

В. ПЛАТОНОВ, О. КЛЯВИНА, Л. ИВЛЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ. 2

(Представил И. Клесмент)

В [1] было показано, что нейтральные кислородсодержащие соединения (НКС) представляют собой сложную многокомпонентную смесь веществ различных классов с алкилированным гидроароматическим или полностью гидрированным скелетом, замещенным фенольными, кетонными, хиноидными, спиртовыми, алкоксильными, сложноэфирными группами, кислород- и азотсодержащими гетероциклами. Узкие фракции НКС, полученные методами экстракции и адсорбционной жидкостной хроматографии, различаются не только молекулярной массой, но и особенностями структуры, содержанием тех или иных функциональных групп.

В целях получения наиболее детальной информации о структуре НКС их узкие фракции были разделены методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на концентраты, содержащие по 1—2 соединения, а в отдельных случаях индивидуальные компоненты.

В данном сообщении приводятся результаты исследования структуры соединений, выделенных препаративной ТСХ из CCl_4 - и ацетонового экстрактов. ИК-спектры последних приведены на рис. 1.

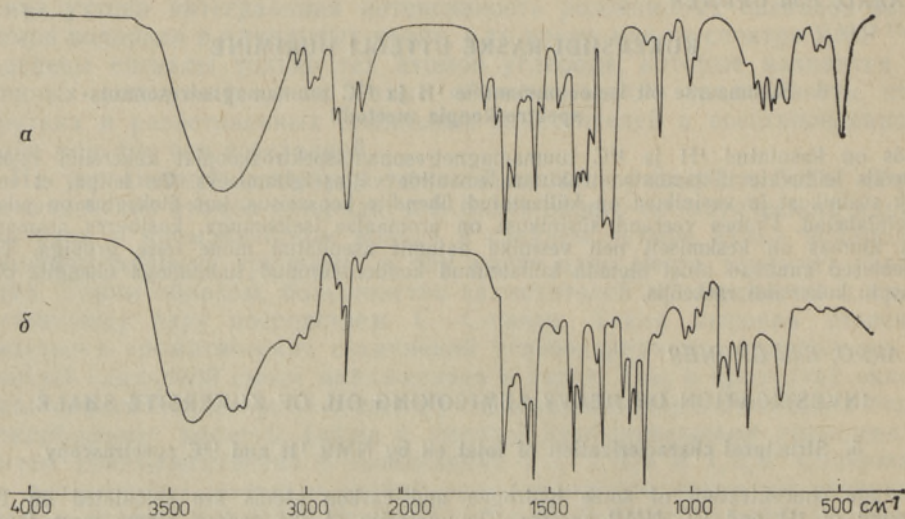


Рис. 1. ИК-спектры нейтральных кислородсодержащих соединений: CCl_4 - (а) и ацетоновый (б) экстракты.

Оптимальные условия разделения достигнуты на неактивированных пластинках «Силуфол» (ЧССР) в системах:

- а) CCl_4 -экстракт — ацетон—этилацетат—хлороформ—толуол (1:2:2:5);
 б) ацетоновый экстракт — четыреххлористый углерод—ацетон—бензол (2:1:2).

В выбранной системе растворителей из экстрактов нарабатывались узкие фракции, некоторые из которых дополнительно очищались методом ТСХ. Полученные концентраты (выход 50—100 мг), содержащие по 1—2 основных вещества и менее 10% примесей, изучались методами ИК-, УФ-, ^1H -ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и функционального анализов, криоскопии по Рау. Отнесение полос в ИК-спектрах проводилось в соответствии с [2—5].

УФ-спектры углубили представления о строении углеродного скелета (за максимум 220—245 нм ответственны нафталиновые кольца; 245—260 и 370—380 нм — с «аценовым» типом конденсации; лишь один максимум 245—260 нм — с «феновым» типом конденсации), а также подтвердили наличие хиноидных и кетонных групп, олефиновых двойных связей.

