

Э. Г. ГРЮНЕР, Я. В. АРРО, А.-М. А. МЮРИСЕПП

СОСТАВ НЕЙТРАЛЬНОЙ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ГРУПП, СОСТАВЛЯЮЩИХ ФРАКЦИЮ, ВЫКИПАЮЩУЮ В ПРЕДЕЛАХ 573—653 К

Ранее эта фракция была исследована методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии [1].

В настоящей работе некоторые наиболее интересные по составу фракции дополнительно разделяли на более узкие (рис. 1). Масс-спектры электронного удара снимали на приборе МН-1320 (энергия ионизирующих электронов (ЭИЭ) 13—15 и 70 эВ, прямой ввод пробы).

Как правило, в масс-спектрах всех фракций исследованной смолы, снятых при ЭИЭ 70 эВ, пики молекулярных ионов практически отсутствуют. В спектрах низкой энергии они более явные, а в некоторых спектрах видны даже в области массовых чисел, в несколько раз превышающих среднюю молекулярную массу фракции, определенную методом парофазной осмометрии. Так, в спектре фракции 1 распределение молекулярных ионов проходит через максимум при m/z 400, а заметные пики наблюдаются при m/z больше 600 (средняя молекулярная масса фракции 280 [1]). В спектрах низкой энергии молекулярные пики бывают наиболее интенсивными лишь в отдельных случаях, главным же образом самые интенсивные пики встречаются в области осколочных ионов с небольшой массой. Очевидно, что составляющие нейтральной сланцевой смолы неустойчивы по отношению к электронному удару даже при низкой ЭИЭ.

В спектрах, снятых при ЭИЭ 70 эВ, четко выделяются две серии интенсивных пиков с m/z 29, 43, 57, 71 ... и 27, 41, 55, 69 ..., характеристические для алканов и циклоалканов или алкенов соответственно (рис. 2). * Однако, по данным [1], углеводороды могут превалировать только во фракции 5, поэтому можно предположить, что упомянутые серии указывают на присутствие не только индивидуальных углеводородов, но также длинных алкильных цепей и насыщенных циклов в составе других соединений, свойственных смоле сланца-кукерсита (см., напр., [3]). Оно и объясняет низкую интенсивность молекулярных ионов, так как с увеличением алкильной цепи (доли насыщенных углеродов) в молекуле уменьшается устойчивость молекулярного иона [4].

Исследуя состав и структурные особенности сланцевой смолы с помощью масс-спектров, надо учитывать то, что ионы с m/z 43, 57, 71 ... и 41, 55, 69 ... могут образовываться из кислородных соединений (кетонов, сложных эфиров, лактонов и др.). Сравнение масс-спектров различных фракций показало, что некоторые из них сходны друг с другом, хотя соответствующие им фракции содержат разное количество кислорода, например, спектры фракций 4 (2,9% кислорода) и 1 (9,3% кислорода), в меньшей степени спектры фракций 5 и 3 (0 и 5,9% кислорода соответственно). Вероятно, общий вид масс-

* Характеристические серии здесь и далее соответствуют приведенным в [2].

