

УДК 662.67 : 66.060

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРВИЧНЫХ
СМОЛ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА. 1

(Представил И. Клесмент)

Цель работы — исследование структуры нейтральных кислородсодержащих соединений (НКС), выделенных из смол термодеструкции бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна в условиях, исключающих высокотемпературный пиролиз парогазовых продуктов.

Первичная смола получена на установке [1] и подвергнута групповому анализу [2]. Выход НКС — 15,5% (мас. от безводной смолы).

Характеристика молекулярной структуры исходных НКС составлена на основании обобщения данных ИК-, УФ- и ^1H -ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, подтвержденных результатами элементного и функционального анализов, величиной молекулярной массы.

Установлено, что первичные буроугольные НКС представляют собой сложную многокомпонентную смесь соединений различных классов, углеродный скелет которых построен из ароматических, в меньшей степени нафтеновых циклов, с большим вкладом длинных алифатических цепей, в том числе содержащих непредельные связи. Из функциональных групп преобладают кетонные (алифатические и алкилароматические), сложноэфирные, лактонные, хиноидные, алcoxильные и гидроксильные группы, кислород и азот в составе гетероциклов.

Принимая во внимание сложность состава и полифункциональный характер НКС, было принято решение разделить их сначала методом колоночной жидкостной хроматографии на более однородные как по размеру молекул, так и по функциональному составу и типу углеродного скелета элюаты, а затем к последним применить тонкослойную хроматографию (ТСХ). Оба метода являются мягкими, не вызывающими искажений в структуре исходных соединений.

Исходные НКС подвергали вакуумной ректификации с отделением фракции с $T_{\text{кип}}$ ниже 150 °C, которую анализировали методом капиллярной газожидкостной хроматографии на приборе «Hewlett-Packard 5840A». Колонка капиллярная, кварцевая (длиной 50 м и диаметром 0,25 мм) с OV-101, газ-носитель — аргон.

Применение стандартных соединений и индексов Ковача позволило идентифицировать:

1. Кетоны (75,13% мас.): ацетон, метилэтанол, диэтанол, пентанон-2, гексанон-2, изогексанон-2, октанон-2, изооктанон-2, ноанон-2, изононанон-2, деканон-2, изодеканон-2, додеканон-2, изододеканон-2, циклопентанон, 2-метилцикlopентанон, циклогексанон, флуоренон, ацетофенон, 2-метилацетофенон, 3-метилацетофенон, 4-метилацетофенон, 2,3-, 2,4-, 2,5-диметилацетофенон, пропиофенон, 2-метилпропиофенон,

4-метилпропиофенон, 2,3-, 2,4-, 3,4- и 3,5-диметилпропиофенон, бутирофенон, бензофенон.

2. Спирты (12,22% мас.): циклогексанол, 4-метилциклогексанол, гептанол-1, октанол-1, изооктанол-1, нонанол-1, изононанол-1, деканол-1, ундеканол-1, додеканол-1, тридеканол-1, бензиловый спирт.

3. Эфиры (0,74% мас.): анизол, фенетол, бензилацетат, 2- и 4-толил-ацетат, дифенилоксид.

4. Лактоны (0,45% мас.): бутиrolактон, валеролактон.

5. Производные бензофурана (3,76% мас.): бензофуран, 1-метилбензофуран, 3-метилбензофуран, дibenзофуран, 1-метилдibenзофуран, 2-метилдibenзофуран, 3-метилдibenзофуран, 1,2- и 2,3-бензодифениленоксид.

6. Углеводороды (0,65% мас.): азулен, инден, дурол.

7. Неидентифицированные (7,05% мас.).

НКС с $T_{\text{кип}}$ выше 150° путем элюирования *n*-гексаном распределялись на четырехсекционной хроматографической колонке со следующей последовательностью сорбентов: целлюлоза, силикагель DF-5, оксид алюминия(III) нейтральный, целит-545. Элюирование колонки гексаном продолжали до тех пор, пока коэффициент преломления элюата не становился равным коэффициенту преломления растворителя. Затем колонку разъединяли на секции, и НКС, удерживаемые каждым из сорбентов, элюировали растворителями в соответствии со схемой анализа (рис. 1). Получили 15 элюатов, характеристику которых составляли по результатам ИК-, УФ- и ^1H -ЯМР-спектроскопии, элементного и функционального анализов, криоскопии.

