

В. ПЛАТОНОВ, Н. ТАБОЛЕНКО,
О. КЛЯВИНА, Л. ИВЛЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ. 2

(Представил И. Клесмент)

Целесообразность изучения структуры соединений органических оснований первичной смолы термодеструкции ископаемых топлив обоснована в [1]. Исследование исходных органических оснований и их узких фракций методами ИК-, УФ-, ¹H-ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ, элементного и функционального анализов позволило охарактеризовать их как сложную смесь соединений различных классов гидроароматической или гидрогетероциклической природы, некоторые из которых замещены фенольными, хиноидными, кетонными, спиртовыми, простыми эфирными группами и короткими алкильными цепочками.

В ИК-спектрах органических соединений отнесением полос в соответствии с литературными данными [2-5] идентифицированы следующие формы азота:

пиридиновые кольца (3070—3020, 1650—1580, 1580—1550, 1510—1480, 1200, 1100—1000, 900—670, 710 см⁻¹);

пиримидиновые кольца (3060—3010, 1580—1520, 1000—960, 825—775 см⁻¹);

пиррольные циклы (3490—3400, 1565, 1500 см⁻¹);

амины (3500—3300, 3400—3100, 1650—1550, 1340—1250, 1350—1280, 1220—1020 см⁻¹);

амиды (3360—3320, 3220—3180, 1680—1630, 1570—1515, 770—620, 630—530 см⁻¹).

Наряду с азотсодержащими установлено присутствие различных кислородсодержащих функциональных групп.

Соединения, входящие в состав отдельных элюатов, полученных адсорбционной жидкостной хроматографией, различаются размером молекул, степенью ароматичности, типом конденсации, природой и содержанием функциональных групп [1].

Ниже приводятся данные по исследованию структуры соединений органических оснований хлороформенного и ацетонового элюатов. Общая характеристика последних дана в [1], ИК-спектры приведены на рис. 1.

Разделение элюатов осуществлялось методом препаративной тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Силуфол» (ЧССР). Оптимальные условия разделения следующие:

- а) хлороформенный элюат — бензол—метанол—уксусная кислота (40 : 15 : 4);
- б) ацетоновый элюат — изопропанол—бензол—диоксан—ацетон (9 : 15 : 8 : 1).

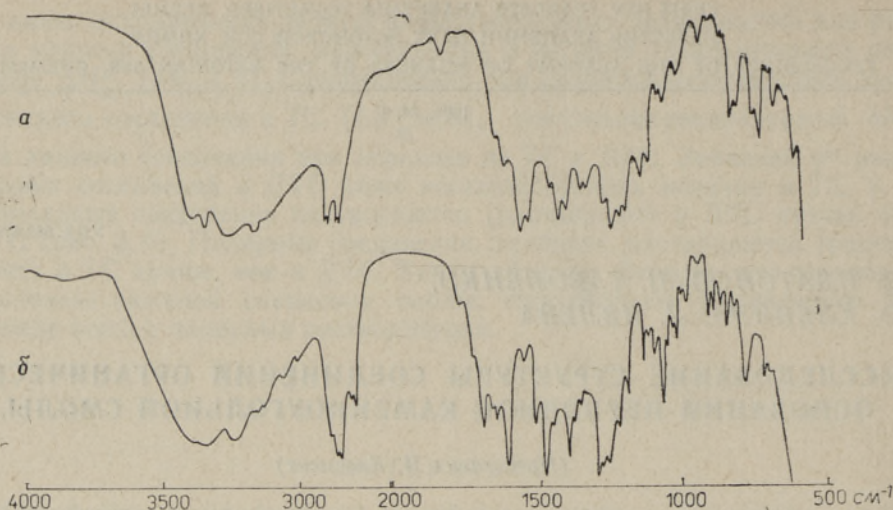


Рис. 1. ИК-спектры азоторганических соединений: хлороформенный (а) и ацетоновый (б) элюаты.