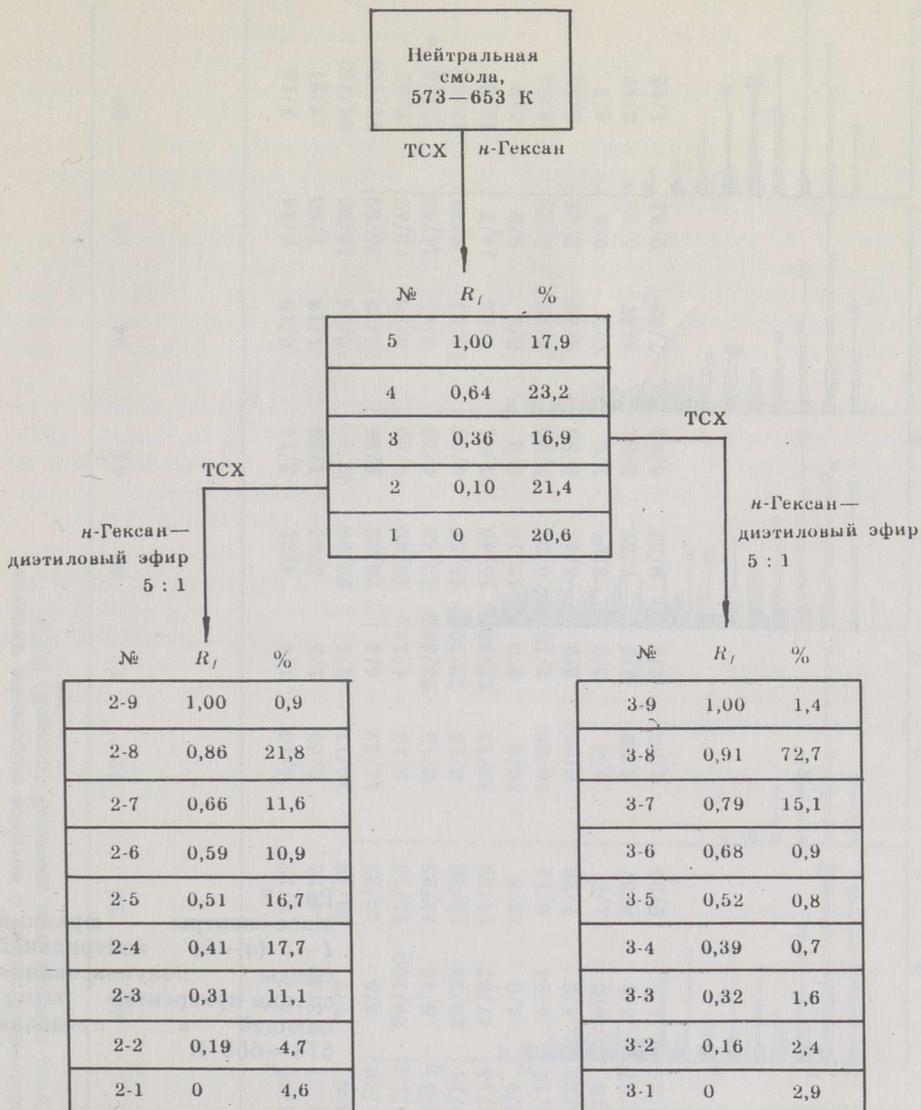


Рис. 1

Схема разделения нейтральной смолы полукоксования сланца-кукерсита, выкипающей в пределах 573—653 К, методом тонкослойной хроматографии на силикагеле

спектров фракций тяжелой сланцевой смолы определяется в основном углеводородной структурой составляющих фракции и в меньшей степени — кислородными группировками.

С повышением полярности фракции — значение R_f фракции при этом уменьшается — увеличиваются интенсивности характеристических серий ионов, производных бензола (m/z 77, 91, 105 ...). Исключение — фракция 2, где ионы ароматического происхождения практически отсутствуют. Увеличивается также интенсивность серии с m/z 115, 129 ..., характеристической для инденов. В некоторых спектрах видны пики с m/z 141 и 155, которые могли образоваться при фрагментации производных нафталинов. В отдельных масс-спектрах присутствует интенсивный пик при m/z 165, который считается характерным для фенантронов [4], но так как другие пики

