



УДК 543.544

## ГХ-МС анализ N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел

Фалалеев А.В., Воронюк И.В., Кружилин А.А., Шихалиев Х.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.03.2014 г.

### Аннотация

Разработан рутинный метод газохроматографического/масс-спектрометрического (ГХ/МС) анализа смеси N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот кокосового и подсолнечного масел. Идентифицированы базовые пики, характерные для исследуемых производных пропиламидов. Предложен механизм фрагментации диметиламинопропиламидов жирных кислот, возникающий в результате электронной ионизации (ЭИ) исследуемых соединений.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, масс-спектрометрия, диметиламинопропиламиды, поверхностно-активные вещества.

Routine method of Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC/MS) analysis for fatty acids N,N-dimethylaminopropylamides mixture from coconut and sunflower oils is developed. Basic characteristic peaks of propylamides derivatives are identified. The mechanism of fatty acids dimethylaminopropylamides fragmentation by electron ionization (EI) of the tested compounds is proposed.

**Keywords:** gas chromatography, mass spectrometry, dimethylaminopropylamides, surfactants

### Введение

Увеличившийся спрос на продукты бытовой химии приводит к развитию области химической промышленности, направленной на синтез новых поверхностно-активных веществ (ПАВ). Один из приоритетных путей синтеза экологически безопасных соединений – использование в качестве исходного сырья продуктов природного происхождения. Перспективным является производство синтетических моющих средств (СМС) на основе различных растительных масел (подсолнечного, кокосового, пальмового, пальмоядрового, соевого и т.д.). Однако проведение такого синтеза сопряжено с проблемой идентификации и анализа получаемых веществ как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Основными требованиями, предъявляемыми к качественному и количественному анализу ПАВ, являются простота его проведения и достоверность получаемых результатов. Трудность исследований заключается в сложности состава сырья, а также продуктов на их основе, поэтому многие методы являются неселективными, например, спектрофотометрические. Однако для идентификации и анализа подобных структур может быть успешно использована газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, в частности – с масс-селективным детектором.

Применению газовой и/или жидкостной хроматографии для анализа качественного и количественного состава жиров, растительных масел и продуктов, синтезированных на их основе, посвящено большое число исследований [1-12], значительный вклад в освещение данного вопроса вносят труды Уильяма Кристи и его коллег [8-12].

Синтез N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот (ЖК) растительных масел является перспективным направлением в производстве ПАВ. Внедрение методики их получения на предприятиях требует проведения контроля качества синтезируемой продукции, установления состава реакционной смеси, а также содержания в ней побочно образующихся примесей. Оптимальным методом для решения этих задач может стать метод хромато-масс-спектрометрического анализа. Отметим, что в настоящее время исследование диметиламинопропиламидов карбоновых кислот методами ГХ/МС практически не проводилось. В глобальной базе данных Британского Королевского химического общества (на сегодняшний день, одного из крупнейших в мире), представленной на сайте ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>), упоминаются основные свойства только для N-[3-(диметил-амино)пропил]тетрадеканамида [13] и N-[3-(диметиламино)пропил]октадеканамида [14]. Тем не менее, информация по спектрометрическим характеристикам (спектры ИК, ЯМР-Н<sup>1</sup>, спектры поглощения в ультрафиолетовой или видимой области, а также масс-спектры) для данных соединений отсутствует.

Целью настоящей работы являлась разработка универсальной методики качественного определения диметиламинопропиламидов ЖК растительных масел (на примере N,N-диметиламинопропиламидов ЖК кокосового масла) методом ГХ/МС; минимизация пробоподготовки и сокращение времени анализа.

## Эксперимент

Хромато-масс-спектрометрическое исследование смеси осуществляли на газо-хроматографическом комплексе Agilent 7890В с масс-селективным квадрупольный детектором Agilent 5977В, энергия ионизации – 70 эВ (температура ионного источника 230°C, масс-фильтра – 150°C). Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms UI 30 м x 0.25 мм с толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм (Agilent, США). В качестве газа-носителя использовали гелий; поток газа в колонке – 1 мл/мин, режим ввода – Split 1:20. Разделение проводили в режиме программирования температуры: изотерма 80°C в течение 2 мин, нагрев до 280°C со скоростью 5°C/мин. Температура испарителя – 280°C, объем вводимой пробы 1 мкл. Температура интерфейса детектора 280°C. Диапазон сканирования 30-550 *m/z*. Программное обеспечение, применяемое для обработки результатов хромато-масс-спектрометрической информации: MassHunter Qualitative Analysis Ver., B.06.00, Agilent Tech., NIST MS Search 2.0 и библиотека масс-спектров – NIST11 от 19 мая 2011 года.

