

Э. Г. ГРЮНЕР, Я. В. АРРО, Т. И. ПЕХК, В. Л. САДОВСКАЯ

СОСТАВ НЕЙТРАЛЬНОЙ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

4. АЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Настоящее сообщение продолжает работы [1—3] и посвящено изучению структуры ациклических кетонов нейтральной смолы сланца-кукерсита, выкипающей в температурном интервале 573—653 К. Исследовали узкие фракции смолы, которые, по данным [3], характеризуются высоким содержанием алифатических нециклических соединений (фракция 2 и ее подфракции 5, 7 и 8).

Дополнительное разделение осуществляли посредством препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле L с зернистостью 100/160 мкм (элюенты — смесь гексана с диэтиловым эфиром или хлороформом) и препаративной газовой хроматографии (ПГХ) на модифицированном хроматографе «Chrom-5» (неподвижная фаза апиезон L). Структуру выделенных соединений устанавливали при помощи комплекса физико-химических методов. Элементный состав определяли на анализаторе 168 CH фирмы «Hewlett Packard», ИК-спектры сняты на приборе «Spekord IR-75», ЯМР ¹H-спектры — на приборе AM 500 фирмы «Bruker», масс-спектры — на отечественном приборе МХ-1320 (прямой ввод пробы) и на хромато-масс-спектрометрах фирмы «Hitachi» и «Finnigan», используя соответственно насадочные колонки с фазой OV-17 и капиллярные колонки с фазой SE-54.

Обсуждение результатов

Методом ТСХ из узких фракций нейтральной сланцевой смолы удалось выделить группы соединений, которые различаются числом атомов кислорода и ненасыщенных связей в молекуле (рис. 1). ИК-спектры этих соединений имеют интенсивный максимум поглощения при 1710—1705 см⁻¹, свидетельствующий о том, что все они являются алифатическими кетонами.

В некоторых случаях методом ПГХ удалось выделить даже отдельные кетоны с конкретной молекулярной массой, которые в дальнейшем исследовались различными физико-химическими методами. В случаях, когда индивидуальные соединения выделить не удалось, масс-спектры индивидуальных соединений (или смесей изомеров) получали при помощи хромато-масс-спектрометрии.

Газовые хроматограммы однотипных кетонов показали, что содержание в исследуемой смоле кетонов с конкретными молекулярными массами (конкретным числом атомов углерода) зависит от температу-

ры их кипения. Как правило, максимальным является содержание кетона, температура кипения которого наиболее близка к средней температуре кипения исследуемой фракции смолы — 610 К. Так, в случае кетонов с одной карбонильной группой максимально содержание кетона C_{17} (рис. 2). При этом нет оснований говорить о превалировании соединений с четным или нечетным числом атомов углерода, которое часто отмечается при исследовании фракций сланцевых смол (см., напр., [4]).

Охарактеризуем идентифицированные типы кетонов.

Алканоны. Как видно из газовой хроматограммы (рис. 2), кетоны этой фракции являются членами одного гомологического ряда. Этот вывод подтверждают и индексы Ковача, определенные для этих соединений (табл. 1). Интенсивный триплет при 2,347 м. д. в ЯМР 1H -спектрах свидетельствует о том, что это кетоны с центральным положением карбонильной группы (рис. 3, б). Относительно малоинтенсивный сигнал метиленовых групп (1,239 м. д.) и явный сигнал метиновых групп (1,528 м. д.) указывают на то, что углеводородная цепь кетона разветвлена. В среднем на молекулу приходится две боковые метильные группы, однако их расположение осталось неустановленным.