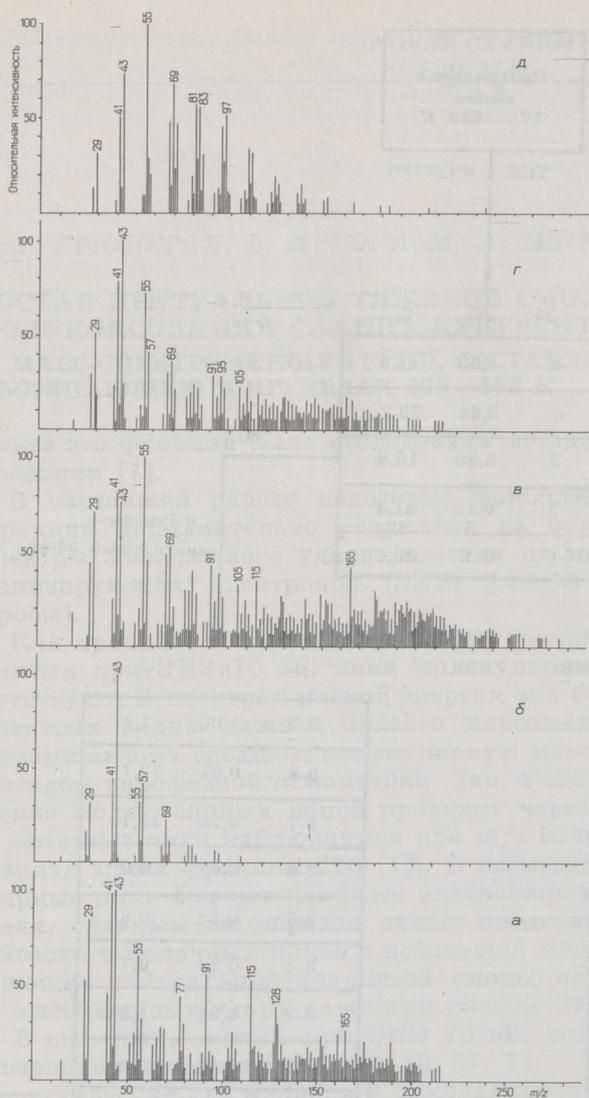


Рис. 2
 Масс-спектры фракций 1—5 (а—д) нейтральной смолы полукоксования сланца-кукерсита, выкипающей в пределах 573—653 К

фенантронов с m/z 191, 205 ... незначительны, можно предположить, что этот ион образуется из других соединений.

Известно, что некоторые кислородсодержащие соединения фрагментируются с образованием ионов с четными массовыми числами, так называемых перегруппировочных ионов, свойственных данному типу соединений. Как правило, интенсивность этих ионов растет с понижением ЭИЭ [5]. Среди интенсивностей некоторых более явных ионов с четным массовым числом в области значений m/z 40—100 выделяются пики с m/z 58, 72, 82, 96, 98 (табл. 1). Возможно, самые интенсивные из них — с m/z 58, 72 и 98 — образуются из карбонилсодержащих соединений (кетонов) в результате перегруппировки по Мак-Лафферти. Подтверждением этого служит и то, что все названные пики являются интенсивными только в подфракциях 2, где другими методами также были обнаружены карбонильные соединения [1]. При этом ион с m/z 72 характерен для алифатических этилкетонов, а ион с m/z 58 — для остальных алифатических кетонов, в том числе метилкетонов [6, 7]. Менее информативен ион с m/z 98, так как он относительно интенсивен в масс-спектрах низкой энергии

Относительные интенсивности наиболее заметных пиков с четным массовым числом в области значений m/z 40—100 в спектрах, снятых при высокой (низкой) ЭИЭ

Фракция	m/z	42	44	56	58	68	70	72	82	84	94	96	98
1	43/149	17/15	6/19	11/20	5/7	7/12	4/10	1/4	4/21	2/14	6/19	3/24	3/15
2	43/97	12/41	1/3	12/37	3/40	4/15	5/35	1/5	3/40	1/29	1/18	1/50	12/27
2-3	55/98	11/7	11/7	18/9	7/7	23/19	15/11	2/7	22/39	22/30	10/14	18/35	64/100
2-4	43/98	8/13	6/13	11/16	4/6	10/21	11/22	4/4	22/42	9/39	13/22	25/59	11/100
2-5	43/58	8/5	32/10	8/10	39/100	11/18	5/12	4/14	13/40	8/30	6/16	12/47	8/27
2-6	43/97	6/8	28/23	9/8	8/46	11/25	6/15	13/89	12/48	6/33	7/41	11/69	12/85
2-7	43/72	9/6	51/14	9/14	23/54	13/26	8/15	22/100	15/57	9/36	14/61	8/39	14/64
2-8	18/111	14/12	97/34	13/14	47/87	11/18	12/17	12/30	15/46	11/31	7/22	14/7	11/31
3	55/216	16/6	9/0	12/9	4/0	12/8	10/6	2/0	12/15	6/3	8/9	9/9	8/3
3-5	43/149	14/8	5/5	14/16	4/24	6/11	10/29	2/18	5/26	3/24	3/12	3/28	3/24
3-6	43/192	20/11	6/11	14/20	4/6	7/20	8/34	2/9	4/44	3/39	3/30	3/47	5/41
3-7	27/216	10/3	2/7	3/3	3/0	1/3	2/3	0/0	3/5	1/6	0/2	0/5	4/7
3-8	43/97	14/34	4/7	13/27	3/6	8/37	9/29	2/6	7/57	5/31	4/47	5/42	3/47
4	43/149	14/27	25/17	12/5	4/9	9/29	6/33	2/6	9/58	6/42	7/33	9/43	1/45