При этом выявлено следующее:

1. Соединения элюата 1 представлены поликонденсированной ароматикой очень высокой степени непредельности. Установлено присутствие терпенов. Из кислородсодержащих функциональных групп, присущих данному элюату, доминирующими являются кетонные и фенольные. Азот, в основном, в составе гетероциклов.

2. Элюат 2.1 представлен длинноцепочечной ароматикой (возможно, и изопренонидами и терпенами). Из кислородных групп обнаружены кетонные и хиноидные. В элюате 2.2 присутствуют сложноэфирные и лактонные группы. Азот в составе элюатов 2.1 и 2.2 практически отсутствует.

3. Элюат 3 по типу углеродного скелета построен из ароматических колец, алкильные заместители, как правило, короткие. Заметную долю элюата составляют терпеновые структуры. Высоким является содержание циклических кетонов. Идентифицирован гетероциклический азот.

4. Соединения элюата 4 весьма близки по типу углеродного скелета к элюату 3. Различия отмечены только в количественном содержании функциональных групп.

5. Элюат 5 содержит в себе высококонденсированные, высокоароматизированные структуры исключительно высокой степени непредельности. Наибольшую интенсивность имеют полосы поглощения фенольных гидроксилов, сложных эфиров и лактонных циклов. Весьма существен вклад азота, преимущественно в гетероциклической форме с преобладанием пиррольных циклов, возможно присутствие амидных и других форм.

6. Для соединений элюата 6 характерно высокое содержание терпеновых и иных непредельных структур. Выделяются полосы поглощения гидроароматических компонентов и хиноидных групп, а также гетероциклического кислорода и лактонных циклов.

7. Элюат 7 представлен, в основном, ароматическими циклами с заместителями, имеющими кратные связи. Особенностью элюата является высокая концентрация гетероциклического кислорода.

8. Соединения элюата 8 близки по составу к элюату 7, но имеют пониженную степень непредельности, повышенные ароматичность и степень конденсации, концентрация кетонных и фенольных групп значительно выше, чем в элюате 7. Из форм азота отмечается гетероциклическая и, возможно, лактамная.

9. Элюаты 9 и 10 весьма близки по составу. Это высокоароматизированные структуры исключительно высокой степени непредельности. Наибольшую интенсивность имеют полосы поглощения фенольных гидроксилов, сложноэфирных групп и лактонных циклов. Азот преимущественно в гетероциклах с преобладанием пирролов, возможно присутствие амидов.

10. Элюат 11.1 резко отличается от других отсутствием ароматики и наличием длинноцепочечных алифатических кетонов, преимущественно нормального строения, кетонов жирного ряда с олеиновыми связями и сложноэфирными группами.

11. У элюата 11.2 высокое содержание ароматики и намного выше степень непредельности, чем у элюата 11.1. Характерным для данного элюата является присутствие дикетонов, значительна роль лактонов. Азот в элюатах 11.1 и 11.2 отсутствует.