Таблица 1

Характеристика препаративно выделенных концентратов хлороформенного элюата первичных азоторганических соединений

Номер образца	Молекулярная масса	Элементный состав, мас. %				Функциональный состав, г-экв/моль						Степень ароматичности	Молекулярная формула
		С	Н	N	O	ХГ	СГ	ФГ	КГ	АГ	N _{осн}		
1	183	84,5	15,5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	C _{12,9} H _{28,4}
2	225	81,5	12,6	5,9	—	—	—	—	—	—	—	0,0	C _{15,3} H _{28,4} N _{1,0}
3	232	80,7	11,9	—	7,4	—	—	—	—	—	—	0,0	C _{15,6} H _{27,6} O _{1,1}
4	240	72,5	10,2	6,0	11,3	0,78	—	—	—	0,19	0,09	0,1	C _{14,5} H _{24,5} N _{1,0} O _{1,7}
5	252	72,0	8,6	5,5	13,9	0,60	сл.	—	—	0,21	0,12	0,3	C _{15,1} H _{21,7} N _{1,0} O _{2,2}
6	264	73,5	8,7	10,8	7,0	сл.	0,60	сл.	сл.	0,32	0,24	0,1	C _{16,2} H _{23,0} N _{2,0} O _{1,2}
7	290	78,5	7,3	3,8	10,4	—	сл.	0,73	0,60	сл.	0,28	0,7	C _{19,0} H _{21,2} N _{0,8} O _{1,9}
8	252	69,5	9,6	5,4	15,5	сл.	—	сл.	сл.	1,32	0,22	0,3	C _{14,6} H _{24,2} N _{1,6} O _{2,4}
9	290	76,2	9,0	4,7	10,1	1,40	—	—	—	сл.	0,31	0,4	C _{18,4} H _{26,1} N _{1,0} O _{1,8}
10	285	70,5	8,6	4,5	16,5	1,78	—	сл.	—	0,85	0,38	0,4	C _{16,7} H _{24,5} N _{0,9} O _{2,9}
11	310	69,2	9,1	4,3	17,4	1,80	сл.	0,80	—	сл.	0,32	0,4	C _{17,9} H _{28,2} N _{1,0} O _{3,4}
12	302	80,5	7,0	8,8	3,7	сл.	0,39	сл.	—	—	0,54	0,9	C _{20,3} H _{21,1} N _{1,9} O _{0,7}
13	280	79,2	5,2	9,4	6,2	—	сл.	0,71	—	0,60	0,57	0,5	C _{18,5} H _{14,6} N _{1,9} O _{1,1}
14	284	71,2	8,7	9,6	10,5	—	сл.	0,43	—	0,96	0,56	0,4	C _{16,9} H _{24,7} N _{2,0} O _{1,9}
15	256	74,2	8,2	8,3	9,3	—	0,73	сл.	—	сл.	0,49	0,3	C _{15,8} H _{21,0} N _{1,5} O _{1,5}
16	260	81,8	7,7	9,9	0,6	сл.	сл.	—	—	—	0,72	0,5	C _{17,7} H _{20,0} N _{1,8} O _{0,1}
17	230	69,7	4,1	6,0	20,2	1,66	сл.	0,69	—	—	0,47	0,6	C _{13,4} H _{9,4} N _{1,0} O _{2,9}
18	240	70,5	9,2	5,5	14,8	сл.	0,57	0,75	—	—	0,36	0,3	C _{14,1} H _{22,1} N _{0,6} O _{2,2}
19	252	70,2	9,3	5,2	15,3	—	0,60	0,74	—	сл.	0,59	0,5	C _{14,7} H _{23,4} N _{0,9} O _{2,4}
20	267	72,6	8,2	7,8	11,4	—	0,59	сл.	—	0,82	0,62	0,4	C _{16,1} H _{21,9} N _{1,5} O _{1,9}
21	257	78,1	5,4	10,8	5,7	—	сл.	0,67	—	сл.	0,38	0,8	C _{16,7} H _{13,9} N _{2,0} O _{0,9}
22	250	72,0	5,2	16,4	6,4	—	—	0,81	—	—	0,75	0,9	C _{15,0} H _{13,0} N _{2,9} O _{1,0}
23	300	76,9	5,8	13,7	3,6	—	—	0,10	—	—	0,79	0,9	C _{19,2} H _{17,4} N _{2,5} O _{0,7}

Условные обозначения: ХГ — хиноидные, СГ — спиртовые, ФГ — фенольные, КГ — кетонные, АГ — алкоксильные группы; N_{осн} — азот основной.