нескольких классов соединений: в сложных эфирах двухосновных алифатических кислот [8, 9], замещенных циклогексанах [10], циклогександиолах [11] и циклогексанонах [12, 13]. Поэтому, конкретизируя происхождение этого иона, надо пользоваться дополнительными сведениями.

По данным масс-спектров можно охарактеризовать узкие фракции тяжелой нейтральной сланцевой смолы, которую перегоняли в пределах температур 573—653 К.

Фракция 5, по данным элементного анализа, — смесь углеводородов, в которой содержание ароматических и алкеновых соединений незначительно [1]. Такие дополнительные сведения заметно упрощают дешифрование масс-спектров. Среди пиков парафинового ряда с m/z 29, 43, 57 ... пики с m/z 71 и 85 более интенсивны, чем пик с m/z 57, что может свидетельствовать о разветвленном характере алифатической цепи. Серия с m/z 27, 41, 55 ... является характеристой для циклоалканов. В масс-спектре данной фракции выделяется еще третья серия — с m/z 67, 81, 95 ..., указывающая на присутствие бициклических алканов [10]. Интенсивности пиков ионов, свойственных ароматическим соединениям, незначительны.

В масс-спектре фракции 4 видны относительно интенсивные пики с m/z 77, 91, 105 ..., которые характерны для производных бензола. Явный пик при m/z 18 подтверждает наличие кислородных соединений во фракции, но не позволяет сделать определенных выводов об их природе, хотя содержание кетонов там небольшое, так как перегруппировочные ионы, характерные для карбонильных соединений, имеют низкую интенсивность.

Фракцию 3 принято считать смесью поликонденсированных ароматических соединений [14], это подтверждает и спектр ^1H ЯМР [1]. Ароматические соединения устойчивы по отношению к электронному удару и особенно — с увеличением числа конденсированных ядер. То же относится и к гетероароматическим соединениям, молекулярные ионы которых имеют обычно максимальную интенсивность [4]. Однако в масс-спектрах подфракций 3, снятых при ЭИЭ 70 эВ, молекулярные пики малоинтенсивны (рис. 3, I). Относительно интенсивными являются пики ионов с m/z 39, 50, 51, 53, 63 и др., характерных для ненасыщенных углеводородов. Четко видны характеристические ионы производных бензола (m/z 77, 91, 105 ...) и нафталина (m/z 141, 155 ...). Пики ионов, характеристических для более конденсированных ароматических соединений, незначительны. Таким образом, основной ароматический элемент углеводородной структуры — это ароматическое кольцо, а поликонденсированные ароматические соединения являются производными нафталина. Хотя в этой фракции на молекулу приходится в среднем один атом кислорода, в масс-спектре нет явных пиков, указывающих на конкретные кислородсодержащие соединения. Можно лишь констатировать вероятное отсутствие кетонов, альдегидов, спиртов и карбоксильных кислот.

Во фракциях 2 отсутствуют молекулярные ионы в масс-спектрах, снятых при ЭИЭ 70 эВ (в спектрах низкой энергии ионизации их относительная интенсивность не превышает 30%), интенсивность ионов, характеристических для ароматических соединений, незначительна. Особое внимание привлекают масс-спектры, снятые при низкой ЭИЭ, так как в них выделяются некоторые интенсивные пики, свойственные определенным классам кислородных соединений. Анализ масс-спектров позволяет разделить фракции 2 на две группы.