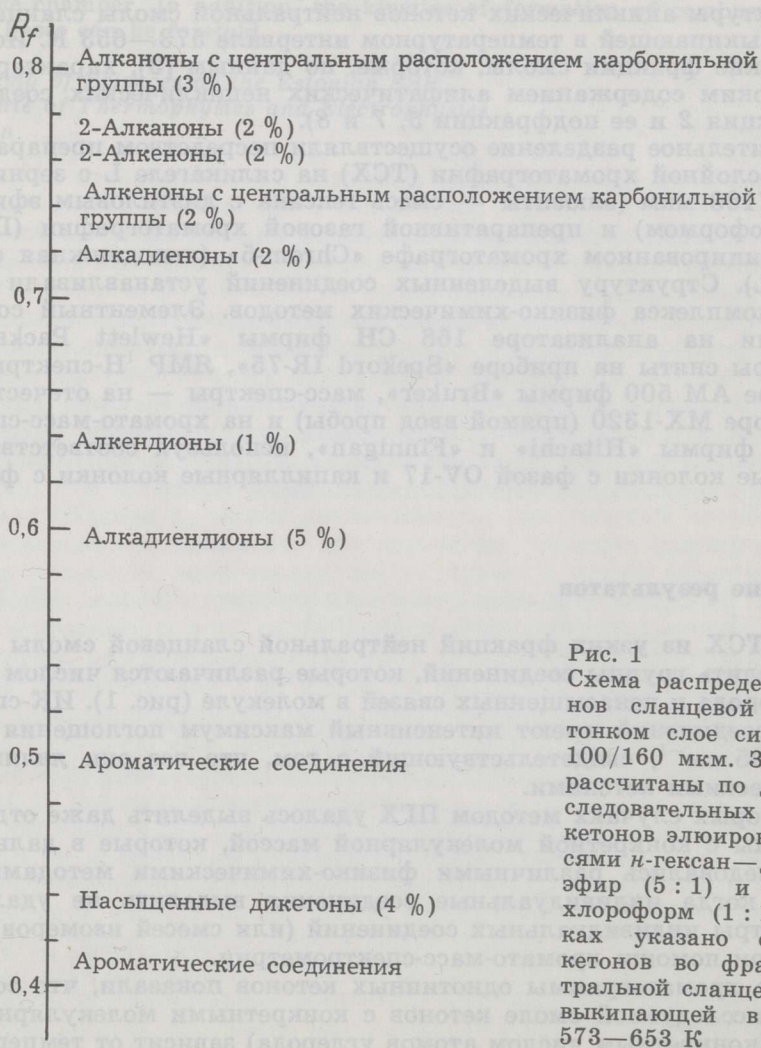
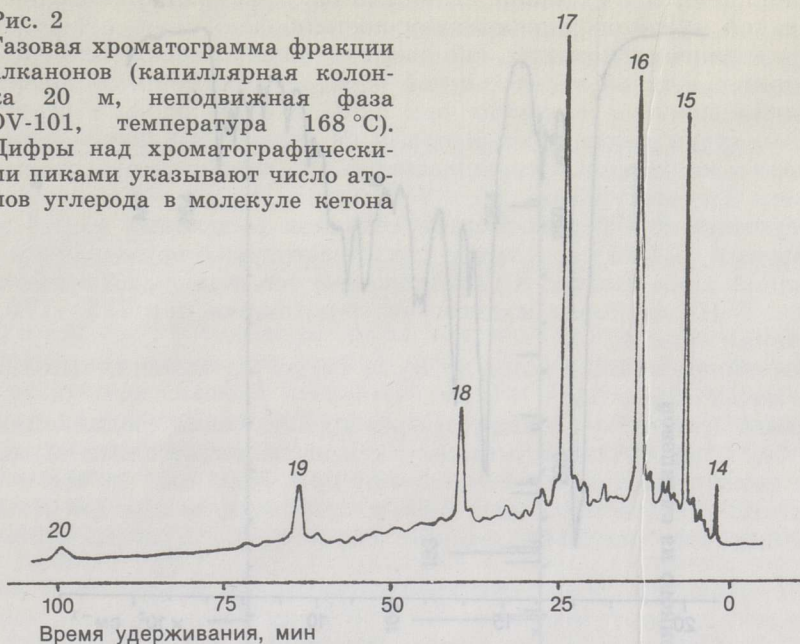


Рис. 1
Схема распределения кетонов сланцевой смолы на тонком слое силикагеля L 100/160 мкм. Значения R_f рассчитаны по данным последовательных разделений кетонов элюированием смесями *n*-гексан—диэтиловый эфир (5:1) и *n*-гексан—хлороформ (1:1). В скобках указано содержание кетонов во фракции центральной сланцевой смолы, выкипающей в пределах 573—653 К

Рис. 2

Газовая хроматограмма фракции алканонов (капиллярная колонка 20 м, неподвижная фаза OV-101, температура 168 °С). Цифры над хроматографическими пиками указывают число атомов углерода в молекуле кетона



Судя по масс-спектрам (рис. 4), маловероятно, чтобы метильная группа была расположена рядом с карбонильной (интенсивный перегруппировочный ион m/z 58 и малоинтенсивный ион m/z 72). В ИК-спектрах этих кетонов наряду с максимумом при 720 см^{-1} имеются явные максимумы при 740 и 770 см^{-1} (рис. 3, а), очевидно, указывающие на разветвление цепи у 3-го и 4-го атомов углерода [5].

Таблица 1

Индексы Ковача насыщенных кетонов тяжелой сланцевой смолы с центральным расположением карбонильной группы, определенные на капиллярной колонке OV-101 длиной 20 м

Кетон	168 °С	190 °С	210 °С
Тридеканон-7*	1460	—	—
C ₁₄	1558	1563	—
C ₁₅	1658	1663	1666
C ₁₆	1758	1763	1766
C ₁₇	1858	1862	1866
C ₁₈	1958	1962	1965
C ₁₉	2057	2057	2061
C ₂₀	2156	2156	2150

* Торговый реактив.

Существенно различаются масс-спектр 9-гептадеканона (рис. 4, а), взятый из [6], и полученный нами масс-спектр кетона C₁₇, выделенного из сланцевой смолы (рис. 4, б). Для спектра 9-гептадеканона характерно наличие интенсивного иона m/z 141, который образуется при разрыве α -связи по отношению к карбонильной группе, в то время как в спектре кетона C₁₇ наряду с ионом m/z 141 имеются также интенсивные пики при m/z 113, 127, 155, 169 и т. д., то есть этот спектр является спектром смеси, в которой присутствуют кетоны с различным расположением карбонильной группы. Это же относится ко всем кетонам, представленным на рис. 2.