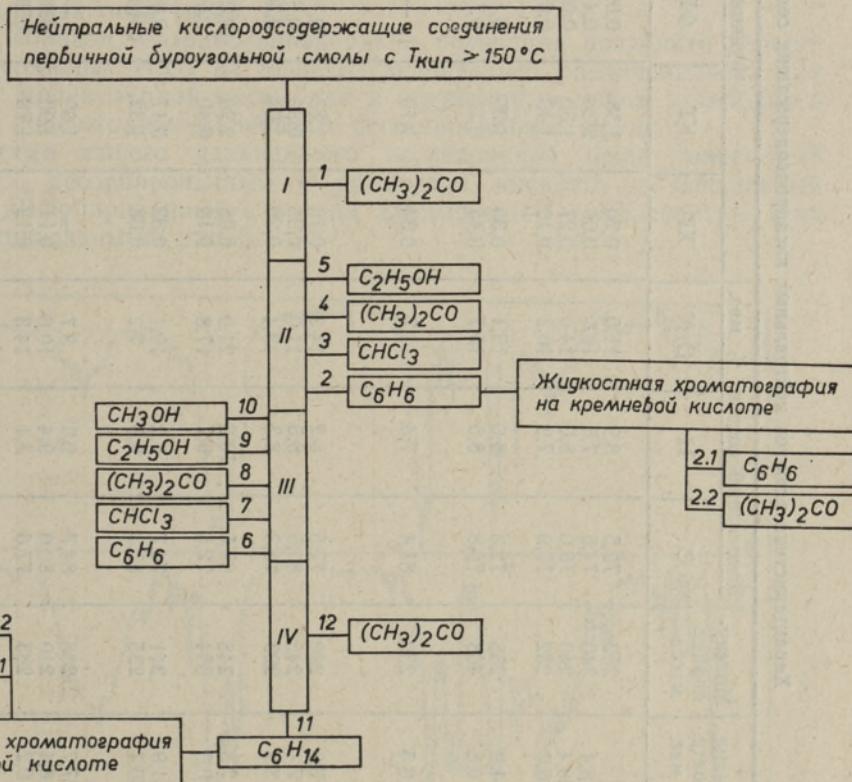


Рис. 1. Схема разделения нейтральных кислородсодержащих соединений первичной каменноугольной смолы.

I — целлюлоза, II — силикагель DF-5, III — оксид алюминия(III) нейтральный, IV — целин-545.

Таблица 1

Характеристика элюатов нейтральных кислородсодержащих соединений первичной буругольной смолы

Номер элюата	Выход элюата, % мас.	Молекулярная масса	Элементный состав, % мас.		Функциональный состав, г·экв./моль						Степень ароматичности	Тип конденсации	
			C	H	O, N	XГ	KГ	ФГ	AГ	CЭГ, ЛК	O _п		
1	8,4	252	79,5	8,9	11,6	0,20	1,38	0,09	0,06	0,12	0,10	1,33	0,35
2	26,4	340	74,5	7,5	18,0	0,06	2,30	0,41	0,04	0,22	0,10	2,69	0,89
3	6,5	240	78,0	8,0	14,0	0,27	1,30	0,03	0,07	0,05	0,15	1,80	0,40
4	1,9	258	72,3	8,6	19,1	0,30	1,25	0,11	0,11	0,03	0,02	1,80	0,66
5	0,3	468	75,8	8,5	15,7	0,45	0,20	0,75	0,30	0,40	0,10	4,30	0,72
2.1	18,5	230	81,4	7,4	11,2	0,34	1,10	—	0,05	—	0,21	1,75	0,38
2.2	7,9	260	77,5	8,2	14,3	0,10	1,83	0,10	0,08	0,16	—	1,90	0,46
6	7,1	243	80,5	8,5	11,0	0,95	0,90	0,02	0,05	0,21	0,25	3,17	0,32
7	3,2	229	78,3	8,3	13,4	0,20	1,04	0,10	0,13	0,14	0,30	1,84	0,38
8	7,5	248	67,5	10,6	21,9	0,08	2,20	0,21	0,10	0,03	0,08	0,35	0,45
9	0,5	354	72,5	9,7	17,8	0,10	0,40	0,60	0,12	0,21	0,18	3,13	0,60
10	1,9	311	74,7	6,2	19,1	0,32	0,17	0,80	0,15	0,28	0,25	4,60	0,69
11	36,1	235	83,3	9,5	7,2	0,03	1,32	следы	0,02	0,14	—	0,32	0,08
11.1	27,7	238	84,7	9,6	5,7	—	1,09	—	0,13	—	0,29	0,01	”
11.2	8,4	210	80,0	9,4	10,6	0,11	1,90	0,02	0,09	0,18	—	0,40	0,30
12	0,2	283	77,6	8,1	14,3	0,12	1,76	0,10	0,30	0,10	0,05	2,20	0,68

Условные обозначения: XГ — хиноидные, KГ — кетонные, ФГ — фенольные, АГ — алкоксильные, СЭГ — гетероциклический кислород, ИЧ — иодное число. Типы, O_п — линейные, линейные (малоконденсированные)

12. Соединения элюата 12 характеризуются высокой степенью непредельности. Ароматике, входящей в его состав, свойственна высокая замещенность. Повышенной интенсивностью отличаются полосы поглощения аллоксильных групп.

