

Я. АРРО, Эда ГРЮНЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

4. РАЗДЕЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРУППЫ

(Представил О. Эйзен)

В настоящее время еще недостаточно изучена тяжелая часть сланцевой смолы, а еще меньше высококипящие нейтральные кислородные соединения (НКС). Без знания состава и свойств этих соединений, несомненно, невозможно правильно понять свойства как самой сланцевой смолы, так и процессов, протекающих при полукоксовании сланца. Кроме того, знание состава НКС может стать ключом к расшифровке строения и генезиса керогена сланца. Естественно, что при постановке такой сложной задачи в первую очередь надо разделить высококипящие НКС на более узкие группы. Однако эта проблема осложняется тем обстоятельством, что среди НКС тяжелой сланцевой смолы еще не найдены ключевые компоненты, свойства которых помогли бы лучше планировать эксперименты. Имеется лишь предположение, что НКС тяжелой смолы состоят из полифункциональных соединений. Экстраполяция состава и свойств НКС легкой части сланцевой смолы на высококипящие фракции НКС также неоправдана. Поэтому в настоящей работе сделана попытка выяснить закономерности разделения НКС тяжелой сланцевой смолы в условиях жидкостной адсорбционной хроматографии.

Экспериментальная часть

Изучаемые НКС получены из тяжелой сланцевой смолы, кипящей выше 300 °С и изученной в [1]. Фенолы выделяли из разбавленной бензолом смолы исчерпывающей щелочной экстракцией. Нейтральную смолу разделяли методом адсорбционной хроматографии (соотношение смолы и силикагеля 1:10) на НКС и углеводороды. Последние вымывали из колонки *n*-гексаном, НКС — этиловым эфиром. Выход НКС составлял 60% от нейтральной смолы (45% на исходную смолу). Элементный состав НКС: углерода — 82,6%, водорода — 8,8% и кислорода — 8,6% (по разнице). Средняя молекулярная масса 470.

В качестве адсорбента во всех опытах применяли силикагель L100/160 мкм, а элюенты готовили из покупных растворителей марки «ч» и «чда» без дополнительной очистки. Каждую пластинку препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) размерами 24×24 см элюировали пять раз. Границы групп соединений определяли по видимым признакам при дневном и ультрафиолетовом свете. Количество вещества в группе определяли гравиметрически. Расхождения в материальных балансах не превышали 3%. Инфракрасные спектры проб в виде тонкой пленки снимали на приборах UR-10 и Specord IR-75.

Результаты и обсуждение

Из рис. 1 следует, что при элюентах различного состава (см. табл. 1) вымывание НКС из старта и распределение их на пластинке ТСХ протекают по-разному. Если применять чистый гексан (I), то основная доля соединений не элюирует за пределы 20% возможного пробега. Смесь гексана с ацетоном (VII) концентрирует вещество в среднюю область пластинки, а смесь гексана и этилацетата (VIII) во вторую половину пластинки. Наиболее равномерное распределение НКС в на-

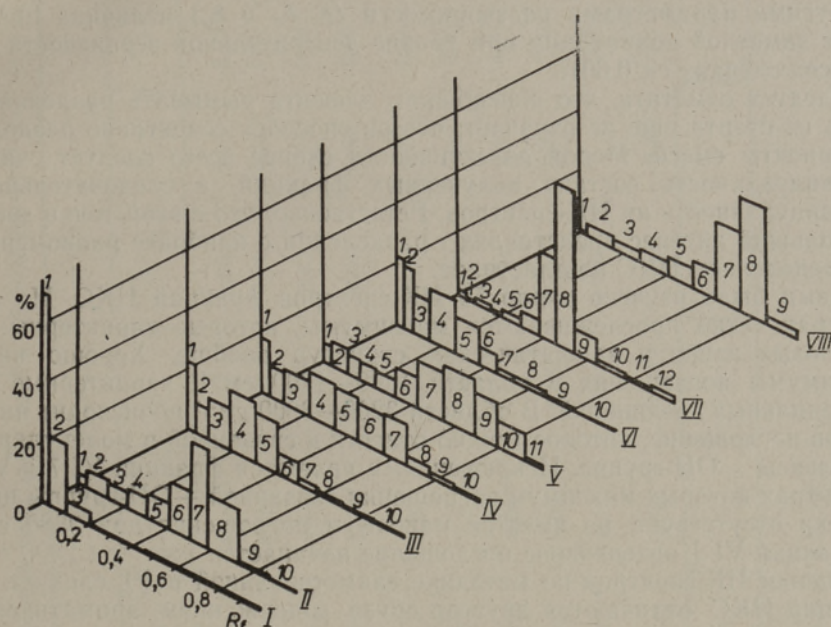


Рис. 1. Схема разделения НКС тяжелой сланцевой смолы методом тонко-слойной хроматографии. Нумерацию элюентов см. в табл. 1.