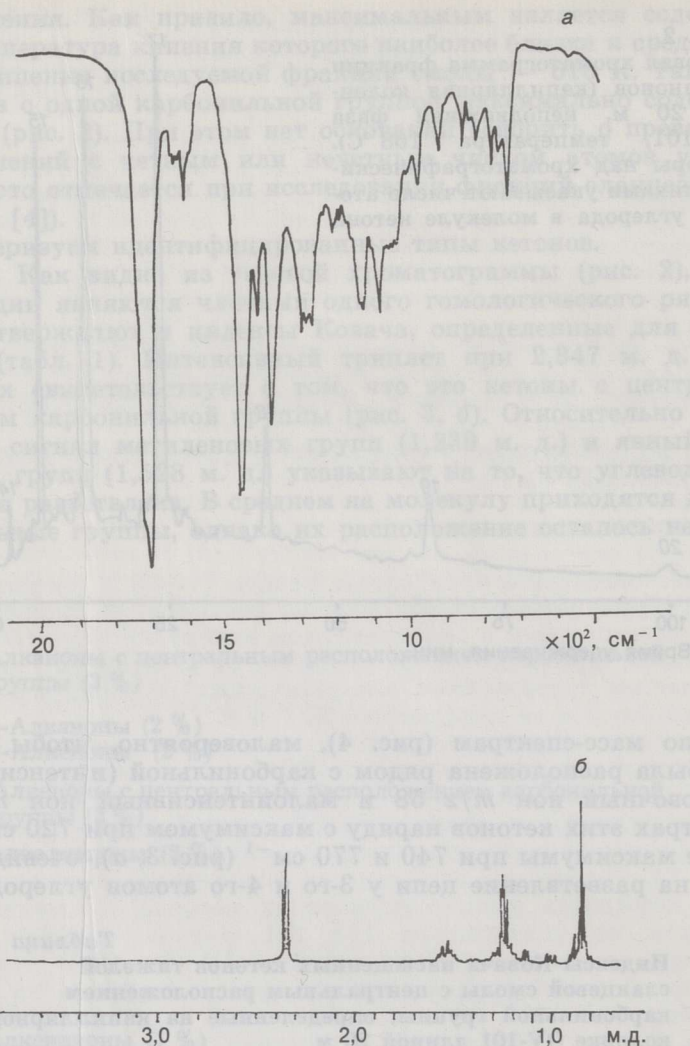


Рис. 3
 ИК- (а) и ЯМР ^1H - (б) спектры выделенного из сланцевой смолы алканаона C_{16} с центральным расположением карбонильной группы

Основываясь на литературных данных о масс-спектрах индивидуальных кетонов [6] и считая спектры смесей аддитивными спектрами компонентов, можно оценить содержание конкретных изомеров положения карбонильной группы в кетонах, характеризующихся каждым хроматографическим пиком (табл. 2). Установлено, что преобладают те изомеры, в которых карбонильная группа связана с фрагментом из 8 атомов углерода (если учитывать и боковые группы).

Были обнаружены алканаоны от C_{14} до C_{20} с центральным расположением карбонильной группы и установлено их относительное содержание, %: C_{14} 1, C_{15} 9, C_{16} 24, C_{17} 33, C_{18} 18, C_{19} 12 и C_{20} 3. Кроме кетонов с центральной карбонильной группой, были идентифицированы также метилкетоны C_{14} — C_{20} с разветвленной цепью и следы этилкетонов.

Алкадионы. Для ЯМР ^1H -спектров кетонов этого типа (рис. 5 в) характерен сигнал при 2,101 м. д. ($\text{CH}_3\text{—CO—}$) и триплет при 2,381 м. д. ($\text{—CH}_2\text{—CO—}$). Масс-спектр соединения с молекулярной массой