Молекулярная масса элюатов изменяется от 210 до 468. Основу функциональных групп составляют кетонные, содержащиеся в количестве более одной карбонильной группы на среднестатистическую молекулу (табл. 1).

Фенольные группы концентрируются в этанольных и метанольных элюатах (рис. 1, табл. 1), где их содержание находится в пределах 0,60—0,80 г-экв/моль; в большинстве же элюатов не превышает 0,41 г-экв/моль.

В равной степени малохарактерными для буроугольных НКС являются гетероциклический кислород, аллоксильные и сложноэфирные группы, лактоны. Хиноидные группы для большинства элюатов определены лишь в количестве от 0,03 до 0,45 г-экв/моль, повышенной их концентрацией выделяется только элюат 6 — 0,95 г-экв/моль. Величина иодного числа изменяется от 0,29 до 4,60 г-экв/моль, что намного выше аналогичного показателя для каменноугольных НКС [3].

Исходя из относительной интенсивности полос поглощения ароматики и гидрированных колец была определена средняя степень ароматичности элюатов: наименее ароматичным является элюат 11.1 (0,01), наиболее — элюат 1 (0,89).

ИК- и УФ-спектроскопия показали доминирование линеарного типа конденсации колец в элюатах НКС, хотя имеются и ангулярный, иperiангурярный типы (табл. 1).

Таким образом, разработанная схема позволила разделить первичные буроугольные НКС на элюаты, значительно различающиеся как величиной молекулярной массы, так и структурным типом углеродного скелета и содержанием различных функциональных групп.

Объектами нашего дальнейшего исследования были гексановый элюат 11.1, десорбированный с кремневой кислоты, и бензольный элюат 6, десорбированный с оксида алюминия (III). ИК-спектры этих элюатов приведены на рис. 2.

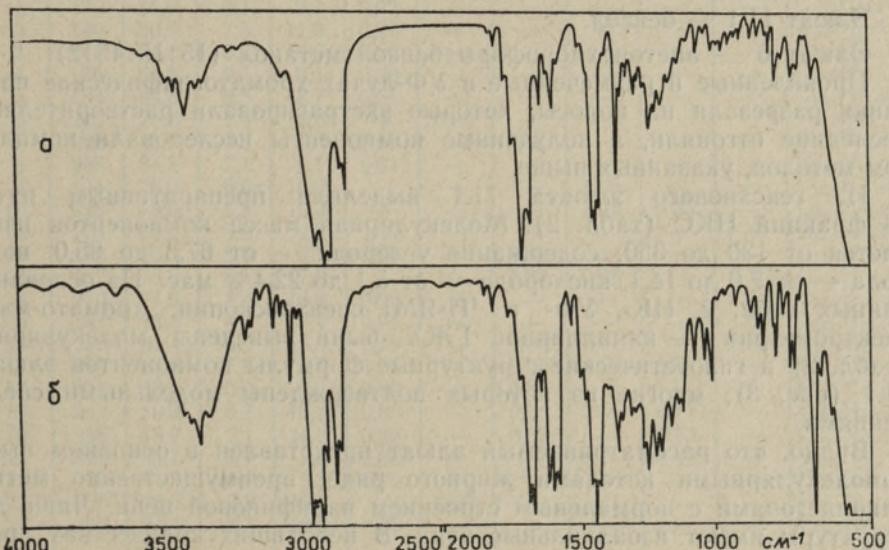


Рис. 2. ИК-спектры элюатов нейтральных кислородсодержащих соединений: *а* — гексановый 11.1, *б* — бензольный 6.