Пробоподготовка. 0.015-0.02 г смеси N-[3-(диметиламино)пропил]амидов жирных кислот, полученных согласно модифицированной методике [15, 16], растворяли в 5 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил-изопропанол 1:1. Далее раствор фильтровали через беззольный бумажный фильтр марки «синяя лента», ТУ 6-09-1678-77. Чистота используемых в работе растворителей не ниже «х.ч.».

## Обсуждение результатов

В ходе проведенного ГХ/МС исследования получена хроматограмма диметиламинопропиламидов ЖК кокосового (рис. 1) масла, указывающая на удовлетворительное разделение компонентов в смеси производных жирных кислот в используемом режиме.

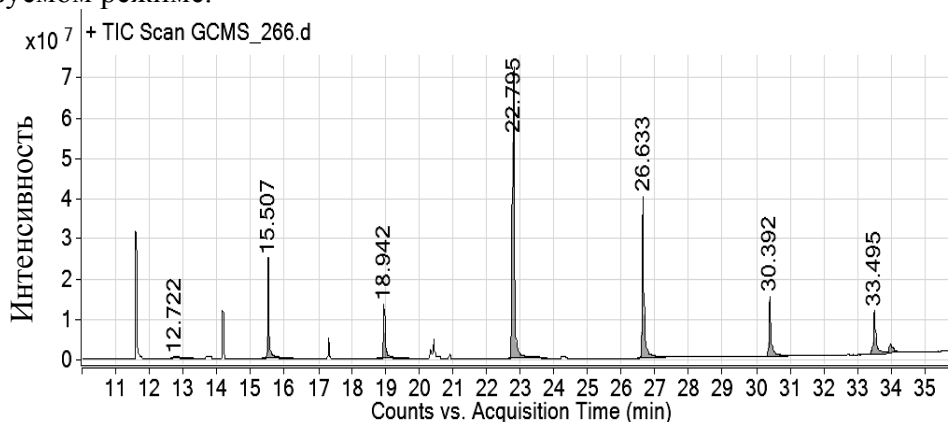


Рис. 1. Хроматограмма полного ионного тока (фрагмент) исследуемой смеси N-[3-(диметиламино)пропил]-амидов жирных кислот, полученных из триглицеридов кокосового масла

Идентификация компонентов в реакционной смеси, отражающихся виде пиков на хроматограмме, проводилась на основе анализа масс-спектров каждого из них. Вид получаемых масс-спектров диметиламинопропиламидов ЖК исследуемого масла представлен на рис. 2-4. В ходе детального изучения масс-спектров этих соединений (I) был предложен механизм фрагментации, под действием электронной ионизации, в условиях предопределяющих вероятность возникновения характерных осколочных ион-радикалов и структур.

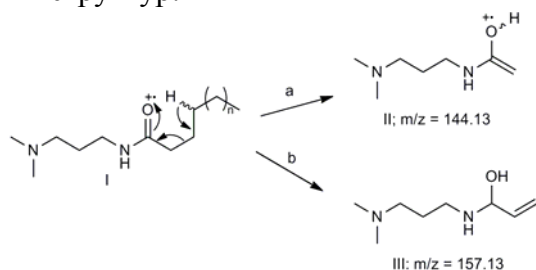


Схема 1. Перегруппировка МакЛафферти, возникающая в результате электронной ионизации диметиламинопропиламидов.

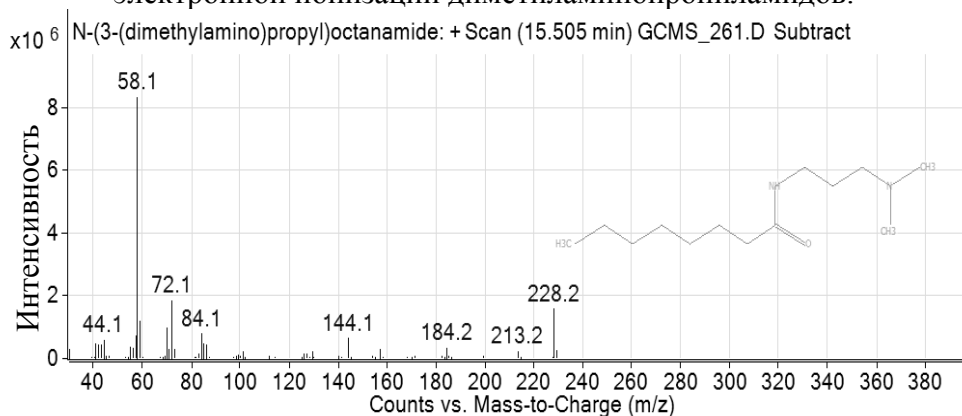


Рис. 2. Масс-спектр N-[3-(диметиламино)пропил]октанамида ЖК кокосового масла с характерными базовыми пиками - 228, 144, 101, 84, 72 и 58 m/z

