

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА. 2

В работе [1] предложена схема разделения и дана характеристика элюатов нейтральных кислородсодержащих соединений (НКС). Объектами настоящего исследования были хлороформный элюат (сорбент Al_2O_3 нейтральный) и ацетоновый элюат (сорбент силикагель DF-5). ИК-спектры этих элюатов приведены на рис. 1. Оптимальное ТСХ-разделение достигнуто на неактивированных пластинках «силуфол» (ЧССР) в следующих системах элюентов:

— для хлороформного элюата: толуол—хлороформ—*n*-бутанол—циклогексан (1 : 7 : 0,01 : 3);

— для ацетонового элюата: хлороформ—диоксан—ацетон—метанол—бензол—тетрагидрофуран (8 : 3 : 2 : 0,5 : 2 : 1).

Одну из широких субфракций ацетонового элюата подвергали дополнительному разделению в системе элюентов ацетон—хлороформ—изопропанол (3 : 8 : 0,1) с выделением 12 компонентов.

В оптимальных условиях методом ТСХ из хлороформного элюата получено 27, а из ацетонового — 34 узких субфракции.

Молекулярная масса компонентов хлороформного элюата изменяется в пределах 145—329 а.е.м., элементный состав, %: С 59,8—84,7, Н 3,5—13,3 и (О + N) 7,0—31,2. Из функциональных групп лучше всего представлены кетонные (0,61—1,53 г-экв/моль), фенольные (0,31—1,62), сложноэфирные и лактонные (0,43—1,64) и алкоксильные (0,31—0,80 г-экв/моль). Лишь в отдельных соединениях обнаружены хиноидные группы и гетероциклический кислород. Две трети компонентов отличаются повышенным йодным числом — 0,53—1,92 г-экв/моль.

На основе ИК-, УФ-, 1H и ^{13}C ЯМР-спектров, хромато-масс-спектрометрии, данных криоскопии, элементного и функционального анализов для препаративно выделенных компонентов НКС хлороформного элюата выведены гипотетические структурные формулы (рис. 2, а).

Наиболее типичны для хлороформного элюата моноциклические ароматические структуры с длинными алкильными цепями (до C_{10}), содержащие в алкильной цепи кетонные или гидроксильные группы. Встречаются карбоксильные и сложноэфирные группы. Идентифицированы производные терпенов и антрахинона.

Из функциональных групп лучше всего представлены сложноэфирные, кетонные (нециклические, хотя есть и 5-членные циклические), 5-членные лактоны, кумариновые циклы, фенольные, алкоксильные и хиноидные группы. Азот, идентифицированный у нескольких структур, находится в пиридиновых циклах. Несколько структур содержат связанные металлы в виде солей карбоновых кислот и металлоорганических комплексов.

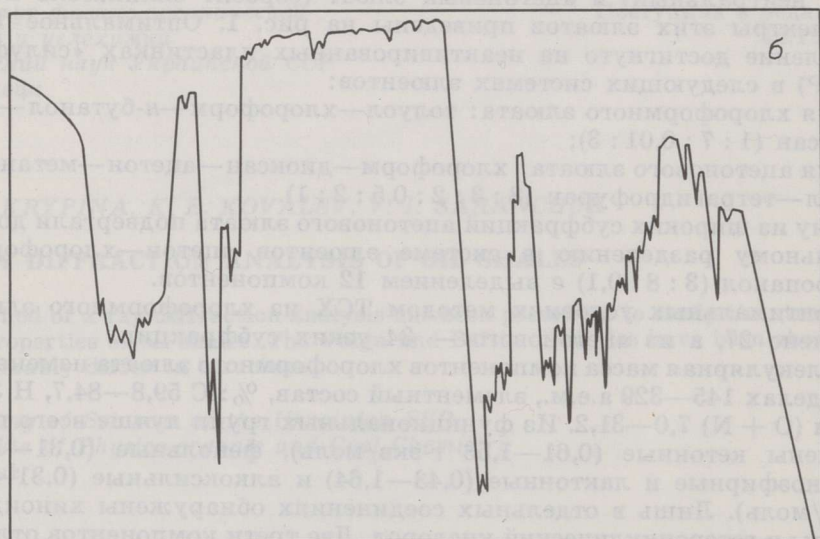
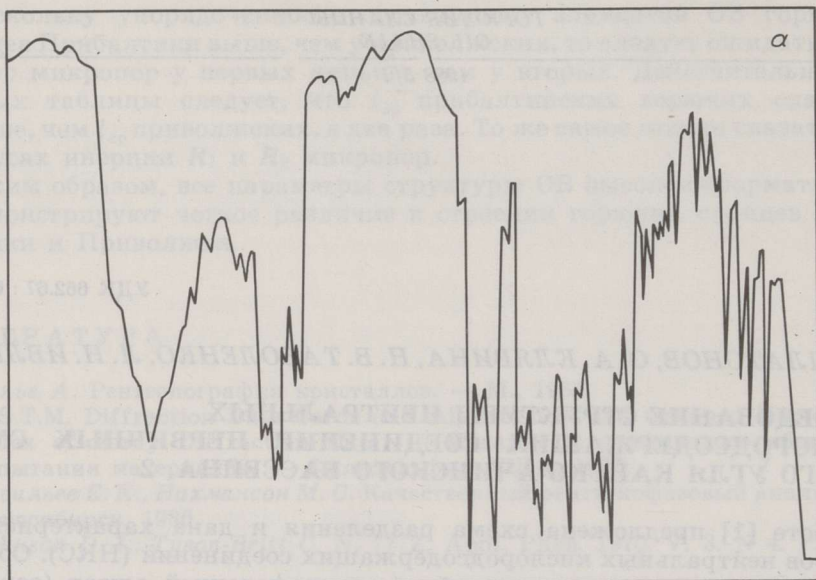