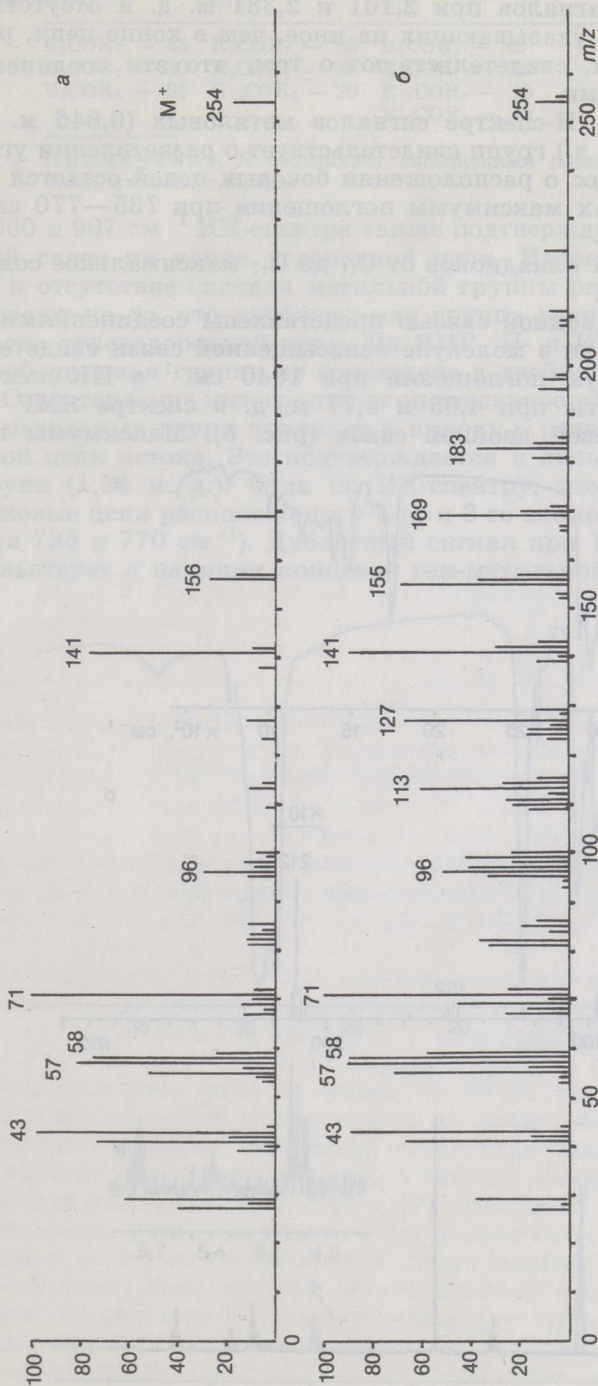


Рис. 4
 Масс-спектры 9-гептадеканола [6] и выделенного из сланцевой смолы кетона C_{17} (б)

212 (рис. 5, б) практически совпадает со спектром 2-тетрадеканона [6]. Однако, судя по элементному составу (С 75,1 %, Н 10,2 %, О 14,5 %) первого соединения, оно имеет в молекуле два атома кислорода и описывается брутто-формулой $C_{13}H_{22}O_2$. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов при 2,101 и 2,381 м. д. и отсутствие в масс-спектрах пиков, указывающих на иное, чем в конце цепи, расположение кетогруппы, свидетельствуют о том, что эти соединения являются α,ω -дикетонами.

Присутствие в ЯМР 1H -спектре сигналов метиловых (0,846 м. д.) и метиновых ($\sim 1,55$ м. д.) групп свидетельствует о разветвлении углеводородной цепи. Вопрос о расположении боковых цепей остается открытым. В ИК-спектрах максимумы поглощения при $735-770\text{ см}^{-1}$ отсутствуют (рис. 5, а).

Среди обнаруженных алкадионов от C_{11} до C_{17} максимальное содержание имеет кетон C_{14} .

Алкены. Кетоны с двойной связью представлены соединениями от C_{14} до C_{20} . О присутствии в молекуле ненасыщенной связи свидетельствует четкий максимум поглощения при 1640 см^{-1} в ИК-спектре и сложные мультиплеты при 4,95 и 5,77 м. д. в спектре ЯМР 1H , принадлежащие концевой двойной связи (рис. 6). Максимумы при

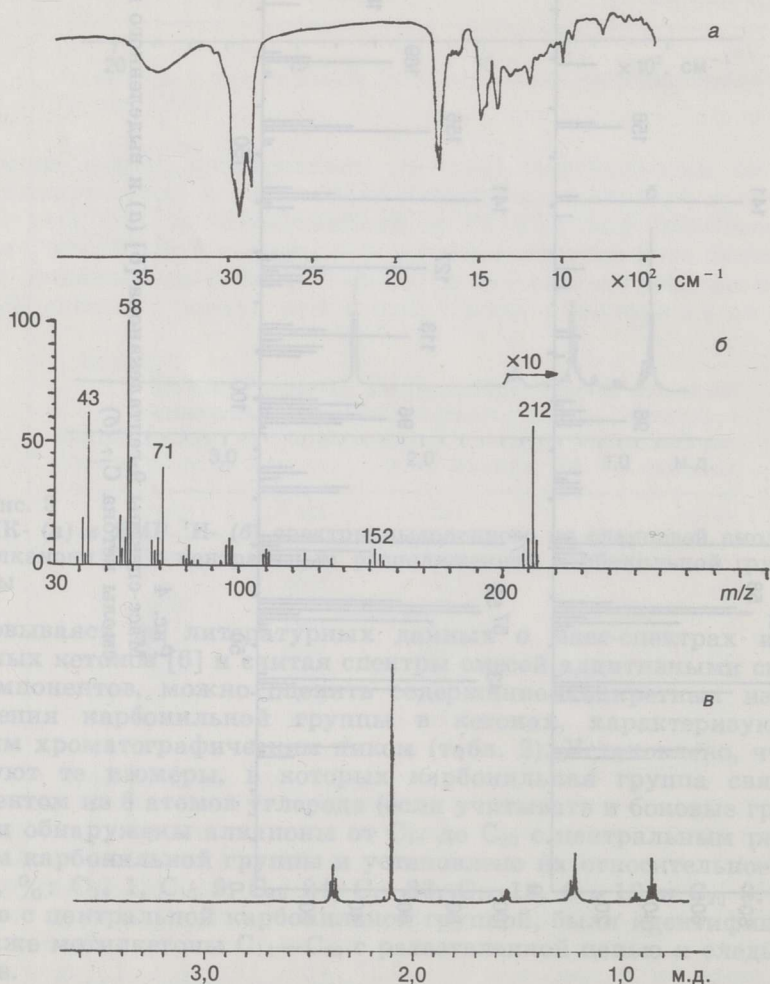


Рис. 5
ИК-спектр (а), масс-спектр (б) и ЯМР 1H -спектр (в) алкадиона C_{13} , выделенного из сланцевой смолы