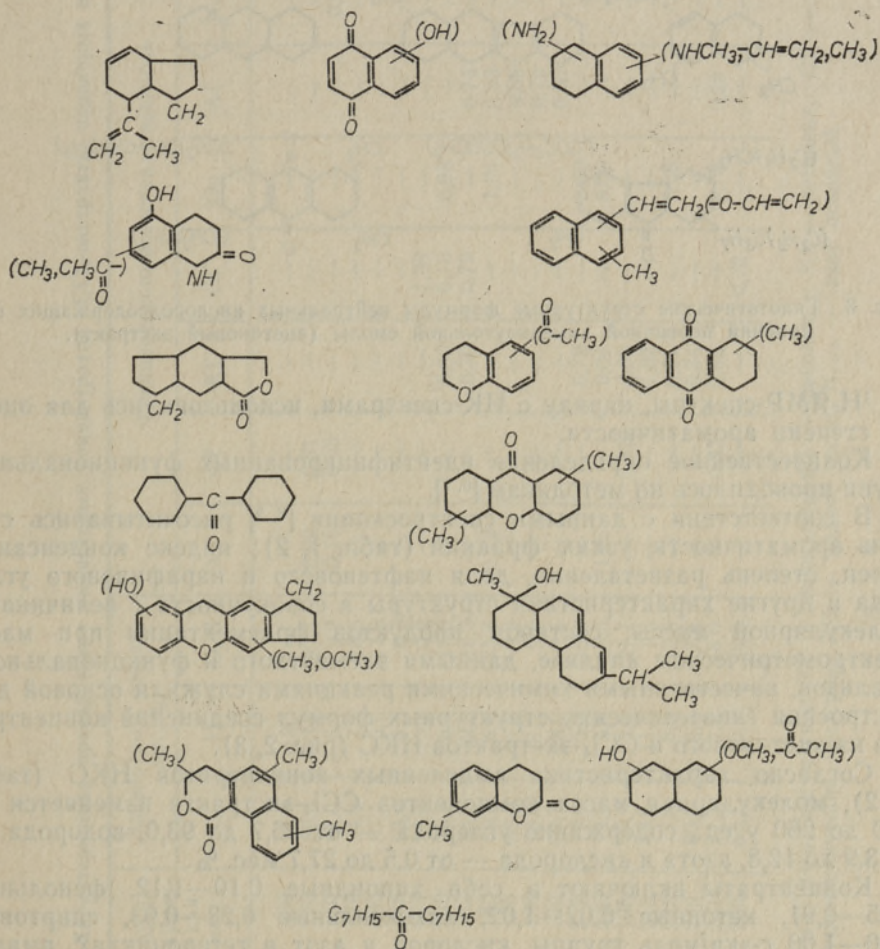


Рис. 2. Гипотетические структурные формулы нейтральных кислородсодержащих соединений первичной каменноугольной смолы (CCl_4 -экстракт).

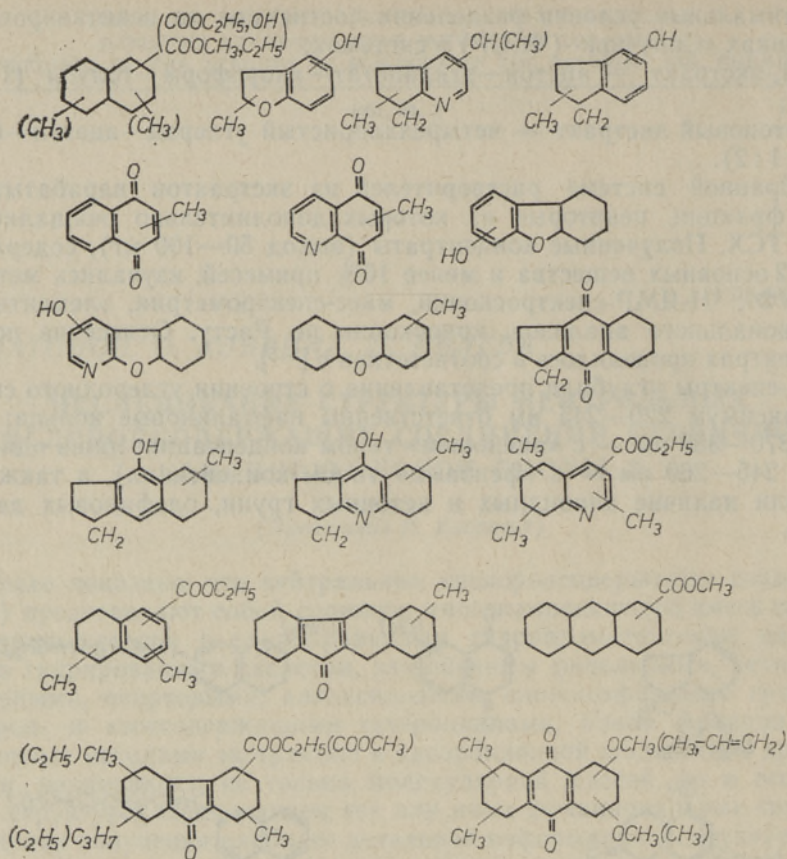


Рис. 3. Гипотетические структурные формулы нейтральных кислородсодержащих соединений первичной каменноугольной смолы (ацетоновый экстракт).