Выбранные системы позволили получить концентраты, содержащие по 1—2 основных вещества и не более 10% примесей.

Характеристика молекулярной структуры препаративно выделенных

концентратов составлена на основании обобщения данных их изучения комплексом физико-химических и химических методов.

Характер конденсации колец и их замещение определялись количественным измерением интенсивности поглощения комбинационных полос в области 1600—2000 см⁻¹, деформационных полос в области 700—900 см⁻¹ ИК-спектров, а также по данным УФ-спектроскопии: при 220—245 нм поглощают нафталиновые ядра, при 245—260 и 370—380 нм — антраценовые, при 245—260 нм — фенантроновые, при 335—340 нм — пиреновые.

Степень ароматичности (табл. 1, 2), относительное содержание нафтенового и парафинового углерода, индекс конденсации колец и степень замещения, а также другие структурные параметры изучаемых концентратов определялись в соответствии с [6—9].

Количественное определение функциональных групп проводилось с помощью химических методов [10—13].

В табл. 1, 2 приведены характеристики выделенных концентратов, на рис. 2, 3 — гипотетические структурные формулы соединений, определяющих их состав.

Молекулярная масса компонентов хлороформенного элюата (табл. 1) изменяется от 183 до 310 у.ед. Содержание углерода от 69,2 до 84,5, водорода от 4,1 до 15,5, азота от 3,8 до 16,4 и кислорода от 0,6 до 20,2 мас. %.

Соединения включают в себя фенольные, кетонные, хиноидные, спиртовые, алкоксильные группы. Максимальное содержание основного азота, определенного по видоизмененной методике [13], — 0,79 г-экв/моль (табл. 1).

Структуры компонентов хлороформенного элюата органических осно-

Таблица 2

Характеристика препаративно выделенных концентратов ацетонового элюата первичных азоторганических соединений

Номер образца	Молекулярная масса	Элементный состав, мас. %				Функциональный состав, г-экв/моль					Степень ароматичности	Молекулярная формула
		С	Н	N	O	ХГ	ФГ	КГ	O _ц	N _{осн}		
1	174	78,9	11,9	9,2	—	—	—	—	—	—	0	C _{11,4} H _{20,7} N _{1,1}
2	195	87,3	12,7	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{14,2} H _{24,8}
3	228	81,6	5,1	6,4	6,9	—	—	—	—	0,82	0,2	C _{15,5} H _{11,6} N _{1,0} O _{1,0}
4	212	86,7	6,4	6,9	—	—	—	сл.	—	0,85	1,0	C _{15,3} H _{13,6} N _{1,0}
5	245	82,6	5,3	5,7	5,4	0,10	—	0,91	—	0,70	1,0	C _{16,9} H _{13,0} N _{1,0} O _{0,8}
6	240	78,7	5,7	5,8	9,8	1,09	—	0,80	—	0,72	0,7	C _{15,7} H _{13,7} N _{1,0} O _{1,5}
7	228	78,0	5,0	6,2	10,8	1,41	—	0,70	—	0,70	0,6	C _{14,8} H _{11,4} N _{1,0} O _{1,5}
8	250	81,0	4,8	6,1	9,1	0,12	—	0,68	—	0,82	0,7	C _{16,9} H _{12,0} N _{1,1} O _{1,4}
9	258	75,7	4,0	8,1	12,2	1,92	—	сл.	—	0,80	0,8	C _{16,3} H _{10,3} N _{1,5} O _{2,0}
10	269	72,7	4,6	10,6	12,1	0,15	—	—	—	—	0,5	C _{16,3} H _{12,4} N _{2,0} O _{2,0}
11	298	70,8	3,6	5,0	20,6	3,63	—	—	—	—	0,3	C _{17,6} H _{10,7} N _{1,1} O _{3,8}
12	301	77,8	5,0	4,4	12,8	1,83	сл.	—	—	—	0,6	C _{19,5} H _{15,1} N _{1,0} O _{2,4}
13	305	80,0	5,4	9,2	5,4	сл.	0,63	—	—	1,75	0,8	C _{20,3} H _{16,5} N _{2,0} O _{1,0}
14	328	78,5	7,2	4,3	10,0	—	0,75	—	—	—	0,6	C _{21,5} H _{23,6} N _{1,1} O _{2,1}
15	360	75,8	7,7	7,7	8,8	—	сл.	—	—	—	0,8	C _{22,7} H _{27,7} N _{2,0} O _{2,0}
16	360	80,3	4,8	6,0	8,9	—	сл.	0,35	сл.	—	1,0	C _{24,1} H _{17,3} N _{1,5} O _{2,0}
17	370	74,5	3,3	15,5	6,7	—	0,38	—	0,52	3,55	0,9	C _{23,3} H _{12,2} N _{4,1} O _{1,6}
18	386	72,1	3,9	15,3	8,7	—	0,40	—	0,54	4,00	1,0	C _{23,2} H _{15,1} N _{4,2} O _{2,1}
19	402	76,7	6,7	7,7	8,9	—	сл.	—	сл.	—	0,7	C _{25,7} H _{26,9} N _{2,2} O _{2,2}
20	414	73,1	7,6	7,1	12,2	—	0,42	—	—	—	0,5	C _{25,2} H _{31,5} N _{2,1} O _{3,2}