— Первая группа представлена фракциями 2-8, 2-7, 2-6 и 2-5 (масс-спектры последней представлены на рис. 3, II), и составляет более

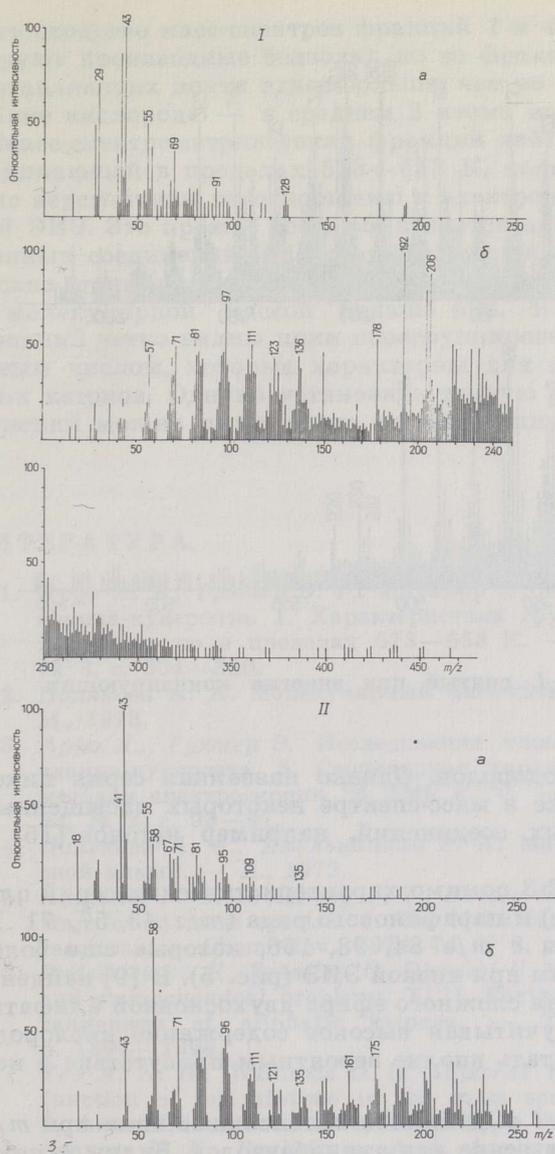


Рис. 3
 Масс-спектры фракций 3-6 (I) и 2-5 (II), снятые при энергии ионизирующих электронов 70 (а) и 13 (б) эВ

60% фракции 2. По данным элементного анализа, их молекулы в среднем содержат по одному атому кислорода. Во всех масс-спектрах этой группы, снятых при низкой ЭИЭ, выделяются интенсивные пики при m/z 58 и 72, что явно указывает на присутствие алифатических кетонов в этих фракциях. То обстоятельство, что в спектрах фракций 2-6 и 2-7 выделяется также интенсивный пик с массовым числом 98, указывает на возможное присутствие в этих фракциях насыщенных циклических кетонов наряду с алифатическими.

— Ко второй группе относятся фракции 2-3 и 2-4, которые составляют около 30% фракции 2. По данным элементного анализа, молекулы их содержат в среднем 2 и 3,5 атома кислорода соответственно. Во фракции 2-4 имеются соединения с очень большой молекулярной массой (рис. 4). В спектре, снятом при ЭИЭ 70 эВ, видны интенсивные пики при m/z 67, 81, 95, 109 ..., а также при m/z 161, 175, 189, 203 Первая серия отмечалась уже при анализе масс-спектра