Рис. 1
ИК-спектры элюатов НКС: а — хлороформный (сорбент оксид алюминия нейтральный), б — ацетоновый (сорбент силикагель DF-5)

Насыщенность хлороформного элюата НКС изопреноидными цепями, часть из которых включает спиртовые гидроксилы, и производными моно- и бициклических терпенов позволяет предположить, что ряд компонентов происходит из растительных природных смол и бальзамов. Производные кумарина и антрахинона обладают сходством с природными пигментами, что свидетельствует об их происхождении.

Молекулярная масса компонентов ацетонового элюата НКС варьирует от 167 до 355 а.е.м., содержание углерода колеблется в пределах 35,9—80,0, водорода — 5,0—11,8 и гетероатомов — 9,3—57,0 %.

Содержание кетонных карбониллов изменяется от 0,65 до 1,76 г-экв/моль, фенольных и спиртовых гидроксиллов соответственно от

0,61 до 1,38 и от 0,63 до 1,70 г-экв/моль, алкоксильных групп — от 0,56 до 0,74, гетероциклического кислорода — от 0,59 до 0,96 г-экв/моль. В составе отдельных компонентов идентифицированы карбоксильные, хиноидные, сложноэфирные и лактонные группы. Примерно у четверти соединений ацетонового элюата повышенное йодное число (0,90—3,12 г-экв/моль) — знак высокой степени непердельности.