Условные обозначения: O_ц — гетероциклический кислород; остальные обозначения см. в табл. 1; N_{осн} — азот основной дан по спектрам.

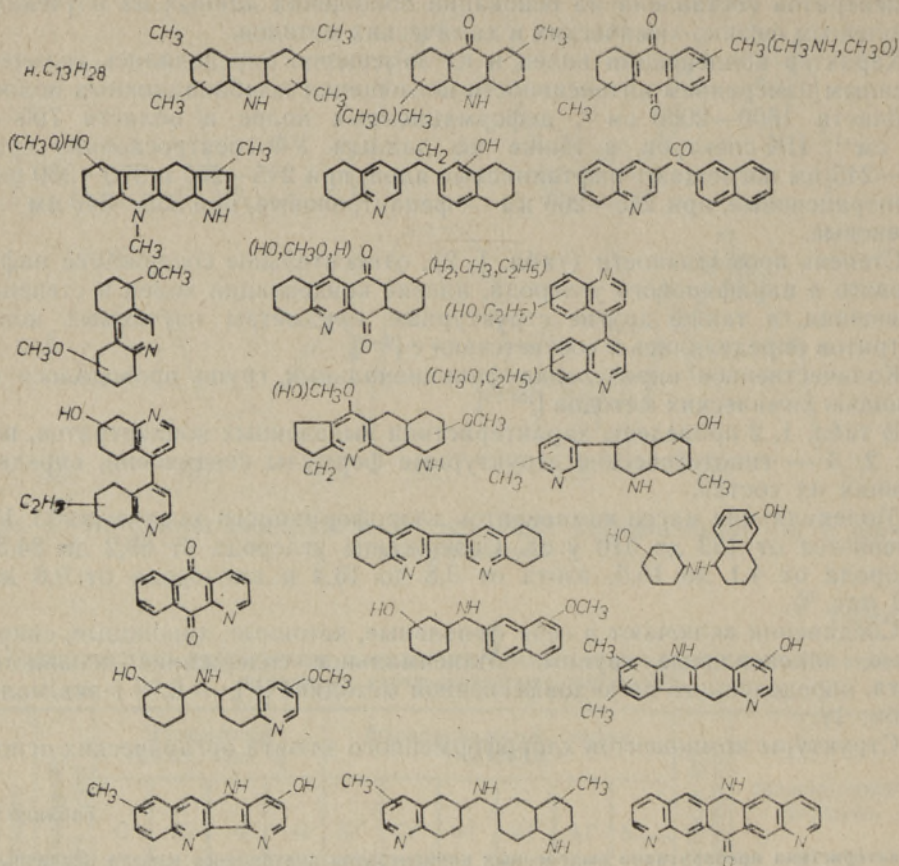


Рис. 2. Гипотетические структурные формулы азоторганических соединений первичной каменноугольной смолы (хлороформенный элюат).

ваний построены из 3—4 преимущественно линейно или пери-конденсированных колец.