Таблица 2

Характеристика соединений элюата 11.1

Номер фракции	Молекулярная масса	Элементный состав, % мас.			Функциональный состав, г-экв/моль			Молекулярная формула
		C	H	O	КГ	СЭГ	ИЧ	
1	150	78,9	10,5	10,6	0,30	—	—	$C_{9,9}H_{15,8}O_{1,0}$
2	161	79,5	10,8	9,7	0,78	—	—	$C_{10,7}H_{17,4}O_{1,0}$
3	166	79,2	10,7	10,1	0,74	—	—	$C_{11,0}H_{17,8}O_{1,1}$
4	130	81,8	7,6	10,6	0,92	—	—	$C_{8,9}H_{9,9}O_{0,9}$
5	154	76,9	12,8	10,3	0,90	—	—	$C_{9,9}H_{19,7}O_{1,0}$
6	159	77,9	11,7	10,4	0,88	—	0,91	$C_{10,3}H_{18,6}O_{1,0}$
7	173	77,6	12,9	9,5	0,87	—	—	$C_{10,2}H_{22,3}O_{1,0}$
8	165	78,6	11,9	9,5	0,89	—	0,99	$C_{10,8}H_{19,6}O_{1,0}$
9	190	78,3	13,0	8,7	0,90	—	—	$C_{12,4}H_{24,7}O_{1,0}$
10	242	85,0	8,3	6,7	0,97	—	—	$C_{17,1}H_{20,1}O_{1,0}$
11	231	68,5	10,1	21,4	0,71	0,92	—	$C_{12,6}H_{23,3}O_{3,1}$
12	248	81,6	12,0	6,4	0,82	—	1,95	$C_{16,9}H_{29,8}O_{1,0}$
13	250	80,3	13,4	6,3	0,82	—	—	$C_{16,7}H_{33,5}O_{1,0}$
14	200	79,6	12,2	8,2	0,70	—	—	$C_{12,6}H_{24,4}O_{1,0}$
15	267	80,6	13,4	6,0	0,84	—	—	$C_{17,9}H_{35,8}O_{1,0}$
16	210	67,3	10,3	22,4	0,83	0,90	—	$C_{11,8}H_{21,6}O_{2,9}$
17	206	82,3	9,8	7,9	0,91	—	—	$C_{14,1}H_{20,1}O_{1,0}$
18	249	79,7	14,1	6,2	0,77	—	—	$C_{16,5}H_{35,1}O_{1,0}$
19	232	68,5	10,5	21,0	0,79	0,89	—	$C_{12,7}H_{23,4}O_{3,0}$
20	230	68,0	10,3	21,7	0,75	0,85	—	$C_{12,5}H_{23,7}O_{3,1}$
21	238	80,0	13,3	6,7	0,90	—	—	$C_{15,9}H_{31,7}O_{1,0}$
22	250	80,3	13,4	6,3	0,93	—	—	$C_{16,7}H_{33,5}O_{1,0}$
23	260	80,6	13,4	6,0	0,93	—	—	$C_{17,5}H_{34,8}O_{1,0}$
24	272	80,9	13,5	5,6	0,91	—	—	$C_{18,3}H_{36,7}O_{1,0}$
25	290	81,1	13,5	5,4	0,88	—	—	$C_{19,6}H_{39,2}O_{1,0}$
26	302	81,3	13,6	5,1	0,79	—	—	$C_{20,5}H_{41,1}O_{1,0}$
27	322	84,1	10,8	5,1	0,99	—	0,94	$C_{22,6}H_{34,8}O_{1,0}$
28	350	78,2	12,7	9,1	1,74	—	—	$C_{22,8}H_{44,5}O_{2,0}$

Примечание: условные обозначения см. в табл. 1.

Оптимальное препаративное ТСХ-разделение компонентов элюатов достигнуто на пластинках «Силуфол» (ЧССР) в следующих системах:

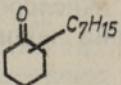
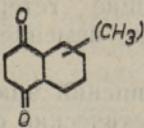
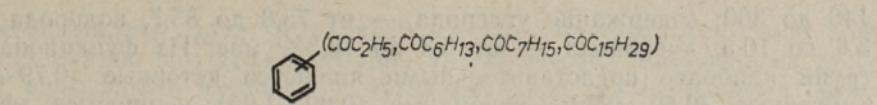
1. Элюат 11.1 — бензол.

2. Элюат 6 — ацетон:хлороформ:бензол:метанол (15:15:45:2).

Проявленные и размеченные в УФ-лучах хроматографические пластины разрезали на полосы, которые экстрагировали растворителями, последние отгоняли, а полученные компоненты исследовали комплексом методов, указанных выше.

Из гексанового элюата 11.1 выделили препаративным путем 28 фракций НКС (табл. 2). Молекулярная масса компонентов изменяется от 130 до 350; содержание углерода — от 67,3 до 85,0; водорода — от 7,6 до 14,1, кислорода — от 5,1 до 22,4 % мас. На основании данных табл. 2, ИК-, УФ- и ^1H -ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярной ГЖХ были выведены молекулярные (табл. 2) и гипотетические структурные формулы компонентов элюата 11.1 (рис. 3), многие из которых подтверждены модельными соединениями.