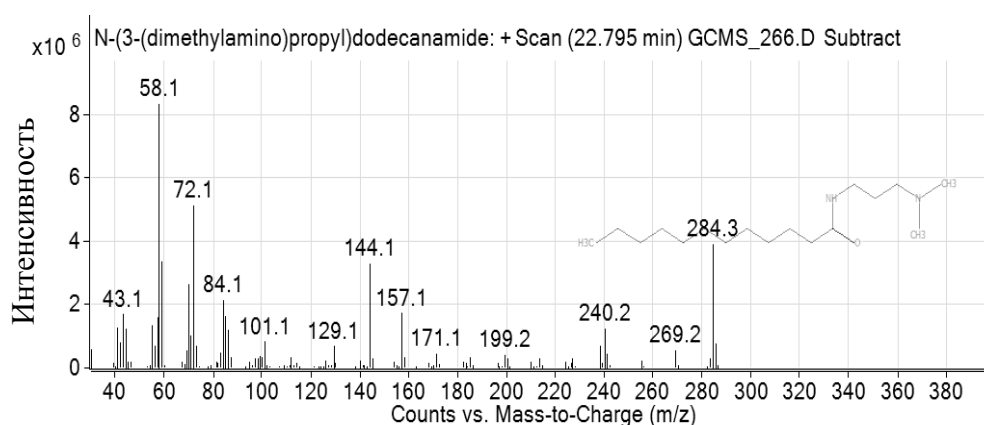


Рис. 3. Масс-спектр N-[3-(диметиламино)пропил]додеканамида ЖК кокосового масла с характерными базовыми пиками - 284, 157, 144, 101, 84, 72 и 58 m/z

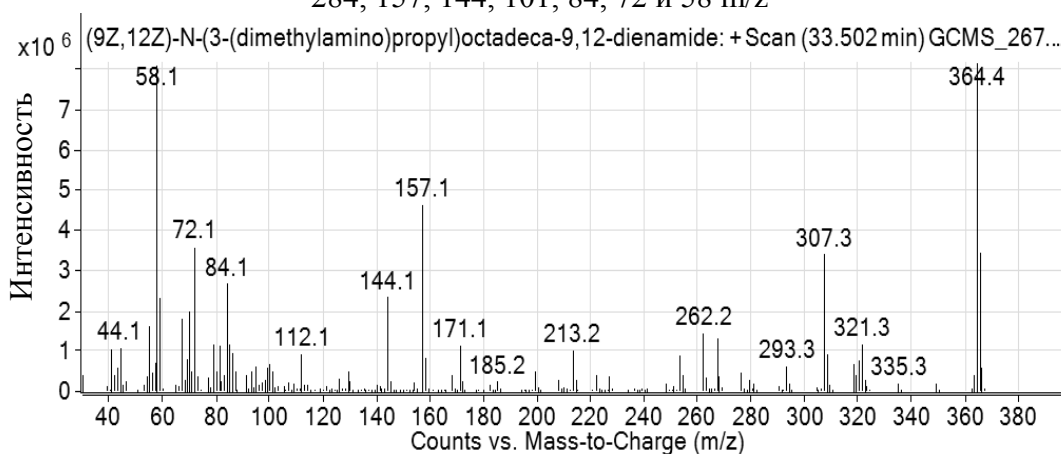


Рис. 4. Масс-спектр N-[3-(диметиламино)пропил]октадека-9,12-диенамида (амид линолевой кислоты) ЖК подсолнечного масла с характерными базовыми пиками - 364, 157, 144, 84, 72 и 58 m/z

Основными признаками обнаружения исследуемых производных на хроматограмме можно считать наличие нескольких характерных или базовых пиков и, в первую очередь, наличие устойчивого молекулярного иона  $[M^+]$ . Другим важным доказательством, полученных в ходе синтеза структур, можно считать присутствие сигналов, характерных для ионов, появляющихся в ходе перегруппировки МакЛафферти [17]: (II) с  $m/z = 144$  — разрыв по второму углеродному атому, либо по третьему (III;  $m/z = 157$ ) [11] (схема 1). Необходимо отметить, что отношение условных интенсивностей ионов  $I_{[144]}/I_{[157]}$ , указывает на вероятность разрыва углеродного скелета у второго или третьего атома под действием электронной ионизации ЭИ и зависит от насыщенности углеродного радикала. Таким образом, для предельных диметиламинопропиламинов, производных пальмитиновой, миристиновой, стеариновой кислот, характерен разрыв углеродного скелета у второго углеродного атома (схема 1, направление а), а для ненасыщенных амидов, производных линолевой, олеиновой и линоленовой кислот - у третьего (схема 1, направление б).

