

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 25. KOIDE  
KEEMIA \* GEOLOOGIA. 1976, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1976, № 3

УДК 665.452.2 : (547.284+547.384)

К. УРОВ, И. КЛЕСМЕНТ, Эда УРМЕТ, О. ЭЙЗЕН

### ***n*-АЛКАНОНЫ-3 И *n*-АЛКЕНОНЫ-2 В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ**

K. UROV, I. KLESMENT, Eda URMET, O. EISEN. *n*-ALKANOONID-3 JA *n*-ALKENOONID-2 PÕLEV-  
KIVIÖLIS

K. UROV, I. KLESMENT, Eda URMET, O. EISEN. *n*-ALKANONES-3 AND *n*-ALKENONES-2 IN  
SHALE OIL

Ранее в составе нейтральных кислородных соединений смолы полукоксования кукурсита обнаружены гомологические ряды *n*-алканонов-2 и *n*-алканонов с расположенной в средней части цепи карбонильной группой [1, 2].

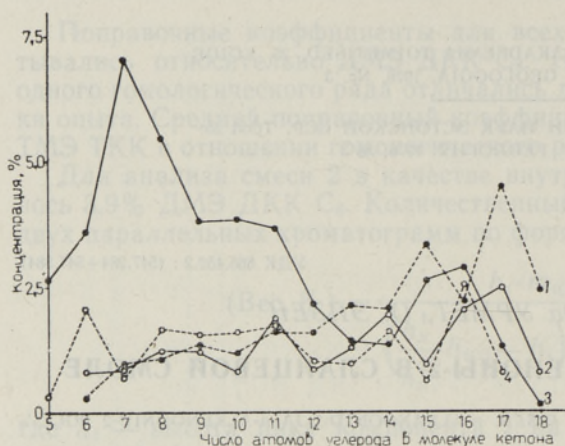
В настоящей работе в сланцевой смоле установлено наличие еще двух рядов алифатических кетонов: *n*-алканонов-3 и *n*-алкенонов-2 (положение двойной связи точно не установлено).

Нейтральные кислородные соединения выделены из смолы (полукоксование по ГОСТ 3168-66) после ее обесфеноливания методом тонкослойной хроматографии на силикагеле Л (элюент — *n*-гексан) и разделены на фракции с использованием в качестве адсорбента окиси алюминия и в качестве элюента — смеси бензола и *n*-гексана (1:1). Газохроматографический анализ проведен на «Хром-4» с применением колонок различной полярности, гидрирование осуществлено в доколочном реакторе (5% Pd на диатомите) при 280 °C.

***n*-Алканоны-3.** Наличие этой группы соединений подтверждается совпадением их характеристик при адсорбционно-хроматографическом разделении и газохроматографическом анализе на неполярной (апиэзон L) и полярной (полиэтиленгликоль 40 000) фазах с характеристиками эталонных соединений. Ряд этил-*n*-алкилкетонов прослеживается в интервале C<sub>6</sub>—C<sub>18</sub>.

***n*-Алкеноны-2.** При тонкослойном разделении на силикагеле и окиси алюминия *n*-алкеноны-2 остаются во фракции метил-*n*-алкилкетонов, при газохроматографическом разделении на апиэзоне они имеют более низкий индекс удерживания, чем *n*-алканоны-2, а на полиэтиленгликоле — более высокий. При восстановлении *n*-алкеноны-2 превращаются в *n*-алканоны-2. За неимением эталонных соединений положение двойной связи точно установить не удалось, однако, судя по хроматографическим характеристикам, можно предположить, что рассматриваемые соединения являются *n*-алкен-3-онами-2. Об обнаружении кетона этого ряда (пентен-3-она-2) в выкипающей до 200° фракции сланцевой смолы сообщается в работе [3], где также указывается на вероятность присутствия в неидентифицированной части кислородных соединений бензиновой фракции смолы других метил-*n*-алкилкетонов. В настоящей работе в суммарной смоле найдены *n*-алкеноны-2 C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub>. Особенно высоким содержанием указанных кетонов отличается смола, образующаяся на начальной стадии термического разложения кукурсита.





Относительная концентрация *n*-алканонов с расположенной в средней части цепи карбонильной группой (1), *n*-алканонов-3 (2), *n*-алканонов-2 (3) и *n*-алкенонов-2 (4) в смоле полукоксования кукурсита.

Концентрация дана в процентах от суммарного содержания кетонов перечисленных типов  $C_5$ — $C_{18}$ .

На рисунке показана зависимость концентраций кетонов различных гомологических рядов в смоле полукоксования кукурсита от длины углеродной цепи. *n*-Алканоны-2 составляют примерно 42%, *n*-алканоны-3 и *n*-алкеноны-2 — по 17% и симметричные или близкие к ним кетоны — 24% от общего содержания в смоле кетонов перечисленных типов.

Распределение *n*-алканонов-2 по длине цепи подобно распределению парафинов смолы и поэтому вероятно образование обеих структур через промежуточную ступень  $\beta$ -кетокислот [4]. Концентрационные кривые

кетонов и олефинов с центральным расположением функциональной группы близки, включая и преобладание соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле, что свидетельствует в пользу их генетической связи [5]. Биогеохимическая история и механизм образования кетонов, идентифицированных в настоящей работе, пока неизвестны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов С. С., Гуревич Б. Е., Тр. Всесоюзного н.-и. ин-та по переработке сланцев, вып. 2, 57 (1954).
2. Касберг А., Клесмент И., Горючие сланцы, № 1, 26 (1970).
3. Касберг А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 121 (1972).
4. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 24, 123 (1975).
5. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 2, 33 (1973).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/XI 1975