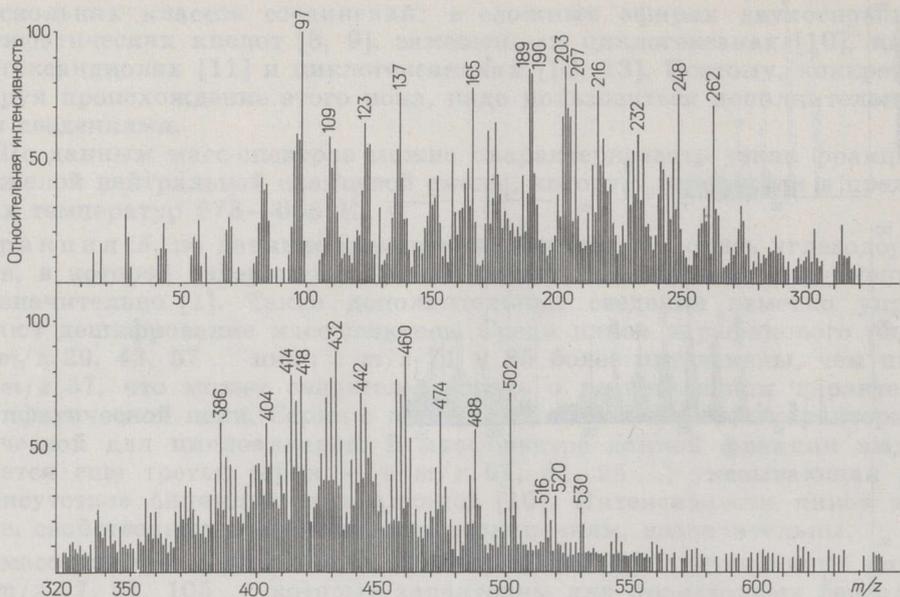


Рис. 4
Масс-спектр фракции 2-4, снятый при энергии ионизирующих электронов 14 эВ

фракции 5 — смеси углеводородов. Однако названная серия пиков является интенсивной также в масс-спектре некоторых насыщенных бициклических кислородных соединений, например кетонов [15] и лактонов [16].

В масс-спектре фракции 2-3 помимо характеристических серий олефинового (m/z 41, 55, 69 ...) и парафинового ряда (m/z 43, 57, 71 ...) привлекают внимание ионы с m/z 84, 98, 166, которые еще более интенсивны в спектре, снятом при низкой ЭИЭ (рис. 5). В [9] найдено, что эти ионы характерны для сложного эфира двухосновной алифатической кислоты. Поэтому, учитывая высокое содержание кислорода во фракции 2-3, можно считать вполне вероятным присутствие в ней сложных эфиров.

В масс-спектре фракции 1 выделяются интенсивные пики при m/z 77, 91, 105 ..., характеристические для алкилбензолов. Видны и пики с m/z 115, 127, характерные для инденов. Пики ионов, образующихся при ионизации более конденсированных ароматических соединений (нафталинов, фенантронов и др.), малоинтенсивны. Выше уже отмеча-

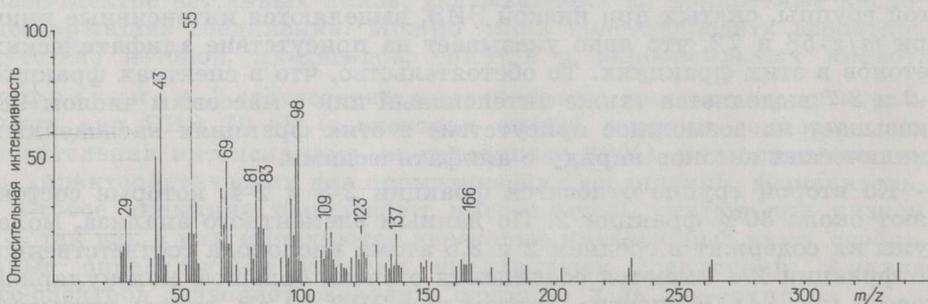


Рис. 5
Масс-спектр фракции 2-3, снятый при энергии ионизирующих электронов 70 эВ

лось сходство масс-спектров фракций 1 и 4 (в обеих фракциях преобладают производные бензола), но во фракции 1 молекулярная масса составляющих почти вдвое больше, чем во фракции 4. Выше и содержание кислорода — в среднем 2 атома на молекулу.