Относительное содержание изомеров алканонов
с центральным расположением карбонильной группы
в тяжелой сланцевой смоле, %

C ₁₅		C ₁₆		C ₁₇		C ₁₈	
R ₈ COR ₆ — 45	R ₈ COR ₇ — 55	R ₈ COR ₈ — 45	R ₆ COR ₁₁ — 40	R ₇ COR ₇ — 30	R ₉ COR ₇ — 30	R ₈ COR ₉ — 35	
R ₇ COR ₇ — 30	R ₉ COR ₆ — 25	R ₉ COR ₆ — 15	R ₁₀ COR ₅ — 20	R ₉ COR ₅ — 20	R ₁₀ COR ₅ — 10	R ₁₂ COR ₅ — 20	
R ₉ COR ₅ — 25						R ₁₀ COR ₇ — 5	

Примечание. *R* обозначает насыщенный радикал, индекс указывает число атомов углерода.

1000 и 907 см⁻¹ ИК-спектра также подтверждают расположение двойной связи на конце углеродной цепи. Интенсивный сигнал 2,36 м. д. и отсутствие сигнала метильной группы рядом с кетогруппой указывают на то, что карбонильная группа расположена в центральной части углеводородной цепи. Из ЯМР ¹H- и ИК-спектров следует, что карбонильная группа не сопряжена с двойной связью.

Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов метиленовых и метильных групп приводит к выводу о разветвленности алифатической цепи кетона. Это подтверждается и явным сигналом метиновых групп (1,54 м. д.). Судя по ИК-спектру, можно предположить, что боковые цепи расположены у 4-го и 3-го атомов углерода (поглощение при 735 и 770 см⁻¹). Дублетный сигнал при 1385 и 1375 см⁻¹ свидетельствует о наличии концевой гем-метильной группы. Четкий триплет-