Характеристика элюентов

Таблица 1

Номер элюента	Состав	Объемное соотношение	Параметры растворимости *			
			суммарный δ	дисперсионный δ_d	ориентационный δ_o	протоноакцепторный δ_a
I	Гексан	—	14,9	14,9	0	0
II	Гексан—этилацетат	5 : 1	15,3	14,7	1,0	0,7
III	Гексан—этиловый эфир	5 : 1	14,9	14,7	0,7	0,7
IV	Гексан—изопропиловый эфир	5 : 1	14,7	14,7	0,2	0,2
V	Бензол	—	18,8	18,8	0	1,0
VI	Гексан—хлороформ	3 : 2	16,4	15,5	2,5	0,4
VII	Гексан—ацетон	3 : 2	16,6	14,5	4,1	2,0
VIII	Гексан—этилацетат	3 : 1	15,5	14,7	1,6	1,0
IX	Гексан—изопропиловый спирт	10 : 1	15,4	14,9	0,2	0,7 **

* Параметры растворимости $10^{-3} \cdot [\text{Дж}^{0,5} \cdot \text{м}^{-1,5}]$ рассчитаны по данным [2]; во всех случаях протонодонорный параметр растворимости $\delta_h = 0$.

** $\delta_h = \delta_a$.

правлении элюирования получается при использовании в качестве элюента бензола (V) или смеси гексана с изопропиловым эфиром (IV).

Если количество НКС, взятое на разделение, обозначить через Q , а элюируемое из старта ($R_f \geq 0,04$), — через q , то хроматографическую активность элюента N можно описать соотношением

$$N = q / (Q - q).$$

Сопоставление величины N и физико-химических характеристик элюентов (см. табл. 1) показывает, что между величинами δ_a и $\ln N$ существует линейная зависимость с коэффициентом корреляции $r = 0,87$ (рис. 2). С другими параметрами растворимости (δ , δ_d и δ_o) величина $\ln N$ не имеет заметной корреляции при уровне доверительной вероятности 0,95 (во всех случаях $r < 0,60$).

Следует отметить, что способность элюента вымывать разделяемую смесь из старта еще не означает, что он способен селективно разделять компоненты смеси. Мерой селективности скорее всего следует считать индивидуальность состава полученных фракций, а следовательно, и индивидуальность их ИК-спектров. Естественно, что с этой точки зрения наибольший интерес представляют разделения с наиболее равномерным распределением НКС по пластинке.

Нами было изучено около 50 ИК-спектров фракций НКС. На всех спектрах четко прослеживаются максимумы, которые характерны для метиловых групп и алифатических структур вообще. Хорошо видны максимумы поглощения в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерные для карбонильных соединений. В области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ происходит интенсивное поглощение, которое можно отнести к связанной в молекулярные комплексы —ОН-группе. Исключениями являются фракции VI-7 и VI-9, в спектрах которых максимум поглощения связанной —ОН-группы практически отсутствует, но имеется максимум поглощения при 3585 см^{-1} . В фракции VI-1 интенсивное поглощение начинается уже при 2500 см^{-1} . Из оценки ИК-спектров по методике, заимствованной из [3], следует, что фракции НКС отличаются друг от друга содержанием ароматических структур. О достоверности такой эмпирической величины, как оценка ароматичности, говорит тот факт, что ее среднее взвешенное значение

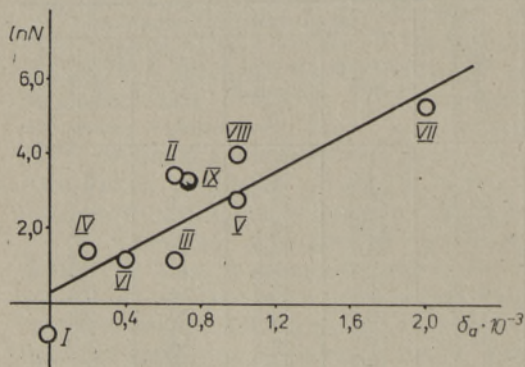


Рис. 2. Зависимость $\ln N$ от протоноакцепторного параметра растворимости δ_a элюента ($\ln N = 0,35 + 2,79 \cdot 10^{-3} \delta_a$).