Масс-спектрометрия узких фракций нейтральной сланцевой смолы, выкипающей в пределах 573—653 К, показывает, что ее составляющие неустойчивы по отношению к электронному удару даже при низкой ЭИЭ. Это прежде всего объясняется преобладанием в смоле насыщенных соединений (или соответствующих фрагментов) как ациклических, так и циклических. В смоле присутствуют также соединения с молекулярной массой больше 650. В масс-спектрах некоторых фракций четко видны пики перегруппировочных ионов с четным массовым числом, которые характерны для алифатических и циклических кетонов. Однако установить точную структуру конкретных соединений можно лишь после их выделения из смолы в чистом виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арро Я. В., Грюнер Э. Г., Марину Л. М. Состав нейтральной смолы сланца-кукерсита. 1. Характеристика групп, составляющих фракцию, выкипающую в пределах 573—653 К. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 304—310.
2. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. — М., 1973.
3. Арро Я., Грюнер Э. Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 5. Структурная характеристика суммарной смолы методом спектроскопии ^1H ЯМР и ^{13}C . — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 2, с. 93—97.
4. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. — Л., 1972.
5. Kingston P. G. I., Bursley J. T., Bursley M. M. Intramolecular hydrogen transfer in mass spectra. 2. The McLafferty rearrangement and related reactions. — Chem. Rev., 1974, 74, N 2, p. 215—242.
6. Budzikirwicz H., Fenselau C., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XCII. Further studies of McLafferty rearrangement of aliphatic ketones. — Tetrahedron, 1966, 22, N 4, p. 1391—1398.
7. Yeo A. N. H., Williams D. H. Internal hydrogen rearrangement as a function of ion lifetime in the mass spectra of aliphatic ketones. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 13, p. 3582—3589.
8. Schnoes H. K., Burlingame A. L. Application of mass spectrometry to organic geochemistry. — In: Topics in organic mass spectrometry. New York; etc., 1970, p. 369—439.
9. Сосулина Л. Н., Полякова А. А. Масс-спектры и качественный анализ сложных эфиров алифатических двухосновных кислот. — Ж. орган. химии, 1974, 10, № 7, с. 1350—1355.
10. Головкина Л. С., Русинова Г. В., Петров А. А. Масс-спектрометрия насыщенных углеводородов. — Успехи химии, 1984, 53, вып. 9, с. 1493—1522.
11. Strong M. K., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXXII. The electron-impact promoted fragmentation of 1,2-cyclohexanediol. — Org. Mass Spectrom., 1969, 2, N 6, p. 631—639.
12. Eadon G., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXX. A study of the effect of ring size in reciprocal hydrogen transfer. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 10, p. 2724—2726.
13. Gray R. T., Spangler R. J., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXXXI. Further studies of remote group interactions after electron impact in 4-substituted cyclohexanones. — J. Org. Chem., 1970, 35, N 3, p. 1525—1534.

14. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. Determination of structures of sapropelites by thermal decomposition. — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, N 2, p. 705—715.
15. *Будзикевич Г., Джераси К., Уильямс Д.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. — М., 1966.
16. *Chen P. H., Kuhn W. F., Will F., Ikeda R. M.* High resolution mass spectrometric studies of some bicyclic γ -lactones. — *Org. Mass Spectrom.*, 1970, **3**, N 2, p. 199—209.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
30. 10. 1985

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

E. G. GRÜNER, J. V. ARRO, A.-M. A. MÜÜRISSEPP

COMPOSITION OF HEAVY NEUTRAL OIL OF KUKERSITE SHALE

2. MASS SPECTROMETRY OF CONSTITUENT GROUPS OF THE FRACTION AT 573—653 K

The heavy neutral oil of kukersite shale having the boiling range of 573—653 K was divided into 23 fractions by thin layer chromatography. The scheme is given in Fig. 1. The mass spectra of these fractions were recorded at low (13—15 eV) and high (70 eV) ionization energies. Some of them are presented in figures.

The constituents of heavy neutral oil fractions were unstable in the electron-impact mode. No molecular ions were found in spectra at 70 eV and the relative intensities of molecular ions at low energies were usually less than 30%. The heavy molecules with a molecular mass over 600 mass units were found in some fractions. The ion series characteristic of alkanes and cycloalkanes (alkenes) were the most intensive peaks in all mass spectra, although most of the fractions contain no hydrocarbons. The peaks characteristic of benzene derivatives and those of low intensity characteristic of naphthalenes were present in some spectra. No evidence of the existence of more condensed aromatic compounds in the fractions was found.

Some of the fractions containing different amounts of oxygen had similar mass spectra. It was supposed that mass spectra reflect mainly the hydrocarbon structure of components and are less induced by oxygen-containing functional groups.

It was concluded that long aliphatic chains (some of them being branched) and saturated cycles dominate in the hydrocarbon structure. The aromatic are represented by benzene derivatives and only polyaromatics are naphthalenes. In the mass spectra of some narrow fractions intensive rearrangement peaks due to aliphatic ketones (m/z 58 and 72) were found. The presence of cyclic ketones and aliphatic esters have also been supposed. In most cases, however, oxygen compounds cannot be identified by the mass spectra of heavy shale oil fractions.

A short characterization of the fractions is given.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*