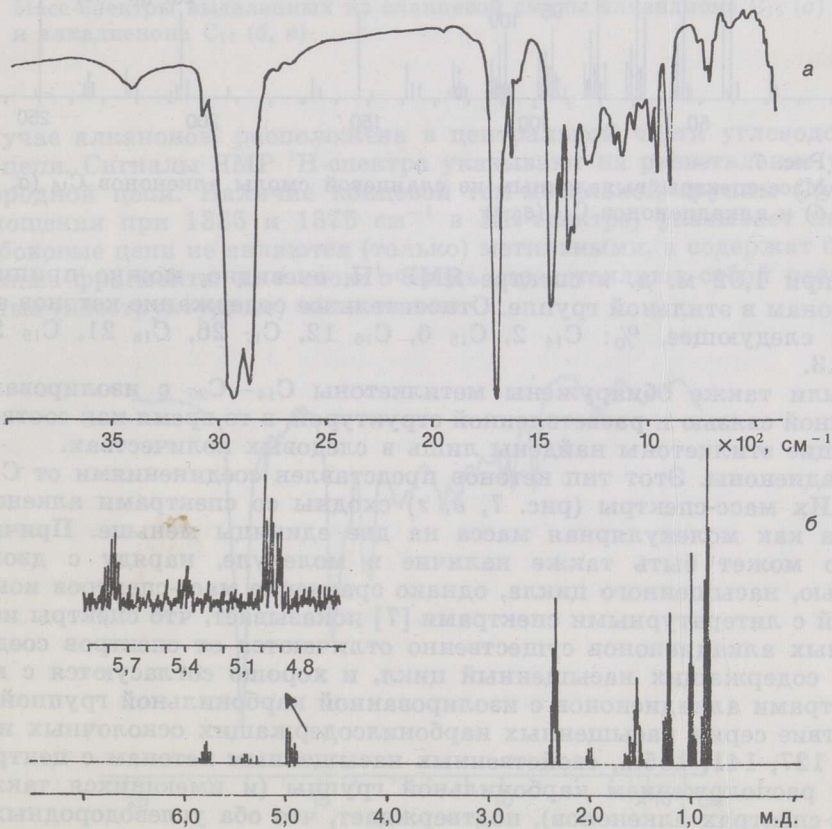


Рис. 6
ИК- (а) и ЯМР ¹H- (б) спектры алкена C₁₅, выделенного из сланцевой смолы

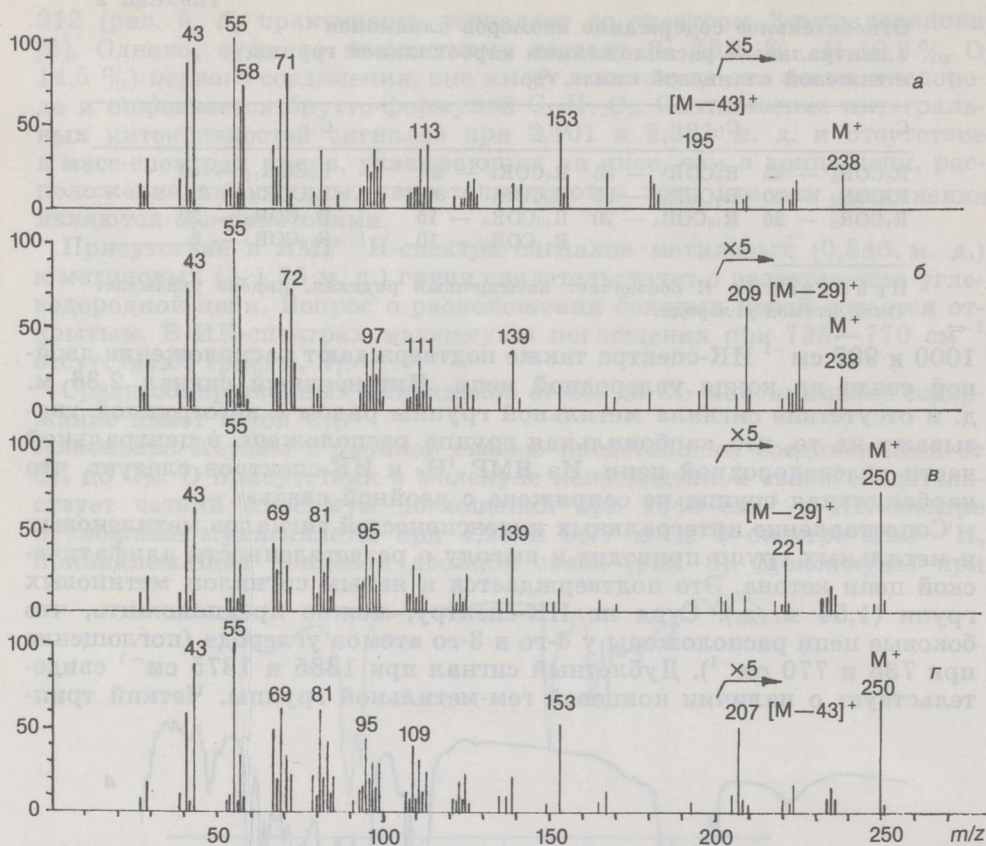


Рис. 7

Масс-спектры выделенных из сланцевой смолы алкенонов C_{16} (а, б) и алкадиенонов C_{17} (в, г)

лет при 1,02 м. д. в спектре ЯМР 1H , очевидно, можно приписать протонам в этильной группе. Относительное содержание кетонов этого типа следующее, %: C_{14} 2, C_{15} 6, C_{16} 12, C_{17} 26, C_{18} 21, C_{19} 20 и C_{20} 13.

Были также обнаружены метилкетоны C_{14} — C_{20} с изолированной двойной связью и разветвленной структурой, в то время как соответствующие этилкетоны найдены лишь в следовых количествах.

Алкадиеноны. Этот тип кетонов представлен соединениями от C_{14} до C_{20} . Их масс-спектры (рис. 7, в, г) сходны со спектрами алкенонов, тогда как молекулярная масса на две единицы меньше. Причиной этого может быть также наличие в молекуле, наряду с двойной связью, насыщенного цикла, однако сравнение масс-спектров ионных серий с литературными спектрами [7] показывает, что спектры исследуемых алкадиенонов существенно отличаются от спектров соединений, содержащих насыщенный цикл, и хорошо согласуются с масс-спектрами алкадиенонов с изолированной карбонильной группой. Отсутствие серии насыщенных карбонилсодержащих осколочных ионов m/z 127, 141, 155..., свойственных насыщенным кетонам с центральным расположением карбонильной группы (и имеющих также в масс-спектрах алкенонов), подтверждает, что оба углеводородных радикала, связанных с карбонильной группой, имеют двойную связь.

ЯМР 1H - и ИК-спектры свидетельствуют о том, что, как и в случае алкенонов, обе двойные связи являются концевыми и не сопряжены с карбонильной группой, которая, судя по ЯМР 1H -спектру, как и