Видно, что рассматриваемый элюат представлен в основном высокомолекулярными кетонами жирного ряда, преимущественно метилалкилкетонами с нормальным строением парафиновой цепи. Лишь две структуры имеют изоалкильные цепи. В небольших количествах представлены циклановые кетоны и дикетоны. Идентифицировано четыре структуры кетонов жирноароматического ряда с бензольным и нафтеноальными кольцами.



$\text{CH}_3\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{---CO---C}_5\text{H}_{11}$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{10}\text{H}_{21}^*$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC---CH}_2\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---CO---C}_9\text{H}_{19}$ $\text{изо---C}_8\text{H}_{17}\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$ $\text{изо---C}_9\text{H}_{19}\text{---CO---CH}_2\text{---COOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{15}\text{H}_{31}^*$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{17}\text{H}_{35}^*$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{19}\text{H}_{39}^*$	$\text{CH}_3\text{---CO---C}_8\text{H}_{15}^*$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_9\text{H}_{17}^*$ $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{---CO---C}_8\text{H}_{15}$ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$ $\text{CH}_3\text{OOC---CH}_2\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$ $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{---CO---CH}_2\text{---COOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{14}\text{H}_{29}^*$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{16}\text{H}_{35}^*$ $\text{CH}_3\text{---CO---C}_{18}\text{H}_{37}^*$ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---CO---C}_5\text{H}_{11}\text{---CO---C}_8\text{H}_{17}$
---	--

* Подтверждено на стандартах методом ГЖХ.

Рис. 3. Гипотетические структурные формулы первичных нейтральных кислородсодержащих соединений буруогольной смолы (гексановый элюат II.1, десорбированный с кремневой кислоты).

Из бензольного элюата 6 выделили препаративным путем 24 фракции НКС (табл. 3). Молекулярная масса соединений изменяется от

Таблица 3
Характеристика соединений элюата 6

Номер фракции	Молекулярная масса	Элементный состав, % мас.			Функциональный состав, г-экв/моль						Молекулярная формула
		C	H	O	КГ	ЛК	ИЧ	ХГ	ПрЭ*	O _п	
1	170	81,8	9,1	9,1	0,92	—	—	—	—	—	$\text{C}_{11,6}\text{H}_{15,5}\text{O}_{1,0}$
2	140	80,6	7,5	11,9	0,97	—	—	—	—	—	$\text{C}_{9,4}\text{H}_{10,5}\text{O}_{1,0}$
3	148	81,1	8,1	10,8	0,95	—	—	—	—	—	$\text{C}_{10,0}\text{H}_{12,0}\text{O}_{1,0}$
4	176	81,8	9,1	9,1	0,90	—	—	—	—	—	$\text{C}_{12,0}\text{H}_{16,0}\text{O}_{1,0}$
5	184	84,8	6,5	8,7	0,91	—	—	—	—	—	$\text{C}_{13,0}\text{H}_{11,9}\text{O}_{1,0}$
6	205	75,8	7,4	16,8	—	0,99	—	—	—	—	$\text{C}_{13,0}\text{H}_{15,2}\text{O}_{2,2}$
7	225	85,7	7,1	7,2	0,88	—	0,50	—	—	—	$\text{C}_{16,1}\text{H}_{16,0}\text{O}_{1,0}$
8	208	84,8	7,1	8,1	0,91	—	—	—	—	—	$\text{C}_{14,7}\text{H}_{14,8}\text{O}_{1,1}$
9	194	78,0	6,0	16,0	—	—	—	1,95	—	—	$\text{C}_{12,6}\text{H}_{11,6}\text{O}_{1,9}$
10	226	78,5	6,5	15,0	—	—	—	1,92	0,33	—	$\text{C}_{14,8}\text{H}_{14,7}\text{O}_{2,1}$
11	174	84,7	5,8	9,5	0,97	—	—	—	—	—	$\text{C}_{12,3}\text{H}_{10,3}\text{O}_{1,0}$
12	176	82,3	8,6	9,1	0,96	—	0,51	—	—	—	$\text{C}_{12,1}\text{H}_{15,1}\text{O}_{1,0}$
13	187	76,6	6,4	17,0	—	—	0,30	0,90	—	0,76	$\text{C}_{11,9}\text{H}_{12,0}\text{O}_{2,0}$
14	270	77,9	3,8	18,3	0,90	—	—	—	—	1,51	$\text{C}_{17,5}\text{H}_{10,3}\text{O}_{3,1}$
15	284	78,3	4,3	17,4	0,92	—	—	—	—	1,60	$\text{C}_{18,5}\text{H}_{12,2}\text{O}_{3,1}$
16	235	81,4	5,1	13,5	0,99	—	—	—	—	0,82	$\text{C}_{15,9}\text{H}_{12,0}\text{O}_{2,0}$
17	199	83,9	7,5	8,6	1,01	—	0,60	—	0,70	—	$\text{C}_{13,9}\text{H}_{14,9}\text{O}_{1,1}$
18	231	83,1	10,0	6,9	0,89	—	0,55	—	—	—	$\text{C}_{16,0}\text{H}_{23,1}\text{O}_{1,0}$
19	243	80,0	6,7	13,3	0,85	—	0,58	—	0,77	—	$\text{C}_{16,2}\text{H}_{16,3}\text{O}_{2,0}$
20	258	78,7	7,1	14,2	0,80	—	0,53	—	0,74	—	$\text{C}_{16,9}\text{H}_{18,3}\text{O}_{2,3}$
21	219	85,7	6,7	7,6	0,84	—	—	—	0,12	—	$\text{C}_{15,6}\text{H}_{14,7}\text{O}_{1,0}$
22	230	84,2	10,5	5,3	0,79	—	—	—	—	—	$\text{C}_{16,1}\text{H}_{24,2}\text{O}_{0,8}$
23	206	76,5	7,8	15,7	—	0,89	—	—	—	—	$\text{C}_{13,1}\text{H}_{16,1}\text{O}_{2,0}$
24	300	81,1	8,1	10,8	1,89	—	—	—	—	—	$\text{C}_{20,3}\text{H}_{24,3}\text{O}_{2,0}$

