

Р. Ф. Муллахметов (асп.)¹, М. Ф. Абдуллин (к.х.н., н.с.)²,
О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)¹, И. О. Майданова (к.х.н., ст. н. с.)³, С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²Уфимский институт химии Российской академии наук

450054, г. Уфа, Проспект Октября, 71; тел. +7 (347) 2355560, e-mail: elmolek@anrb.ru

³ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ»

450105, г. Уфа, ул. Путьская, 25; тел. (347) 2164135, e-mail: chemteq@mail.ru

R. F. Mullakhmetov¹, M. F. Abdullin², O. V. Ishalina¹, I. O. Maydanova³, S. N. Lakeev¹

INVESTIGATION OF JOINT ESTERIFICATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE BY 2-ETHYLHEXANOL AND DIETHYLENE GLYCOL BY THE CHROMATO-MASS SPECTROMETRY METHOD

¹Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences

71, Oktyabrya Pr., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2355560, e-mail: elmolek@anrb.ru

³LLC «CHEMTECH-ENGINEERING»

25, Puteyskaya Str., 450105, Ufa, Russia; ph. (347) 2164135, e-mail: chemteq@mail.ru

Изучены масс-спектры положительных ионов химической ионизации продуктов реакции этерификации фталевого ангидрида (ФА) 2-этилгексанолам и диэтиленгликолем. Интерпретация полученных масс-спектров позволила предположить наличие как минимум восьми продуктов трех видов, образующихся в результате реакций этерификации и переэтерификации. Основным продуктом в смеси является ди(2-этилгексил)фталат, в значительно меньшем количестве содержится продукт этерификации ФА 2-этилгексанолам и диэтиленгликолем, кроме того, в существенном количестве имеется циклический продукт этерификации двух молекул ФА двумя молекулами диэтиленгликоля и несимметричный эфир ФА с 2-этилгексанолам и диэтиленгликолем. Олигомерные продукты образуются в следовых количествах.

Ключевые слова: диэтиленгликоль; масс-спектры положительных ионов химической ионизации; олигомеры; пластификатор ПВХ; реакция этерификации; состав продуктов реакции; фталевый ангидрид; 2-этилгексанол.

The mass spectra of the positive ions by chemical ionization of products of esterification of phthalic anhydride (PA) by 2-ethylhexanol (2-EH) and diethylene glycol (DEG) are studied. Interpretation of the mass spectra allowed to assume the presence of at least eight products of the three kinds obtained by reactions of esterification and transesterification. The main product in the mixture is di(2-ethylhexyl)-phthalate, a much smaller amount product obtained by esterification of PA with 2-ethylhexanol and diethylene glycol, moreover, there is a substantial amount of the cyclic esterification product of two molecules PA by two molecules DEG, and unsymmetrical ether of PA with 2-ethylhexanol and diethylene glycol. Oligomeric products are formed in trace amounts.

Key words: diethylene glycol; esterification reaction; 2-ethylhexanol; the mass spectrum of positive ion of chemical ionization; oligomers; phthalic anhydride; plasticizer PVC; reaction product composition.

Дата поступления 26.07.15

Ранее авторами был осуществлен и изучен процесс получения на основе фталевого ангидрида, 2-этилгексанола и диэтиленгликоля нового пластификатора для ПВХ с повышенной термостойкостью ¹, была также изучена возможность получения аналогичного пластификатора из отходов химических производств, содержащих эти соединения в своем составе: головного погона фталевого ангидрида, кубового остатка ректификации 2-этилгексанола и гликолей ². Анализ и интерпретация спектров ИК, ЯМР и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) показал, что помимо целевого эфира **1** в реакционной массе присут-

ствуют другие продукты, предположительно олигомерные соединения типа **2** (схема 1) ¹.