¹H-ЯМР-спектры, наряду с ИК-спектрами, использовались для оценки степени ароматичности.

Количественное определение идентифицированных функциональных групп проводилось по методикам [6, 7].

В соответствии с данными спектроскопии [8, 9] рассчитывались степень ароматичности узких фракций (табл. 1, 2); индекс конденсации колец, степень разветвления, доля нафтенового и парафинового углерода и другие характеристики структуры в совокупности с величинами молекулярной массы, составом продуктов фрагментации при масс-спектрометрическом анализе, данными элементного и функционального анализов, качественными химическими реакциями служили основой для построения гипотетических структурных формул соединений концентратов из ацетонового и ССl₄-экстрактов НКС (рис. 2, 3).

Согласно характеристике выделенных концентратов НКС (табл. 1, 2), молекулярная масса компонентов ССl₄-экстракта изменяется от 160 до 260 у. ед., содержание углерода — от 66,7 до 93,0, водорода — от 3,9 до 12,8, азота и кислорода — от 0,5 до 27,7 мас. %.

Концентраты включают в себя хиноидные 0,10—1,12, фенольные 0,05—0,91, кетонные 0,02—1,02, алкоксильные 0,28—0,93, спиртовые 0,10—1,00 г-экв/моль группы, кислород и азот в гетероциклах, аминогруппу (табл. 1).

Компоненты ССl₄-экстракта НКС представлены структурами из 2—3 конденсированных колец. Наряду с нафтеново-ароматическими и наф-

Характеристика препаративно выделенных концентратов СС₁-экстракта первичных нейтральных кислородсодержащих соединений

Номер образца	Молекулярная масса	Элементный состав, мас. %			Функциональный состав, г-экв/моль							Степень ароматичности	Молекулярная формула		
		С	Н	О, N	ХГ	ФГ	КГ	СГ	Оц	АГ	N _{осн}			ИЧ	
1	169	87,5	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{12,3} H _{21,2}
2	170	69,0	3,9	27,1	0,99	0,91	—	—	—	—	—	—	—	0,5	C _{9,8} H _{6,6} O _{2,9}
3	160	82,0	8,8	9,2	0,10	0,05	—	—	—	—	—	—	—	0,4	C _{10,9} H _{14,1} N _{1,0} O _{0,9}
4	179	74,2	7,3	18,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	C _{11,1} H _{13,1} N _{1,0} O _{2,1}
5	180	87,1	5,3	17,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{13,1} H _{9,5} O _{3,0}
6	168	93,0	6,5	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{13,0} H _{10,9} O _{0,1}
7	174	80,0	10,8	9,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{11,6} H _{18,8} O _{1,0}
8	180	76,4	6,7	16,9	—	—	—	—	0,98	—	—	—	—	0,6	C _{11,5} H _{12,1} O _{1,9}
9	182	68,7	12,8	18,5	—	—	—	—	0,30	—	—	—	—	0,1	C _{10,4} H _{23,3} O _{2,1}
10	185	69,8	4,9	25,3	1,12	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	C _{10,7} H _{9,0} O _{2,9}
11	185	80,3	11,2	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	C _{12,4} H _{20,7} O _{1,0}
12	188	79,8	11,2	9,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	C _{12,5} H _{21,1} O _{1,1}
13	190	82,7	8,9	8,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	C _{13,1} H _{16,9} O _{1,0}
14	212	79,6	5,3	15,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6	C _{14,1} H _{11,2} O _{2,0}
15	205	79,6	5,4	15,0	—	—	—	—	0,72	—	—	—	—	0,1	C _{13,6} H _{11,1} O _{1,9}
16	198	66,7	5,6	27,7	1,05	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,4	C _{11,1} H _{11,1} N _{1,0} O _{3,7}
17	215	80,8	11,6	7,6	—	—	—	—	0,89	—	—	—	—	0,1	C _{14,5} H _{24,9} O _{1,0}
18	225	77,6	8,9	13,5	—	—	—	—	1,02	—	—	—	—	0,7	C _{14,6} H _{28,8} O _{1,0}
19	240	80,2	12,0	7,8	—	—	—	—	0,91	—	—	—	—	0	C _{16,0} H _{11,3} O _{1,2}
20	251	77,3	4,7	18,0	—	—	—	—	0,84	—	—	—	—	0,4	C _{16,2} H _{11,8} O _{2,8}
21	260	83,1	10,9	6,0	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	0	C _{13,0} H _{28,3} O _{1,0}