* ПрЭ — простые эфиры (в том числе циклические), остальные обозначения см. в табл. 1.

140 до 300; содержание углерода — от 75,8 до 85,7, водорода — от 3,8 до 10,5, кислорода — от 5,3 до 18,3% мас. Из функциональных групп наиболее представительными являются кетонные (0,79—1,89), лактонные (0,89—0,99), хиноидные (0,90—1,95) и простые эфирные (0,12—0,77), а также кислородсодержащие гетероциклы (0,76—1,60 г-экв/моль). Величина иодного числа изменяется в пределах 0,30—0,60 г-экв/моль.

На основе комплексного изучения соединений элюата 6 были выведены их молекулярные (табл. 3) и гипотетические структурные формулы (рис. 4).

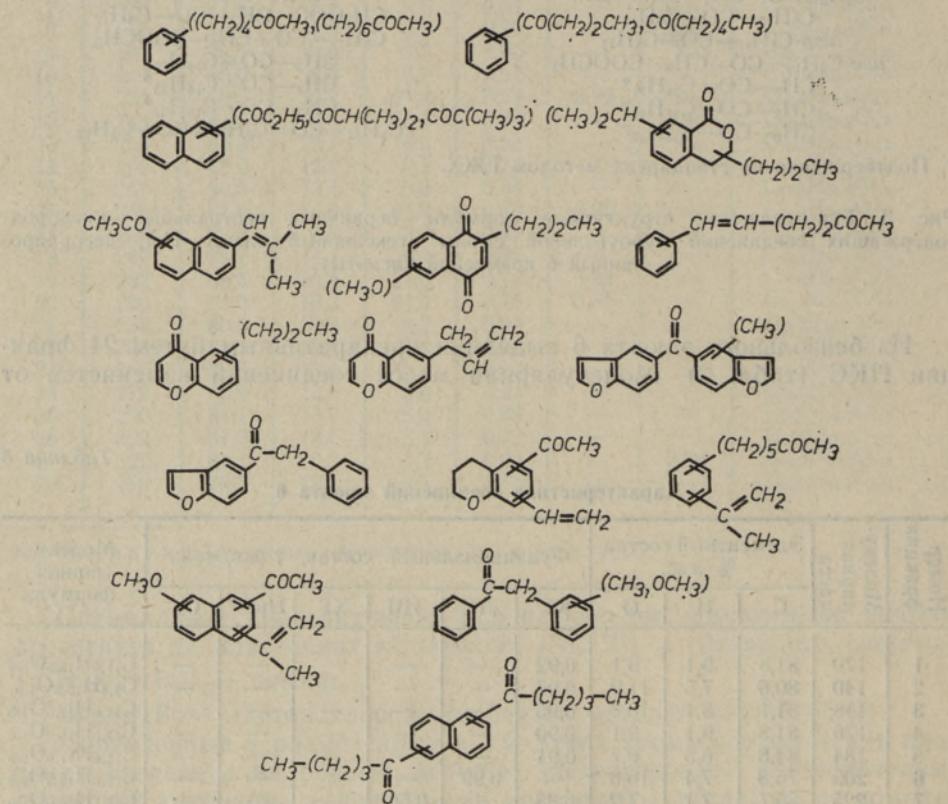


Рис. 4. Гипотетические структурные формулы первичных нейтральных кислородсодержащих соединений буруогульной смолы (бензольный элюат 6, десорбированный с оксида алюминия(III)).

Основную долю элюата 6 составляют моно- и бициклические ароматические структуры с относительно длинными алкильными заместителями (C_3-C_7) как нормального, так и изостроения. Около трети структур имеет двойные связи в боковой цепи. Для большинства соединений характерна карбонильная группа, либо сопряженная с ароматическим кольцом, либо расположенная в конце цепочки. Помимо кетонных групп, идентифицированы шестичленные лактонные циклы, хиноидные группы, γ -пироновый цикл. Подчиненная роль в данном элюате принадлежит пятичленным кислородным циклам и метоксильным группам. Одна из структур имеет шестичленный эфирный цикл.

Особенностью структур данного элюата является отсутствие нафтеновых циклов при доминировании ароматических, замещенных длинными алкильными цепями, и превалирование разнообразных форм карбонильных функциональных групп — от алкилароматических кетонов, составляющих основу элюата, до диарилкетонов при наличии арилбензилкетонов, хиноидных и лактонных циклов. Высокую степень непредельности обусловливают в основном двойные связи, расположенные в боковых цепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В. В. Исследование термохимических превращений углей Кузнецкого бассейна. Канд. дис. М., 1972.