В продолжение изучения и уточнения состава образующихся продуктов вышеописанной реакции этерификации ¹ были сняты и проанализированы хромато-масс-спектры положительных ионов химической ионизации кубового остатка, полученного после отгона от реакционной массы легколетучих компонентов — воды, этиленгликоля, 2-этилгексанола. Спектры снимались в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) ^{3,4} на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu).

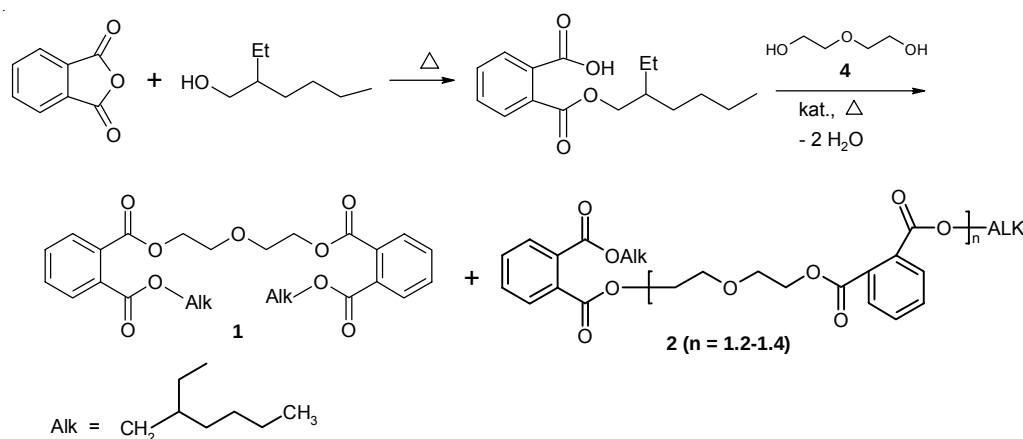


Схема 1

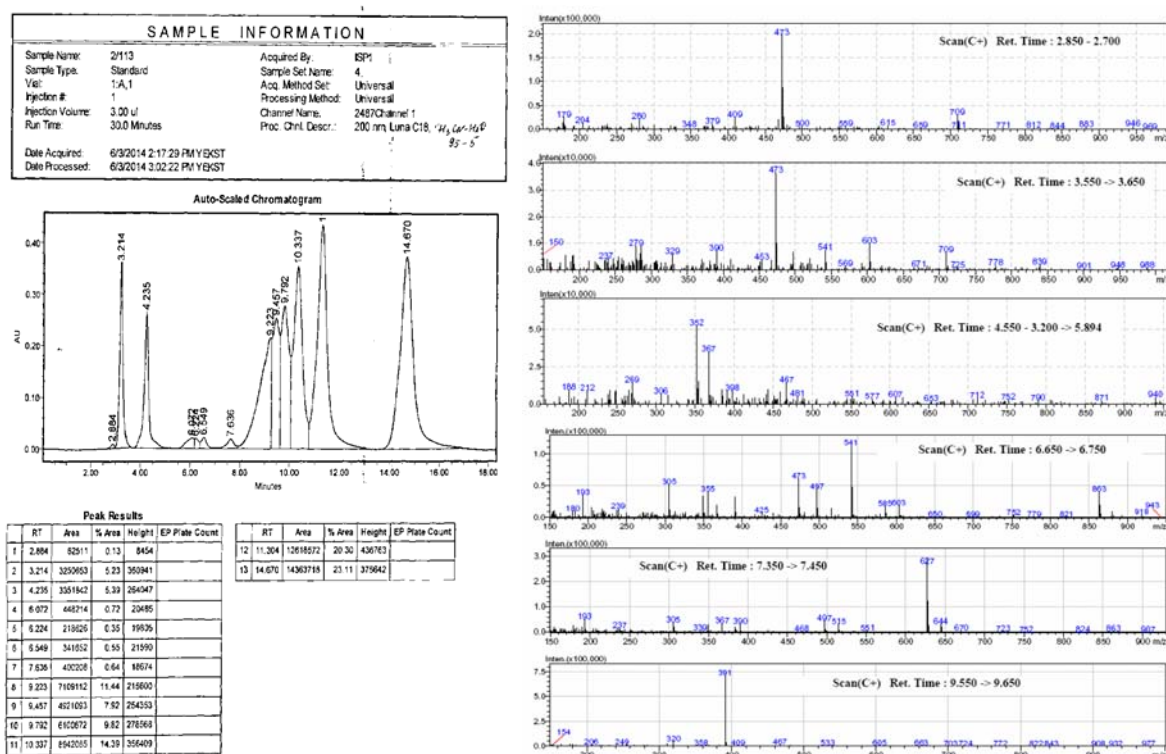


Рис. 1. Хроматограмма ВЭЖХ-анализа и масс-спектры положительных ионов ХИАД ВЭЖХ-МС анализа кубового остатка

Площади хроматографических пиков, соответствующих ионам $(M+H)^+$

Ион $(M+H)^+$, m/z	473	709	603	367	863	515	627	391
Площадь пика, %	23.4	3.0	3.9	17.2	2.9	9.3	30.6	100

По сравнению с обычным ВЭЖХ анализом, при ВЭЖХ-МС анализе кубового остатка в условиях ХИАД пики после 10 мин хроматографирования не наблюдались ввиду различий их регистрации разными детекторами: масс-спектрометрическим и диодно-матричным. Тем не менее, масс-спектры положительных ионов в области соответствующих хроматографических пиков содержали интенсивные пики молекулярных ионов $(M+H)^+$.