Условные обозначения: ХГ — хиноидные, ФГ — фенольные, КГ — фенольные, КГ — кетонные, СГ — спиртовые, АГ — алкоксильные группы, О_ц — гетероциклический кислород, ИЧ — иодное число, N_{осн} — азот основной.

Таблица 2

Характеристика препаративно выделенных концентратов ацеонового экстракта первичных нейтральных кислородсодержащих соединений

Номер образца	Молекулярная масса	Элементный состав, мас. %			Функциональный состав, г-экв/моль								Степень ароматичности	Молекулярная формула	
		С	Н	О, N	ХГ	ФГ	Оп	АГ	ИЧ	СГ	КГ	СЭГ			N _{осн}
1	180	87,0	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{13,1} H _{23,4}
2	164	77,5	12,0	10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	C _{10,6} H _{19,7} O _{1,1}
3	150	72,9	7,1	19,0	—	0,92	0,80	—	—	—	—	—	—	0,5	C _{9,1} H _{10,7} N ₁ O _{1,8}
4	148	80,4	8,0	13,6	—	0,95	0,11	—	—	—	—	—	—	0,4	C _{9,9} H _{11,8} N ₁ O _{1,3}
5	170	75,3	4,5	20,2	—	1,01	—	—	—	—	—	—	—	0,7	C _{10,7} H _{17,7} N ₁ O _{2,2}
6	193	71,2	6,1	22,7	—	0,18	0,84	—	—	—	—	—	—	0,7	C _{11,5} H _{11,8} N ₁ O _{2,7}
7	202	75,9	14,3	9,8	—	—	0,81	—	—	—	—	—	—	0,4	C _{12,8} H _{28,5} O _{1,2}
8	200	77,0	7,1	15,9	—	0,92	0,16	—	—	—	—	—	—	0,6	C _{12,8} H _{14,2} O _{2,0}
9	211	72,1	11,8	16,1	—	0,09	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{12,7} H _{24,5} O _{2,1}
10	210	72,0	12,0	16,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{12,6} H _{25,2} O _{2,1}
11	211	74,9	10,5	14,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{13,2} H _{22,2} O _{1,9}
12	208	78,9	8,1	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	C _{13,7} H _{16,8} N ₁ O _{1,7}
13	242	76,4	8,2	15,4	—	—	0,86	—	—	—	—	—	—	0,4	C _{15,4} H _{19,8} N ₁ O _{2,3}
14	248	80,5	10,5	9,0	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	0,2	C _{16,6} H _{26,0} N ₁ O _{1,4}
15	260	83,3	10,5	6,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{18,1} H _{27,3} O _{1,0}
16	255	77,2	10,0	12,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{16,4} H _{25,5} O _{2,0}
17	292	73,5	10,1	16,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{17,9} H _{29,5} O _{3,0}
18	280	74,2	9,3	16,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{17,4} H _{28,0} O _{2,9}
19	309	77,8	10,9	12,3	—	1,08	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{20,0} H _{33,7} O _{2,4}
20	310	76,0	9,8	14,2	—	0,95	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{19,6} H _{30,4} O _{2,8}
21	310	75,5	9,4	15,1	—	0,97	—	—	—	—	—	—	—	0	C _{19,5} H _{29,1} O _{2,9}
22	306	75,8	14,0	10,2	—	1,04	—	—	—	—	—	—	—	0,1	C _{19,3} H _{42,8} O _{2,0}

Условные обозначения: СЭГ — сложнэфирные группы; остальные обозначения см. в табл. 1.

теновыми имеются чисто ароматические структуры (рис. 2). Высокие значения подного числа обеспечивают винильные заместители и терпеновые структуры. Характерной особенностью CCl_4 -экстракта является присутствие лактамов и лактонов (рис. 2).