Азот связан в форме пиридиновых, пиперидиновых и пиррольных циклов, а также NH-мостиков. Из кислородсодержащих функциональных групп идентифицированы хиноидные, в ряде случаев сопряженные с пиридиновым кольцом, фенольные и метоксильные, связанные с пиридиновым циклом спиртовые группы. Из алкильных заместителей преобладают метильные, лишь отдельные компоненты включают этильные группы (рис. 2).

Молекулярная масса концентратов ацетонового элюата изменяется от 174 до 414 у.е. Содержание углерода от 70,8 до 87,3, водорода от 3,3 до 12,7, азота от 4,3 до 15,5 и кислорода от 5,4 до 20,6 мас. % (табл. 2).

Из функциональных групп идентифицированы хиноидные, фенольные и кетонные, кислород в циклах, различные формы азота (табл. 2). Структуры соединений ацетонового элюата построены, в основном, из 3—5 колец, хотя есть бициклические и компоненты из 6—7 колец, главным образом малоалкилированных. Данная фракция ароматизирована в наибольшей степени, ее основу составляют конденсированные как ангулярно, так и линейно ароматические кольца. Гидрированные циклы идентифицированы лишь в нескольких структурах.

В ацетоновом элюате наряду с пиридиновыми кольцами, включенными в высококонденсированные фрагменты (в том числе типа пирена),

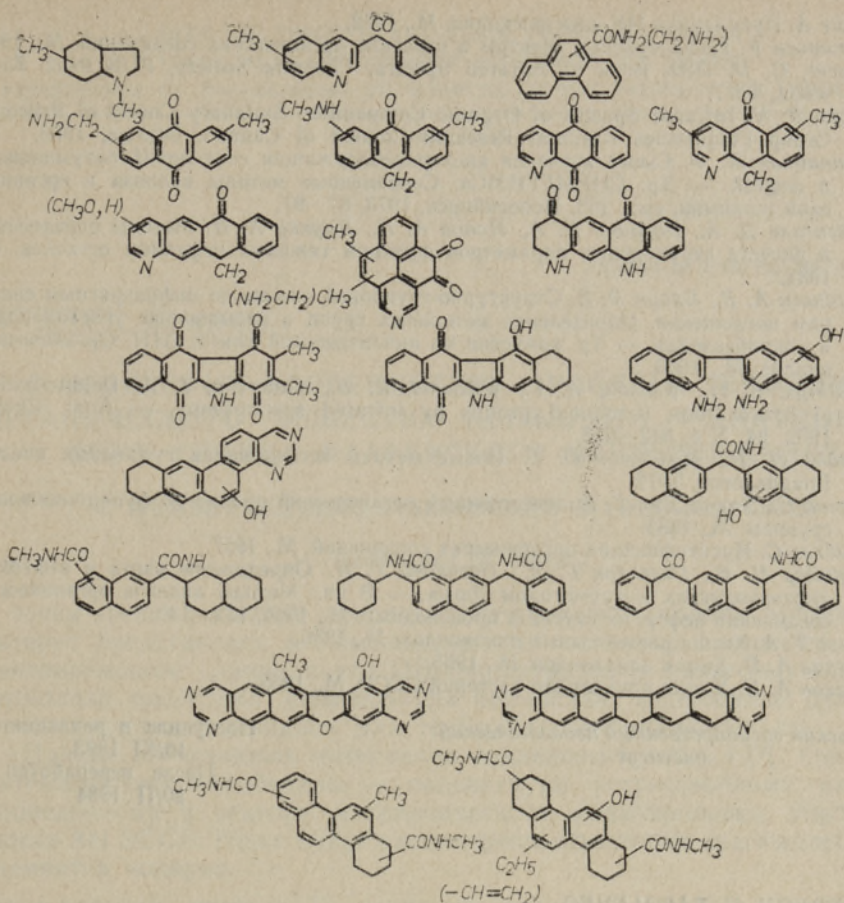


Рис. 3. Гипотетические структурные формулы азоторганических соединений первичной каменноугольной смолы (ацетоновый элюат).

азот находится в пиррольных и пиперидиновых, а также в пиридиновых циклах, в форме первичных ароматических и алкилароматических аминов и амидов (рис. 2, 3).

Из кислородсодержащих групп в составе соединений ацетонового элюата наиболее распространенными являются хиноидные и кетонные. Фенольные группы и гетероциклический кислород, хотя и идентифицированы в нескольких соединениях, не играют важной роли (рис. 3).