Ещё одним важным подтверждением структуры изучаемых соединений, можно считать наличие нескольких осколочных фрагментов диметиламинопропиламидной группы с  $m/z=58, 72, 84$  и  $101$ . Эти осколки соответствуют катион-радикалам триметиламина, диметилэтиламина, диметилпропиламина и N1,N1-диметилпропан-

1,3-диамина, соответственно. Соотношение интенсивностей выделенных в работе базовых пиков зависит от природы и длины углеродного скелета.

Полученные экспериментальные данные по масс-спектрометрическому анализу компонентов анализируемой смеси и характеристики их удерживания для колонки Agilent HP-5MS UI представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Основные масс-спектрометрические характеристики исследуемых N,N-диметиламинопропиламинов ЖК кокосового масла

№ п/п	Наименование компонента	Молекулярная масса, М, Da	Молекулярный ион, $m/z$	$\frac{I_{[144]}}{I_{[157]}}$
1	2	3	4	5
1	N-(3-(Диметиламино)-пропил)гексанамида / C <sub>6:0</sub>	200.32	200	2.05
2	N-(3-(Диметиламино)-пропил)октанамида / C <sub>8:0</sub>	228.37	228	2.09
3	N-(3-(Диметиламино)-пропил)деканамида / C <sub>10:0</sub>	256.43	256	1.96
4	N-(3-(Диметиламино)-пропил)лауриламида / C <sub>12:0</sub>	284.48	284	1.92
5	N-(3-(Диметиламино)-пропил)тетрадеканамида / C <sub>14:0</sub>	312.53	312	1.9
6	N-(3-(Диметиламино)-пропил)пальмитамида / C <sub>16:0</sub>	340.59	340	2.04
7	(9Z,12Z)-N-(3-(Диметиламино)пропил)октадека-9,12-диенамида / C <sub>18:2</sub>	364.61	364	0.59
8	N-(3-(Диметиламино)-пропил)олеамида / C <sub>18:1</sub>	366.62	366	0.58
9	N-(3-(Диметиламино)-пропил)стеарамида / C <sub>18:0</sub>	368.64	368	1.79

В качестве параметров удерживания рассчитывались линейные индексы удерживания с учетом проведения хроматографирования в режиме программируемой температуры по уравнению (1) [18].

$$I^T = 100 \left[ \frac{t_{Ri}^T - t_{Rn}^T}{t_{RN}^T - t_{Rn}^T} (N - n) + z \right] \quad (1)$$

где  $I$  – линейный индекс удерживания;  $n$ ,  $N$  – число атомов углерода в «меньшем» и «большем» гомологах  $n$ -алканов, соответственно;  $i$  – определяемый компонент,  $t_R$  – время удерживания компонента, мин.

В качестве стандартных образцов алканов использовали  $n$ -октан и  $n$ -декан с временами удерживания  $t_R(C_8H_{18}) = 2.311$  мин, и  $t_R(C_{10}H_{22}) = 4.362$  мин, соответственно.

Таблица 2. Параметры удерживания N,N-диметиламинопропиламидов ЖК кокосового масла

№ п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Молекулярная масса, М, Да	Время удерживания, мин.	Линейные индексы удерживания, I <sup>T</sup>
1	N-(3-(Диметиламино)-пропил)гексанамид / C <sub>6:0</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	200.32	12.722	1815
2	N-(3-(Диметиламино)-пропил)октанамид / C <sub>8:0</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	228.37	15.507	2087
3	N-(3-(Диметиламино)-пропил)деканамид / C <sub>10:0</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O	256.43	18.942	2422
4	N-(3-(Диметиламино)-пропил)лауриламид / C <sub>12:0</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O	284.48	22.795	2797
5	N-(3-(Диметиламино)-пропил)тетрадеканамид / C <sub>14:0</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O	312.53	26.633	3172
6	N-(3-(Диметиламино)-пропил)пальмитамид / C <sub>16:0</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O	340.59	30.392	3538
7	(9Z,12Z)-N-(3-(Диметиламино)пропил)октадека-9,12-диенамид / C <sub>18:2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O	364.61	33.423	3834
8	N-(3-(Диметиламино)-пропил)олеамид / C <sub>18:1</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O	366.62	33.459	3837
9	N-(3-(Диметиламино)-пропил)стеарамид / C <sub>18:0</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O	368.64	33.97	3887

### Заключение

Проведенные в работе исследования позволяют говорить о возможности анализа диметиламинопропиламидов ЖК растительных масел методом ГХ/МС. Предлагаемые условия хроматографического анализа позволяют разделить производные пропиламидов жирных кислот, входящих в состав кокосового, пальмоового и подсолнечного масел.