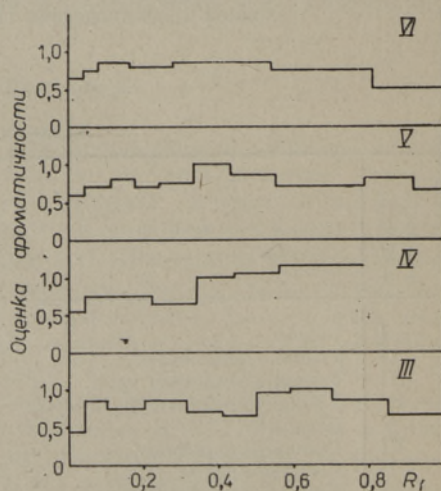


Рис. 3. Распределение ароматических составляющих НКС по пластинке тонкослойной хроматографии при элюентах различного состава.

Таблица 2

Корреляционные матрицы ИК-спектров фракций НКС двух серий в области 700—990 см⁻¹ ($r_{кр} \leq 0,36$)

Серия V											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,64	0,63	0,51**	0,65	0,50**	0,64**	0,50	0,40	0,28*	0,58	0,51
2	0,56	0,92	0,90	0,81	0,75	0,76	0,64	0,54*	0,50*	0,61	0,77
3	0,47	0,64	0,84**	0,94	0,90**	0,93	0,83	0,74	0,66*	0,78	0,62
4	0,43	0,53	0,95	0,72	0,65**	0,65**	0,54	0,48	0,46*	0,52	0,86
5	0,28*	0,18	-0,45		0,87	0,94	0,84	0,73	0,62	0,76	0,46
6	0,58	0,35	0,69**	0,82**	-0,13	0,95	0,96	0,93	0,86*	0,72	0,38
7	0,79	0,39	0,26**	0,32	0,50	0,64**	0,94	0,85	0,74*	0,79	0,37
8	0,76	0,40	0,70	-0,07	0,69	0,68		0,97	0,91	0,66	0,23
9	-0,02**	-0,08	-0,22	0,09*	-0,10	0,004	-0,22		0,97	0,57	0,16
10	0,31*	0,69*	0,20*	0,08	-0,08	0,19*	0,13	-0,21*		0,40*	0,15*
11	НКС	1	2	3	4	5	6	7	8		0,47

Примечание. Нумерация серий фракций та же, что и на рис. 1 и в табл. 1.

* В области ИК-поглощения 1000—1290 см⁻¹ явная корреляция отсутствует;** $r \geq 0,95$.

Таблица 3

Доля нескоррелированных ИК-спектров
($r \leq 0,36$) в области 700—990 см^{-1}
(1000—1290 см^{-1}), %

Серия разделе- ния НКС	Внутри серии	Между сериями	Фракции с НКС
III	48(30)	43(52)	40(60)
IV	52(15)	43(25)	33(22)
V	5(29)	34(33)	9(9)
VI	42(0)	38(21)	30(30)

Таблица 4

Число нескоррелированных ИК-спектров
($r \leq 0,36$) некоторых фракций НКС в
серии (в скобках — всего)

Фракция НКС	Содер- жание в НКС, %	700— 990 см^{-1}	1000— 1290 см^{-1}
IV-8	3,4	8 (39)	2 (12)
VI-9	0,9	8 (32)	5 (20)
III-9	0,8	7 (31)	6 (31)
III-7	2,1	6 (31)	1 (21)
IV-4	14,7	6 (30)	1 (9)
IV-9	1,2	6 (27)	5 (20)
III-3	14,6	6 (24)	2 (4)
III-8	1,5	4 (24)	2 (12)
V-11	1,4	3 (20)	1 (12)
III-1	23,7	4 (9)	8 (37)
V-6	9,6	0 (9)	1 (25)
III-10	0,6	7 (15)	2 (21)

Таблица 5

Фракции НКС, ИК-спектры которых
коррелируют ($r \geq 0,95$) в узкой
области спектра

700—990 см^{-1}	1000—1290 см^{-1}
III-6, V-8	III-3, VI-4
IV-2, V-7	III-3, VI-6
IV-2, V-8	III-10, V-9
IV-2, V-9	IV-1, V-2
IV-3, V-7	IV-1, V-3
IV-3, V-8	IV-2, V-7
	IV-2, VI-3
	IV-3, V-4
	IV-4, VI-2
	IV-5, V-7
	IV-6, VI-3
	IV-7, VI-6
	IV-8, НКС
	V-3, НКС
	V-5, VI-3
	V-5, НКС

(0,70—0,77) для серий, изображенных на рис. 3, удовлетворительно совпадает с величиной, определенной по ИК-спектру исходных НКС (0,75).

Из вышеизложенного следует, что компоненты НКС, хотя и имеют одинаковые функциональные группы (карбонильные и гидроксильные), отличаются друг от друга углеводородным скеле-

том, который явно содержит ароматические структурные элементы.