Обсуждаемые структуры органических соединений выделены из низкотемпературной смолы, т. е. в сравнительно мягких условиях деградации угля. Поэтому многообразие функций азота в выделенных структурах в определенной мере отражает как формы его связи в органической массе ископаемого топлива [14–16], до настоящего времени мало изученных, так и принципиальные пути превращений исходного растительного материала в ходе формирования углей.

По всей вероятности, в этом процессе участвовала широкая гамма природных азоторганических соединений, таких как алкалоиды, пигменты, хлорофилл и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В., Таболенко Н., Клявина О., Ивлева Л. Исследование структуры соединений органических оснований первичных каменноугольных смол. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 102–109.

2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М., 1982.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
4. Craver, C. D. Desk Book of Infrared Spectra, Coblenz Society, POB 9952. Kirkwood, 1977.
5. Jones, R. N. Infrared Spectra of Organic Compounds: Summary Charts of Principal Group Frequencies National Research Council of Canada. Ottawa, 1959.
6. Липницкая Л. Ф. Схема изучения кислородсодержащих соединений битуминоидов и нефтей. — Тр. СНИИГГИМСа. Современные методы анализа в органической геохимии, вып. 166. Новосибирск, 1973, 87—97.
7. Розенталь Д. А., Посадов И. А., Попов А. Н., Паукку А. Н. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Л., 1981.
8. Иогансен А. В., Броун Э. В. Структурно-групповой анализ по инфракрасным спектрам поглощения. Определение метильных групп в насыщенных углеводородах и алкилбензолах. — Тр. комиссии по аналитической химии, XIII. Органический анализ. М., 1963.
9. Hastings, S. H., Watson, A. T., Williams, R. B., Anderson, J. A. Determination of hydrocarbon functional groups by infrared spectroscopy. — Anal. Chem., 1952, 24, N 4, 612—618.
10. Глебо Л. И., Максимов О. Б. Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток, 1972.
11. Сиггва С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983.
12. Вайбель С. Идентификация органических соединений. М., 1957.
13. Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д., Овечкина Т. И. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах микрометодом Дюма. — В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., 1960, 132—140.
14. Генри Т. А. Химия растительных алкалоидов. М., 1956.
15. Орехов А. П. Химия алкалоидов. М., 1955.
16. Орехов А. П. Химия алкалоидов растений СССР. М., 1965.

Тульский государственный педагогический
институт

Поступила в редакцию
10/XI 1983
После переработки
20/II 1984

V. PLATONOV, N. TABOLENKO,
O. KLIJAVINA, L. IVLEVA

KIVISÖE UTTETÖRVA ORGAANILISE ALUSE STRUKTUURI UURIMINE. 2

On uuritud kivisöe uttetõrvast eraldatud lämmastikuühendite kloroformi ja atsetooni eluaate. Need ühendid on eraldatud õhukese kihi kromatograafia meetodil ning neid on uuritud krüoskoopia, elemendi- ja funktsionaalanalüüsi, vedelikukromatograafia ning IP-, UV- ja TMR-spektroskoopia abil. On tuletatud uuritud ühendite oletatavad struktuurivalemid.

Aluselised ühendid sisaldavad lämmastikku püridiini, püperidiini ja pürrooli tsükli- lites, amiinides ja amiidides, lisaks sellele ka hapnikku kinoidi-, fenooli-, ketooni-, eetri- ja alkoholirühmades, samuti heterotsükli- lites.

V. PLATONOV, N. TABOLENKO,
O. KLYAVINA, L. IVLEVA

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE ORGANIC BASES OF PRIMARY COAL TARS. 2

The structure of the chloroform and acetone eluates of nitrogen-containing compounds isolated from primary coal tars was investigated. Those fractions were separated by thin-layer chromatography.

The isolated compounds were investigated by the methods of cryoscopy, routine and functional analysis, gas and liquid chromatography, IR-, UV-, NMR-spectroscopy, mass spectrometry. Presumable structural formulas of the examined compounds are presented.

In addition to nitrogen in the pyridine, piperidine and pyrrole cycles, in amines and amides, the isolated compounds also contain oxygen in the chinoid, phenol, ketone, ether and alcohol groups, in heterocycles.