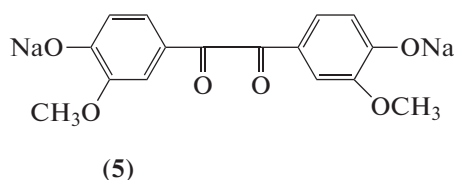
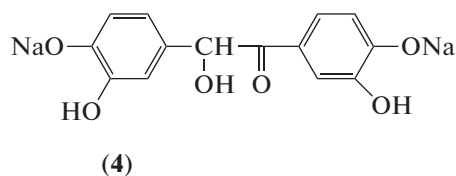
Конечный продукт реакций по приведенной выше схеме имеет значение массового числа  $m/z$  282.8, что соответствует катионированной натрием частице  $[M + Na]^+$ .

Подтверждением возможности полимеризации ванилина являются интенсивные пики в масс-спектре с  $m/z$  386.8, 568.9, 751.0, 933.0, 1115.0, 1296.9, гомологическая разница между которыми составляет 182, что соответствует катионированной натрием частице:



Известно, что ароматические альдегиды способны вступать в реакцию бензоиновой конденсации, которая катализируется четвертичными аммониевыми солями [18, 19]. Следует отметить, что данная реакция может протекать как с образованием производных бензоина, так и с образованием производных бензила [20].

Подтверждением образования продуктов бензоиновой конденсации в исследуемой системе является обнаружение пиков с массовым числом  $m/z$  318.9, соответствующим соединению типа бензоина (4), и с массовым числом  $m/z$  346.9, соответствующим соединению типа бензила (5).



В масс-спектре обнаруживаются также катионированные димеры производных бензила –  $m/z$  693.5  $[M + Na]^+$  и  $m/z$  793.6  $[M + K]^+$ . Однако интенсивность этих пиков низка, что свидетельствует о стерических затруднениях при образовании таких крупных соединений.

Таким образом, при регенерации высокоосновного анионообменника после сорбции ванилина наблюдается образование продуктов реакции бензоиновой конденсации, основной причиной которой является каталитическое действие функциональных групп сорбента в щелочной среде, также возможны окислительная деструкция и полимеризация.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование продуктов побочных реакций с участием ванилина при реге-

нерации высокоосновного анионообменника АВ-17-2П раствором щелочи. Методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ-МС) подтверждено образование ряда низкомолекулярных соединений при окислении ванилина в ходе щелочной регенерации анионообменника, протекающей при контакте с кислородом воздуха. Методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) установлено наличие продуктов реакции бензоиновой конденсации молекул ванилина в регенерационном растворе, обусловленной каталитическим действием функциональных групп четвертичного аммониевого основания. Также показано, что в щелочных аэробных условиях ванилин подвергается окислительной деструкции и полимеризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В.* // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5.
2. *Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F. et al.* // Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory. 2007. 79 p.
3. *Paz A., Outeiriño D., Pinheiro R. et al.* // New Biotechnology. 2018. V. 40. P. 186.
4. *Mota M.I.F., Rodrigues P.C., Loureiro J.M. et al.* // Separation & Purification Reviews. 2016. V. 45. P. 227.
5. *Dong Z., Gu F., Xu F. et al.* // Food Chemistry. 2014. V. 149. P. 54–61.
6. *Werhan H., Farshori A., von Rohr P.R.* // J. Membrane Science. 2012. V. 423–424. P. 404.
7. *Brazinha C., Barbosa D.S., Crespo J.G.* // Green Chemistry. 2011. V. 13. P. 2197.
8. *Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др.* // Химико-фармацевтический журн. 1972. Т. 6. № 7. С. 44.
9. *Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б.* // Химико-фармацевтический журн. 1974. Т. 8. № 8. С. 32.
10. *Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В.* // Журн. физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1945.
11. *Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В.* // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1636.
12. *Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В.* // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 731.
13. *Knapp D.R.* Handbook of Analytical Derivatization Reactions. John Wiley & Sons. N.Y., 1979. 458 p.
14. *Zhu Yu., Liu J., Lia Yu. et al.* // Topics in Current Chemistry. 2018. V. 376:29. P. 1.
15. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 14).
16. *Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551.
17. *Constant S., Robitzer M., Quignard F. et al.* // Catalysis Today. 2012. V. 189. P. 123.
18. *Ahluwalia V.K., Kidwai M.* New Trends in Green Chemistry. Kluwer Academic Publ., 2004. 261 p.
19. *Starks Ch.M., Liotta Ch.* Phase Transfer Catalysis: Principles and Techniques. Academic Press, 1978. 353 p.
20. *Dare E.O., Ajibola A.S.* // Chromatographia. 2007. V. 66. P. 823.