Молекулярная масса компонентов ацетонового экстракта колеблется между 148 и 310 у. ед., содержание углерода от 71,2 до 87,0; водорода от 4,5 до 14,3, азота и кислорода от 6,2 до 22,7 мас. %.

Количество функциональных групп изменяется в следующих пределах: хиноидные 0,09—1,08, фенольные 0,03—0,95, алкоксильные 0,10—0,91, спиртовые 0,13—0,81, кетонные 0,10—0,90, сложноэфирные 0,06—0,88, гетероциклический кислород 0,11—0,84 г-экв/моль.

Компоненты данного экстракта НКС представляют собой структуры, состоящие из 2—4 конденсированных колец, преимущественно гидрированных.

Особенностью ацетонового экстракта является наличие в нем гидроксипиридиновых фрагментов с амфотерными свойствами, отчего при групповом анализе смолы они не извлекаются ни серной кислотой, ни гидроксидом натрия и остаются в нейтральном масле.

Структуры соединений, идентифицированные в составе обсуждаемых экстрактов НКС, позволяют углубить связи между генезисом растительного материала и строением органической массы ископаемых топлив. Наличие терпенов, часто встречающихся в составе смол [10], и оксипиридинов, определяющих состав растительных алкалоидов [11, 12], подтверждает ранее высказанную мысль об участии смол, алкалоидов и пигментов в формировании органической массы топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В., Клявина О., Ивлева Л. Исследование структуры нейтральных кислородсодержащих соединений первичной каменноугольной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 1, 15—21.
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. Глебо Л. И., Максимов О. Б. Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток, 1972.
7. Сиггва С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983.
8. Липницкая Л. Ф. Схема изучения кислородсодержащих соединений битуминоидов и нефтей. — Тр. СНИИГГИМСа. Современные методы анализа в органической геохимии, вып. 166. Новосибирск, 1973, 87—97.
9. Розенталь Д. А., Посадов И. А., Попов А. Н., Пауку А. Н. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Л., 1981.
10. Генри Т. А. Химия растительных алкалоидов. М., 1956.
11. Орехов А. П. Химия алкалоидов. М., 1955.
12. Орехов А. П. Химия алкалоидов растений СССР. М., 1965.

Тульский государственный педагогический институт

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

KIVISÖE UTTETÕRVA NEUTRAALSETE HAPNIKUÜHENDITE STRUKTUUR. 2

On uuritud kivisõe uttetõrvas sisalduvate neutraalsete hapnikuühendite atsetooni ja CCl_4 ekstraktide struktuuri. Kõnealused fraktsioonid sisaldavad fenooli-, kinoidi-, eetri-, ketooni-, amino- ja alkoholirühmi ning heterotsüklites hapnikku ja lämmastikku.

Ekstraktid on eraldatud õhukese kihi kromatograafia meetodil, neid on uuritud IP-, UV- ja TMR-spektroskoopia, massispektromeetria, krüoskoopia, elemendi- ja funktsionaalanalüüsi ning kvalitatiivsete reaktsioonide abil. On esitatud hapnikuühendite atsetooni ja CCl_4 ekstraktide oletatavad struktuurivalemid. CCl_4 ekstraktides on tuvastatud laktaame, laktoone ja terpeene. Estri ja hüdroksüpüridiini derivaadid osutusid atsetooni ekstraktide iseloomustavaimaiks ühendeiks.

**THE STRUCTURE OF NEUTRAL OXYGEN-CONTAINING
COMPOUNDS OF PRIMARY COAL TARS. 2**

The structure of the acetone and CCl_4 extracts of neutral oxygen-containing compounds of primary coal tars was investigated. The fractions proved to contain phenol, chinoid, ether, ester, ketone, amino and alcohol groups, oxygen and nitrogen in heterocycles.

Two extracts were separated by preparative thin-layer chromatography. Isolated compounds were examined by the methods of IR-, UV-, NMR-spectroscopy, mass spectrometry, cryoscopy, routine and functional analysis and by qualitative reactions. Presumable structural formulas for the compounds of the acetone and CCl_4 extracts have been derived. In the CCl_4 extracts lactams, lactones and terpenes were identified. The ester and hydroxypyridine derivatives represented the most characteristic compounds of the acetone extracts.