Однако визуальное сравнение ИК-спектров субъективно и не позволяет достоверно судить об индивидуальности или общности состава тех или иных фракций НКС, тем более что спектры отличаются друг от друга интенсивностью фона. Поэтому интенсивности пропускания ИК-света в области от 700 до 1790 см^{-1} измеряли через каждые 10 см^{-1} и рассчитывали на ЭВМ коэффициенты парной корреляции как между спектрами фракций одной серии, так и между спектрами различных серий. Аналогичные корреляционные матрицы вычисляли также для более узких областей ИК-поглощения. О существенности парной корреляции между спектрами судили при доверительной вероятности $P=0,95$. Естественно, что отрицательная корреляция также указывает на отсутствие подобия между спектрами.

Найдено, что спектры всех фракций в области 700—1790 см^{-1} явно коррелируют между собой. Однако коэффициенты корреляции в большинстве случаев не позволяют говорить об идентичности спектров, даже спектров соседних фракций (по эмпирическим данным [4] надо, чтобы $r \geq 0,95$). Но в узких областях поглощения от 700 до 990 см^{-1} (область ароматических структур) и от 1000 до 1290 см^{-1} спектры некоторых фракций явно не коррелируют со спектрами исходной смеси и других фракций (см. табл. 2).

Из результатов анализа следует (см. табл. 3), что наиболее индивидуальные фракции получаются, если в качестве элюента применять смесь гексана с этиловым (III) или изопропиловым эфиром (IV). При этом фракции НКС, ИК-спектрам которых присуща некоторая индиви-

дуальность, имеют, как правило, в разных сериях разделения различные значения R_f (см. табл. 4 и рис. 1). Следует отметить, что индивидуальность ИК-спектров фракций НКС проявляется не только у небольших по объему фракций (этого и следовало ожидать), но и у групп соединений, которые составляют значительную долю НКС. Другими словами, в НКС тяжелой смолы содержатся соединения, которые можно группировать по конкретным физико-химическим признакам (по структуре, присутствию функциональных групп и др.). С другой стороны, видно, что фракции, которые могут быть идентичными по составу ($r \geq 0,95$) в разных сериях находятся на неодинаковых расстояниях от старта (см. рис. 1 и табл. 5). Это еще раз подтверждает, что последовательность и четкость разделения групп полярных соединений в слое силикагеля явно зависят от свойств (состава) элюента. Наиболее четкое разделение групп НКС получается при использовании смеси гексана с простыми эфирами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арро Я., Грюнер Э., Кивирахк С., Клесмент И., Куузик М., Линдари Э. Исследование тяжелой смолы полукokesования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 195—201.
2. Киркленд Дж. Современное состояние жидкостной хроматографии. М., 1974, 325.
3. Woodruff, H. B., Smith, G. M. Computer program for the analysis of infrared spectra. — Anal. Chem., 1980, 52, N 14, 2321—2327.
4. Tanabe, K., Saeki, S. Computer retrieval of infrared spectra by a correlation coefficient method. — Anal. Chem., 1975, 47, N 1, 118—122.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/IV 1983

J. ARRO, Eda GRÜNER

KUKERSIIDI RASKE UTTEOLI UURIMINE

4. Neutraalsete hapnikuühendite lahutamise gruppideks

Põlevkivi raskõli neutraalsed hapnikuühendid on lahutatud õhukese kihi kromatograafia abil, kasutades mitmesuguse koostisega eluente. On leitud lineaarne seos stardist väljajelueeritud aine hulga ja eluentide prootonaktseptorilise lahustuvusparameetri vahel.

On arvutatud neutraalsete hapnikuühendite fraktsioonide infrapunaste spektrite paarsed korrelatsioonikoefitsiendid spektri eri piirkondades. Suurim erinevus spektrite vahel on piirkonnas 700—1290 cm^{-1} . Kõige paremini eraldusid grupid, kui eluendina kasutati segu heksaan-diisopropüüleeter või heksaan-dietüüleeter.

J. ARRO, Eda GRÜNER

INVESTIGATION OF HEAVY SEMICOKING OIL OF KUKERSITE SHALE

4. Separation of neutral oxygen compounds into groups

Neutral oxygen compounds of heavy semicoking oil of kukersite shale were separated into groups by thin-layer chromatography on silica gel using *n*-hexane, benzene and also mixtures of *n*-hexane with ethyl ether, isopropyl ether, acetone, ethyl acetate, chloroform and isopropyl alcohol as eluants. The linear relationship was established between the quantity of the substance eluted from the start and the proton-acceptor solubility parameter of eluants.

The infrared spectra of all fractions were taken and the correlation coefficients of IR spectra in three different spectral regions computed. The greatest difference in spectra was found to be in the region 700—1290 cm^{-1} . The highest separation of groups was obtained using the mixtures of *n*-hexane with ethyl ether and isopropyl ether as eluants.