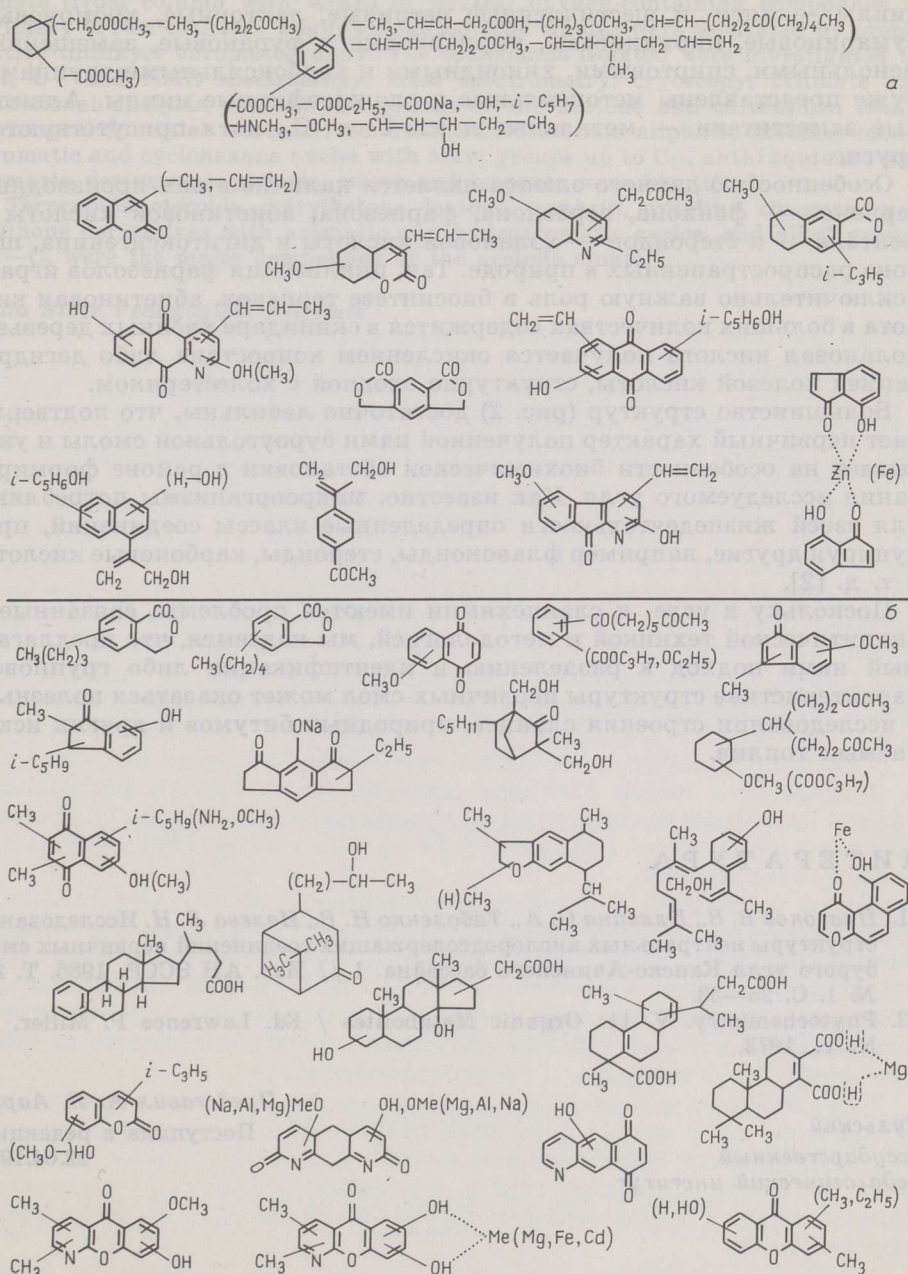


Рис. 2

Гипотетические структурные формулы препаративно выделенных соединений хлороформного элюата (сорбент оксид алюминия нейтральный) (а) и ацетонового элюата (сорбент силикагель DF-5) (б) первичных буроугольных НКС

На основе результатов исследования препаративно полученных компонентов ацетонового элюата комплексом физико-химических методов были выведены их гипотетические структурные формулы (рис. 2, б). Структуры ацетонового элюата разнообразны по типу углеродного скелета и функциональному составу. Наряду с диалкилкетонами и солями жирных кислот обнаружена гамма циклических производных с превалированием би- и трициклических. Характерны ароматические циклы — пяти- и шестичленные кетонные, лактонные, хромоновые, кумариновые, пиридиновые, пиридоновые и фурановые, замещенные фенольными, спиртовыми, хиноидными и карбоксильными группами; хуже представлены метоксильные и сложноэфирные циклы. Алкильные заместители — метильные и *изо*-C₃ и -C₅, хотя присутствуют и другие.

Особенностью данного элюата является наличие в нем производных терпенов — фенхона, вербенона, фарнезона, абиетиновой кислоты и ментона — и стероидов — холановой кислоты и дигитоксигенина, широко распространенных в природе. Так, циклизация фарнезолов играет исключительно важную роль в биосинтезе терпенов, абиетиновая кислота в больших количествах содержится в скипидаре хвойных деревьев, холановая кислота получается окислением копростана либо дегидратацией холевой кислоты, структурно сходной с холестерином.

Большинство структур (рис. 2) достаточно лабильны, что подтверждает первичный характер полученной нами буроугольной смолы и указывает на особенности биохимической обстановки в районе формирования исследуемого угля. Как известно, микроорганизмы потребляют для своей жизнедеятельности определенные классы соединений, продуцируя другие, например флавоноиды, стероиды, карбоновые кислоты и т. д. [2].

Поскольку в угле- и сланцехимии имеются проблемы, связанные с аналитической техникой и методологией, мы надеемся, что предлагаемый нами подход к разделению и идентификации либо групповой характеристике структуры первичных смол может оказаться полезным в исследовании строения сланцев, природных битумов и других ископаемых топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В. В., Клявина О. А., Таболенко Н. В., Ивлева Л. Н. Исследование структуры нейтральных кислородсодержащих соединений первичных смол бурого угля Канско-Ачинского бассейна. 1 // Изв. АН ЭССР. 1986. Т. 35. № 1. С. 25—33.
2. Phytochemistry. V. 11: Organic Metabolites / Ed. Lawrence P. Miller. — N. Y., 1973.

Тульский
государственный
педагогический институт

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
22.04.1987

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF NEUTRAL OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS OF PRIMARY TARS OF BROWN COAL OF THE KANSK-ATCHINSK BASIN

The structure of the acetone eluate (from column with silica gel) and chloroform eluate (from column with Al_2O_3) of neutral oxygen-containing compounds of primary brown coal tars was investigated. The eluates were separated by preparative thinlayer chromatography. The compounds isolated were investigated by IR, UV and NMR spectroscopy, mass spectrometry, cryoscopy, ultimate and functional analysis. For the compounds of the acetone and chloroform eluate structural formulas were derived. In the $CHCl_3$ -eluate aliphatic ketones, monoaromatic and cyclohexane nuclei with alkyl groups up to C_{10} , anthraquinone and cumarin derivatives, phenols, esters and terpenes were identified.

Terpenoids, steroids, diarylketone, lactone, cumarin, pyridine, chromone and quinone derivatives with aromatic and hydroaromatic cycles, and alkyl groups C_1-C_5 were the major compounds of the acetone eluate.

Tula State Pedagogical Institute