2. Камнева А. И., Королев Ю. Г. Лабораторный практикум по химии топлива. М., 1975.
3. Платонов В., Клявина О., Ивлева Л. Исследование структуры нейтральных кислородсодержащих соединений первичной каменноугольной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 1, 15—20.

Тульский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
22/XI 1984

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

KANSKI—ATŠINSKI BASSEINI PRUUNSOË PRIMAARSEST UTTETÖRVAST SAADUD NEUTRAALSETE HAPNIKUÜHENDITE STRUKTUURI UURIMINE. 1

Pruunsoë primaarse uttetörvat neutraalseid hapnikuühendeid uuriti infrapunase, ultraviolett- ja tuuma magnetresonantsspektroskoopia, samuti elemend- ja funktsionaalanalüüsiga, krüoskoopia, kapillaargaasikromatograafia ja kromatomassispektromeetria abil. Mõned puhtad neutraalsed hapnikuühendid isoleeriti vedelikkolonn- ja preparatiivse õhukese kihiga kromatograafia abil. Saadud ühendeid uuriti keemiliste ja füüsikaliste meetoditega. On esitatud kahe eluaadi ühendite molekulaar- ja struktuurivalemid.

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

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF NEUTRAL OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS FROM PRIMARY BROWN COAL TARS OF THE KANSK—ACHINSK BASIN. 1

Neutral oxygen-containing compounds from primary brown coal tars were investigated by IR-, UV-, NMR-spectroscopy, routine and functional analysis, cryoscopy, capillary gas chromatography and chromato-mass-spectrometry. Some pure neutral oxygen-containing compounds were isolated by liquid column and preparative thin-layer chromatography.

The compounds obtained were investigated by chemical and physical methods. Molecular and structural formulas for the compounds of two eluates are proposed.