Интерпретация полученных масс-спектров с учетом химизма реакций позволила предложить вероятные структуры молекул, соответствующие ионам $(M+H)^+$ с m/z 473, 709, 603, 367, 863, 515, 627 и 391. Исходя из полученных данных, можно предположить образование как минимум восьми продуктов трех видов (рис. 2).

Анализируя величины площадей хроматографических пиков, соответствующих ионам $(M+H)^+$, и принимая величину максимального пика за 100%, мы вычислили соотношение (табл. 1). Основываясь на этих данных, можно судить о количественном и качественном составе исследуемой реакционной смеси.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что за счет протекания реакций не только этерификации, но и переэтерификации образуется более сложная смесь продуктов, чем предполагалось ранее¹. Основным компонентом смеси является ди(2-этилгексил)-фталат (m/z 391), в значительно меньшем количестве содержатся продукты этерификации ФА 2-этилгексанола и диэтиленгликолем (m/z 367), кроме того, в существенном количестве имеется циклический продукт этерификации двух молекул ФА двумя молекулами диэтиленгликоля (m/z 473) и несимметричный эфир ФА, 2-этилгексанола и диэтиленгликоля (m/z 515). Все эти продукты являются сложными эфирами с большей молекулярной массой, чем у ДОФ. Олигомерные продукты образуются в следовых количествах.

Экспериментальная часть

Масс-спектры положительных ионов химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) центра коллективного пользования УФИХ