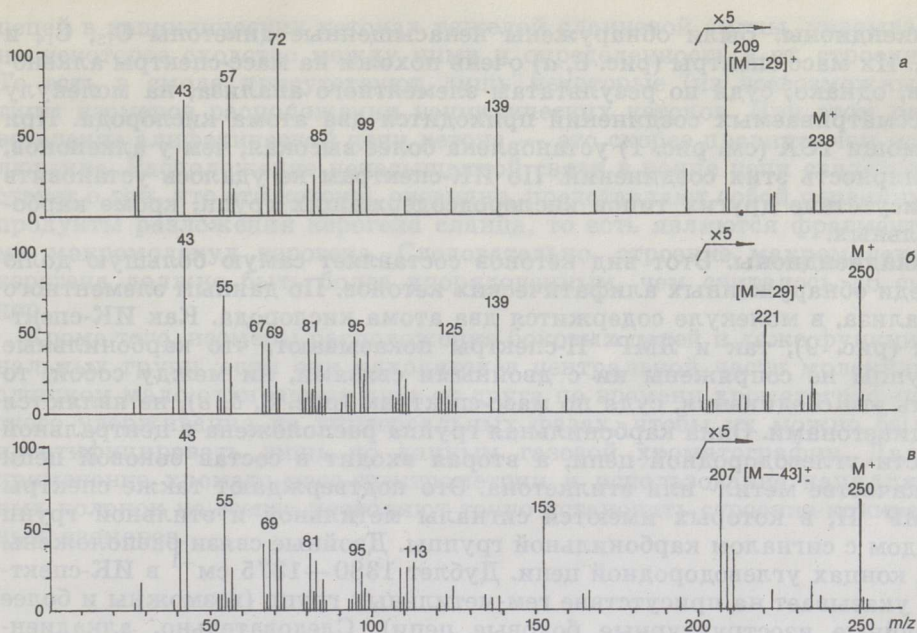


Рис. 8
 Масс-спектры выделенных из сланцевой смолы алкендиона C_{15} (а)
 и алкадиенона C_{17} (б, в)

в случае алканонов, расположена в центральной части углеводородной цепи. Сигналы ЯМР 1H -спектра указывают на разветвление углеводородной цепи. Наличие концевой гем-метильной группы (дублет поглощения при 1385 и 1375 cm^{-1} в ИК-спектре) указывает на то, что боковые цепи не являются (только) метильными, а содержат более крупные фрагменты и, в свою очередь, представляют собой разветвленные (изоструктурные) заместители.

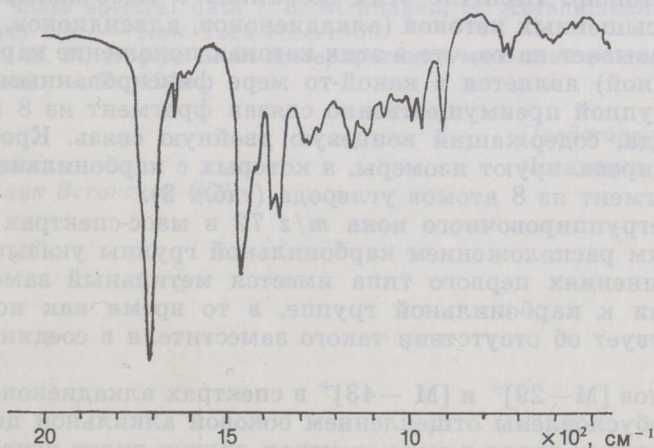


Рис. 9
 ИК-спектр фракции алкадиенонов, выделенных из сланцевой смолы

Алкендионы. Были обнаружены ненасыщенные дикетоны C_{13} , C_{14} и C_{15} . Их масс-спектры (рис. 8, а) очень похожи на масс-спектры алкенонов, однако, судя по результатам элементного анализа, на молекулу рассматриваемых соединений приходится два атома кислорода. При помощи ТСХ (см. рис. 1) установлена более высокая, чем у алкенонов, полярность этих соединений. По ИК-спектрам не удалось установить присутствие других типов кислородсодержащих групп, кроме карбонильных.

Алкадиендионы. Этот вид кетонов составляет самую большую долю среди обнаруженных алифатических кетонов. По данным элементного анализа, в молекуле содержится два атома кислорода. Как ИК-спектры (рис. 9), так и ЯМР 1H -спектры показывают, что карбонильные группы не сопряжены ни с двойными связями, ни между собой, то есть эти соединения, судя по масс-спектрам (рис. 8, б, в), не являются β -дикетонами. Одна карбонильная группа расположена в центральной части углеводородной цепи, а вторая входит в состав боковой цепи в качестве метил- или этилкетона. Это подтверждают также спектры ЯМР 1H , в которых имеются сигналы метильной и этильной групп рядом с сигналом карбонильной группы. Двойные связи расположены на концах углеводородной цепи. Дублет $1380-1375\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре указывает на присутствие гем-метильных групп (возможны и более крупные изоструктурные боковые цепи). Следовательно, алкадиендионы сланцевой смолы характеризуются очень сложной разветвленной структурой и поэтому могут иметь много различных изомеров. Были обнаружены кетоны $C_{13}-C_{19}$.

Заключение

Для всех установленных ненасыщенных кетонов можно выделить два основных типа масс-спектров. Для первого типа характерен ион m/z 139, а также ион, соответствующий $[M-29]^+$, которые в большинстве случаев сопровождаются ионом m/z 72. Для второго типа наиболее характерен ион m/z 153 и ион, соответствующий $[M-43]^+$, которым обычно сопутствует ион m/z 58. Пики ионов m/z 139 и 153 в масс-спектрах алкенонов с центральным положением карбонильной группы (рисунки 7 и 8), вероятно, обусловлены разрывом α -связи у карбонильной группы (аналогично ионам m/z 141 и 155 в спектрах насыщенных кетонов). Наличие этих же пиков в масс-спектрах других типов ненасыщенных кетонов (алкадиенонов, алкендионов, алкадиендионов) указывает на то, что в этих кетонах положение карбонильной группы (одной) является в какой-то мере фиксированным. С карбонильной группой преимущественно связан фрагмент из 8 или 9 атомов углерода, содержащий концевую двойную связь. Кроме того, в алканах преобладают изомеры, в которых с карбонильной группой связан фрагмент из 8 атомов углерода (табл. 2).