Установлено, что идентификация диметиламинопропиламидов ЖК растительных масел с использованием масс-спектрометрического детектора проводится на основе обнаружения устойчивых молекулярных ионов и ионов МакЛафферти.

*Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации*

**Список литературы**

1. Blomberg J., Schoenmakers P.J., Brinkman U.A.Th. Gas chromatographic methods for oil analysis // *Journal of Chromatogr. A*. 2002. Vol. 972. Is. 2. P. 137-173.
2. Marriot P.J., Shellie R., Cornwell C. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils // *J Chromatogr A*. 2001. Vol. 936. Is 1-2. P. 1-22.
3. Andrikopoulos N.K., Giannakis I.G., Tzamtzis V. Analysis of Olive Oil and Seed Oil Triglycerides by Capillary Gas Chromatography as a Tool for the Detection of the Adulteration of Olive Oil // *Journal of Chromatographic Science*, 2001. Vol. 39. P. 137-145.
4. Namaraa K.M., Howellb J., Huangc Y., Robbat A.Jr. Analysis of gin essential oil mixtures by multidimensional and one-dimensional gas chromatography/mass spectrometry with spectral deconvolution // *Journal of Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1164 P. 281–290.
5. Рудаков О.Б. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей: Учебное пособие. 2011. 576 с.
6. Рудаков О.Б., Полянский К.К., Алексюк М.П., Никитина С.Ю. Хроматографические критерии натуральности молочного жира // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т.1. Вып.6. С. 1065-1072.
7. Нифталиев С.И., Мельникова Е.И., Селиванова А.А. Газохроматографическое определение жирнокислотного состава заменителей молочного жира и других специализированных жиров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 574-581.
8. Christie W.W., Han X. Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis // Oily Press, Bridgwater, U.K 4<sup>th</sup> edition. 2010. 446 p.
9. Sébédio J.L., Christie W.W., Trans Fatty Acids in Human Nutrition // The Oily Press, Dundee. 1998. 320 p.
10. Christie W.W. Advances in Lipid Methodology // The Oily Press, 1997. 308 p.
11. Christie W.W. Gas Chromatography and Lipids: a Practical Guide // The Oily Press. 1989. 307 p.
12. Christie W.W. High-Performance Liquid Chromatography and Lipids: a Practical Guide // Pergamon Books, Oxford. 1987. 272 p.
13. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.149291.html> - N-[3-(диметиламино)пропил]тетрадеканамид на сайте ChemSpider
14. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.55945.html> - N-[3-(диметиламино)пропил]октадеканамид на сайте ChemSpider
15. US Patent 4,077,990; March 7, 1978. Inventors Kenneth W. Prodo, Robert W. Bender, Jersey City, N.J.
16. Christina Burnett and Bart Heldreth Fatty Acid Amidopropyl Dimethylamines as Used in Cosmetics. Scientific Literature Review. 26 pages, February 13, 2012. Cosmetic Ingredient Review, Washington, DC.
17. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия. 1986. 312 с.
18. Etire L.S. Nomenclature for chromatography // *Pure &Appl, Chem*. 1993. Vol. 65. №. 4. pp. 819-872.

---

**Фалалеев Александр Владимирович** – к.х.н., старший научный сотрудник ВГУ; Воронеж

**Воронюк Ираида Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии

**Falaleev Alexander V.** - Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [my\\_job@smtp.ru](mailto:my_job@smtp.ru)

**Voronyuk Iraida V.** – Associate professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh

---

Воронежского государственного университета,  
Воронеж, тел.(473) 220-89-32

**Кружилин Алексей Александрович** –  
студент кафедры органической химии  
Воронежского государственного университета,  
Воронеж

**Шихалиев Хидмет Сафарович** – д.х.н.,  
проф., заведующий кафедрой органической  
химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-84-33

State University, Voronezh, e-mail:  
[i.voronyuk@yandex.ru](mailto:i.voronyuk@yandex.ru)

**Kruzhilin Alexey A.** – student, Department of  
Organic Chemistry, Voronezh State University,  
Voronezh

**Shikhaliev Khidmet S.** – professor, head of  
Department of Organic Chemistry, Voronezh State  
University, Voronezh