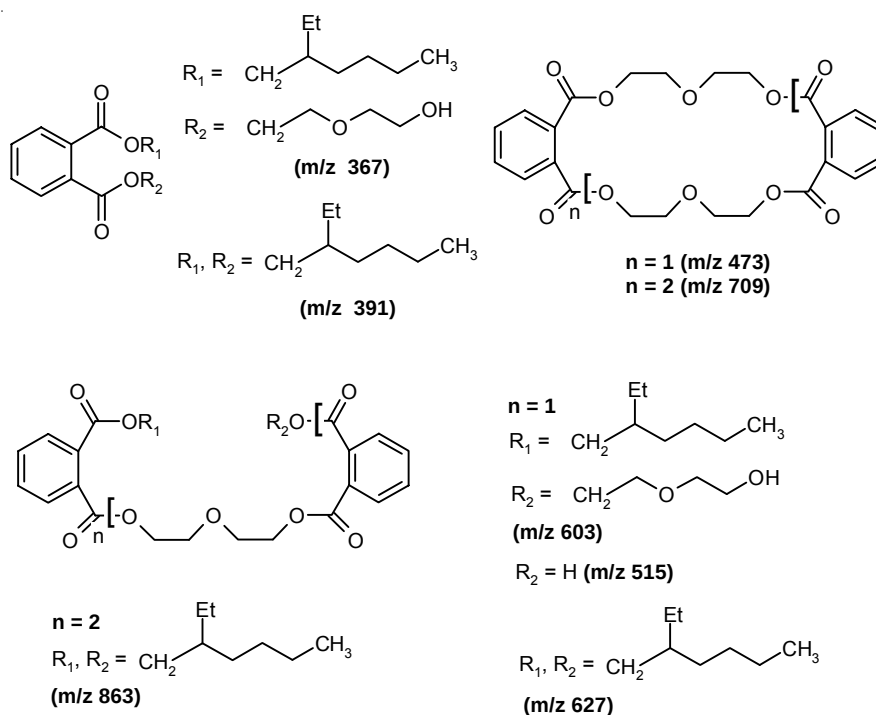


Рис. 2. Вероятные структуры молекул соединений, соответствующие ионам $(M+H)^+$ с m/z 473, 709, 603, 367, 863, 515, 627 и 391

РАН ЦКП «Химия». Хроматографирование раствора образца в ацетонитриле проводили с использованием колонки Luna C18(2) 250*4.5 мм, 5 мкм. Условия анализа: элюент - ацетонитрил/вода (95/5), скорость потока 1.0 мл/мин, шприцевой ввод образца 5.0 мкл, темпе-

ратура ионного источника 250 °С, температура нагревателя 200 °С, температура испарителя 230 °С, скорость небулизующего газа (распылителя) 2.5 л/мин, напряжение на источнике ионов (+) 4.5 кВ.

Литература

1. Муллахметов Р.Ф., Давыдова О.В., Майданова И.О., Лакеев С.Н. // Баш. хим. ж.— 2015.— Т.22, №1.— С.111-114.
2. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Батраков Д.В., Майданова И.О., Карчевский С.Г., Калмантаев Р.Р. // Баш. хим. ж.— 2014.— Т.21, №2.— С.70.
3. Ardrey R.E. Liquid chromatography-mass spectrometry: an introduction.— Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.— 276 p.
4. Lebedev A.T. Comprehensive environmental mass spectrometry.— London, UK: ILM Publications, 2012.— 510 p.

References

1. Mullakhmetov R.F., Davydova O.V., Maidanova I.O., Lakeev S.N. *Issledovanie reaktsii eterifikatsii ftalevogo ангидрида 2-etilgeksanolom i dietilenglikolem s tsel'iu polucheniia plastifikatora PVKh* [Investigation of esterification reaction of phthalic anhydride, 2-ethylhexanol, and diethylene glycol in order to preparation of plasticizer for PVC] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, v. 22, no. 1, p. 111-114.
2. Davydova O.V., Lakeev S.N., Batrakov D.V., Maidanova I.O., Karchevskii S.G., Kalmantaev R.R. *Issledovanie primeneniya otkhodov i pobochnykh produktov neftekhimicheskikh proizvodstv — golovnogo pogona ftalevogo ангидрида, кубового остатка ректификации 2-этилгексанола и кубового остатка гликолей - в процессе получения пластфикатора* [Investigation of petrochemical production wastes and by-products: overhead distillate of phthalic anhydride, bottom residues of 2-ethylhexanol distillation, glycols distillation bottoms — use in plasticizer preparation process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, v.21, no. 2, pp. 70-73.
3. Ardrey R.E. Liquid chromatography-mass spectrometry: an introduction, Chichester, West Sussex, J. Wiley Publ., 2003, 276 p.
4. Lebedev A.T. Comprehensive environmental mass spectrometry, London, UK: ILM Publications, 2012, 510 p.