Пик перегруппировочного иона m/z 72 в масс-спектрах кетонов с центральным положением карбонильной группы указывает на то, что в соединениях первого типа имеется метильный заместитель в α -положении к карбонильной группе, в то время как ион m/z 58 свидетельствует об отсутствии такого заместителя в соединениях второго типа.

Пики ионов $[M-29]^+$ и $[M-43]^+$ в спектрах алкадиенонов, вероятнее всего, обусловлены отщеплением боковой алкильной цепи. Наличие аналогичных пиков в масс-спектрах других видов ненасыщенных кетонов, причем в определенном сочетании с пиками карбонилсодержащих ионов, приводит к выводу о том, что строение алкильных заместителей тоже в какой-то мере фиксировано.

Все это, равно как и явная упорядоченность расположения боковых

цепей в нециклических кетонах тяжелой сланцевой смолы, указывает на некоторое сходство между ними и определенность в их строении. То есть в смоле присутствуют лишь некоторые (из всевозможных) типы изомеров расположения нециклических кетонов. При этом разветвление алифатической цепи кетона — это скорее правило, чем исключение. Расположение ненасыщенной связи в конце цепи свидетельствует о том, что эти кетоны, очевидно, представляют собой первичные продукты разложения керогена сланца, то есть являются фрагментами макромолекул керогена. Следовательно, строение макромолекул керогена должно быть более упорядоченным, чем считалось до сих пор.

Кроме того, изомеры расположения боковых цепей и даже функциональных групп, если они находятся в центральной части молекулы, слишком мало отличаются друг от друга по времени хроматографического удерживания на универсальных фазах, чтобы их можно было идентифицировать лишь по данным газовой хроматографии. Даже применение хромато-масс-спектрометрии и использование капиллярных колонок не всегда позволяют точно установить строение конкретных изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арро Я. В., Грюнер Э. Г., Марипуу Л. М. Состав тяжелой нейтральной смолы сланца-кукерсита. 1. Характеристика групп, составляющих фракцию 573—653 К // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 3. С. 304—310.
2. Грюнер Э. Г., Арро Я. В., Мюрисепп А.-М. А. Состав тяжелой нейтральной смолы сланца-кукерсита. 2. Масс-спектрометрия групп, составляющих фракцию, выкипающую в пределах 573—653 К // Там же. 1986. Т. 3, № 2. С. 160—168.
3. Арро Я. В., Грюнер Э. Г., Халдна Ю. Л. и др. Состав нейтральной тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 3. Определение ключевых фракций при помощи факторного анализа // Там же. № 4. С. 426—431.
4. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974. С. 122—129.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М., 1977. С. 125—276.
6. Atlas of mass spectral data / E. Strnhagen, S. Abrahamsson and F. W. McLafferty eds. — New York etc., 1969.
7. Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. — Л., 1986.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

9.10.1987

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллинн

COMPOSITION OF HEAVY NEUTRAL OIL
OF KUKERSITE SHALE

4. ACYCLIC KETONES

The mixture of acyclic ketones extracted from neutral oil of kukersite shale having the boiling range 573—653 K was separated by thin-layer and preparative gas chromatography. Narrow fractions of ketones differing in number of carbonyl groups and double bonds in the molecule were obtained. In some cases, individual ketones were separated. Using different spectral techniques the following types of ketones were identified: alkanones C_{14} — C_{20} (methyl ketones and those with the carbonyl group in the middle of the molecule), alkadiones C_{11} — C_{17} (having both the carbonyl groups bound to the second carbon atom from both ends of the hydrocarbon chain), alkenones C_{14} — C_{20} , alkadienones C_{14} — C_{20} , alkenediones C_{13} — C_{15} , alkadienediones C_{13} — C_{19} .

It was established that all types of acyclic ketones have a branched hydrocarbon chain. Side chains longer than methyl are present, some of them being of isostructure. The double bond in unsaturated ketones is in the end (or in both ends) of the hydrocarbon chain. It demonstrates that the ketones of heavy shale oil are fragments of kerogen macromolecules.

Unsaturated ketones constitute the bulk of acyclic ketones of heavy shale oil. Their chromatographic spectra show a certain regularity in structural characteristics. Two kinds of compounds dominate. One of them has the carbonyl group bound to a fragment of 8 carbon atoms having the terminal double bond and methyl substituent in the α -position to the carbonyl group. The other has the carbonyl group bound to a fragment of 9 carbon atoms having the terminal double bond and without substituents in the α -position to the carbonyl group. Among alkanones, 9-alkanones are prevailing. The position and character of the side chain (though not strictly established) also seems not to be incidental.

From this it can be seen that only some isomers of acyclic ketones dominate in heavy shale oil.

The concentrations of each type of ketones and a scheme of separation by thin-layer chromatography are given (Fig. 1). Typical IR, NMR 1H - and mass spectra of the ketones identified are presented (Figs. 3 and 4 — alkanone; Fig. 5 — alkadione; Fig. 6 — alkenone; Fig. 7 — alkenone and alkadienone; Fig. 8 — alkenedione and alkadienedione; Fig. 9 — alkadienedione).

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn