

А. С. ФОМИНА, З. А. ДЕГТЕРЕВА, В. В. ВЫСОЦКАЯ,
В. А. ПАЛУ

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОТ — ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Окислительную деструкцию керогена кукерсита различными окислителями (исключая ароматизирующие), в том числе азотной кислотой, можно представить схематически: кероген $\xrightarrow{\text{окислитель}}$ полифункциональные кислоты (ПФК) \rightarrow насыщенные моно-, ди-, трикарбонатные кислоты и фенилкарбоновые кислоты (менее 1%) \rightarrow щавелевая кислота $+ \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Фактически процесс протекает значительно сложнее, одновременно получают все группы продуктов, только в разных количествах. При этом ПФК являются основными продуцентами всех остальных продуктов [1], так как после полной их деструкции идет заметный распад насыщенных кислот вплоть до деградации их в щавелевую кислоту и минерализации последней до CO_2 и H_2O .

ПФК — наиболее сложные осколки макромолекул керогена. По некоторым свойствам они сходны с гуминовыми кислотами (ГК) ряда торф—каменные угли: растворяются в водных растворах щелочей, выпадают в осадок из слабокислых растворов, имеют большую среднюю молекулярную массу [2, 3] и являются полифункциональными структурами. Однако классы органических соединений, составляющих структурные фрагменты ПФК и ГК, различны.

Традиционный метод исследования сложных веществ — упрощение их состава с целью получения соединений, поддающихся идентификации современными инструментальными методами анализа. Так, был проведен щелочной гидролиз ПФК [4], но полного омыления сложноэфирных групп достигнуто не было. Кроме того, в результате омыления образовались соединения с большей молекулярной массой, чем у исходных ПФК. Попытка превратить ПФК в углеводороды по схеме ПФК \rightarrow эфиры \rightarrow спирты \rightarrow алкилгалогены \rightarrow углеводороды [5] также оказалась неудачной. На всех стадиях этого процесса образовывалось значительное количество высокомолекулярных гетероатомных соединений, структурные элементы которых пробовали установить с помощью пиролиза (300—400 С). * Однако хроматограммы были настолько сложны, что полная идентификация не удалась. Идентифицированы были *n*-углеводороды C_8 — C_{14} (насыщенные и непредельные). Но полученные данные не давали представления о субмолекулярной химической структуре ПФК.

Было проведено исследование ПФК методом ПМР [6, 7]. Установлено, что этим методом можно выявить и рассчитать содержание ароматических протонов [8, 9] в сложных полидисперсных системах, но в ПФК кукерсита они не обнаружены. Таким образом, выяснено, что ПФК кукерсита имеют преимущественно алифатико-алициклический

* Проведен Ю. Т. Риккен под руководством проф. И. Р. Клесмента.

характер, представляя собой полидисперсную смесь многофункциональных соединений, тогда как для ГК главным из пяти признаков является наличие в продуктах окисления бензолкарбоновых кислот [10].

В данной работе представлены результаты изучения ПФК, полученных окислением керогена-90 (концентрата органического вещества кукурерита) на опытной установке Опытного-технического завода Академии наук ЭССР способом, изложенным в [11].

Исходные ПФК разделяли на три фракции: растворимые в воде, диэтиловом эфире, ацетоне. Соотношение полученных фракций 1 : 6 : 2. Водорастворимая часть на 70% состояла из насыщенных кислот. Для дальнейшего анализа брали эфирорастворимую часть ПФК (ЭРЧ ПФК) — как наиболее представительную и не такую сложную, как фракция, растворимая в ацетоне. ЭРЧ ПФК разделяли

Таблица 1

Выход и характеристика исходной ЭРЧ ПФК и продуктов ее эстерификации

Вещество	Выход, % от ПФК	Элементный состав, %				Кислородные функции, мэкв/г		
		С	Н	N	О (по разности)	—COOH	—OCO	—OH
Исходная ЭРЧ ПФК	47,0	60,1	7,4	4,0	28,50	4,87	4,13	0,70
Суммарные бутиловые эфиры (БЭ)	56,5	62,2	8,69	2,73	26,38	0,94	5,04	—
Гексанорастворимая часть БЭ ПФК	23,2	66,8	9,86	2,19	21,15	0,55	5,59	1,69
Фракция, извлекаемая 20%-ным раствором эфира в гексане	3,7	66,9	8,83	2,96	21,31	1,21	5,33	2,53
Фракция, извлекаемая 50%-ным раствором эфира в гексане	9,7	65,2	8,42	3,43	22,93	1,14	4,94	2,70
Остаток, растворенный в этиловом эфире	19,9	63,9	7,75	3,82	24,73	0,09	5,67	—

Таблица 2

Разделение ГРЧ БЭ на силикагеле КСК*

Элюент: эфир в гексане		Выход фракции, % от загрузки	n_D^{25}	Цвет и консистенция
Объемная доля, %	Объем, мл			
5	100	4,4	1,4325	Желтая маслянистая жидкость
5	100	10,7	1,4430	То же
5	100	9,2	1,4480	»
15	100	17,7	1,4568	Оранжево-желтая маслянистая жидкость
15	100	11,6	1,4620	То же
15	100	28,8	1,4715	»
100	100	3,3	1,4710	Вишнево-красная желеобразная масса
100	100	1,8	1,4663	То же
100	100	9,5	1,4663	»
Метанол	270	3,7	Не опр.	Красно-коричневая твердая масса

* Диаметр колонки 25 мм, высота слоя сорбента 52 см, вес 140 г, соотношение сорбента и пробы 22 : 1.

Общая характеристика фракций ГРЧ БЭ, выделенных на силикагеле КСК

Фракция	Элюент: эфир в гексане, объемная доля, %	Средняя молеку- лярная масса	Элементный состав, %			Атом- ное от- ношение Н/С	Кислородсодержащие функции, экв/моль		Кислород в функциях с учетом кис- лорода в форме нит- рогруппы, % от общего
			С	Н	N		О (по раз- ности)	карбок- сильная группа	
1	5-6,5	278	69,8	11,4	0,8	18,0	Нет	1,28	92,7
2	5-6,5	315	66,4	11,0	0,8	21,8	»	1,87	98,9
3	5-6,5	379	65,5	10,5	1,4	22,6	0,02	2,21	97,5
4	5-6,5	428	67,1	10,1	2,6	20,2	0,03	2,74	134,2
5	5-6,5	404	62,9	10,0	3,9	23,2	0,03	2,28	117,1
6	15	406	60,9	9,3	3,1	26,7	0,08	2,35	98,0
7	15	424	67,0	9,5	2,8	20,7	0,23	2,40	126,7
8	15	400	62,6	9,5	2,8	25,1	0,18	2,33	105,8
9	15	580	67,4	9,1	2,7	20,8	0,21	3,45	127,1
10	100 (эфир)	451	63,5	9,8	1,4	25,3	0,73	2,22	95,3

* Азот условно принят за нитрогруппу.

методом колоночной адсорбционной хроматографии на ряд фракций, которые затем исследовали газохроматографически на аппаратах «Вилле-Гиде» и «Хром-2» в условиях программирования температуры (50—230°C) на колонках различной полярности (хромосорб W+10% PEG, хромосорб W+4% ApL+1% PEG). ИК-спектры сняты на аппарате UR-10* в виде пленок. Для повышения хроматографируемости ЭРЧ ПФК переводили в бутиловые эфиры (эстерификацию бутанолом осуществляли при 118°C, обычном давлении и с большим выходом). Бутиловые эфиры ЭРЧ ПФК разделяли в специальных колонках (диаметр колонки 20—25 мм, длина 84 см, высота слоя адсорбента 52 см) на силикагеле КСК фракции 75—125 меш, подготовленного по [12], рядом растворителей: гексан, 20%-ный и 50%-ный растворы диэтилового эфира в гексане, диэтиловый эфир.

Наиболее высокий выход (табл. 1) имеет гексановая фракция бутиловых эфиров (БЭ) ЭРЧ ПФК (23,2% от исходных ПФК, или 41% от БЭ ЭРЧ ПФК). Поэтому в дальнейшем исследовалась гексанорастворимая часть (ГРЧ БЭ). Кроме того, все фракции в большей или меньшей мере содержат группу, определяемую как карбоксильная, т. е. эстерификация проходит не полностью. Результаты разделения ГРЧ БЭ сведены в табл. 2.

Фракции из двух параллельных опытов с близкими коэффициентами рефракции объединяли для дальнейших физико-химических исследований (табл. 3). Установлено, что и коэффициент рефракции, и средняя молекулярная масса объединенных фракций не увеличиваются с возрастанием полярности растворителя, хотя значения атомного отношения Н/С всех фракций (кроме 9-й) высоки при весьма значительном содержании гетероатомов (18,8—29,8%). Во всех фракциях, за исключением 1 и 2-й, на один моль приходится более чем две сложноэфирные группы, а в максимальной по массе 9-й фракции даже 3,5. Однако отмечено появление свободной карбоксильной группы, содержание которой во фракциях нарастает и в 10-й почти достигает единицы на один моль.

Для подтверждения и дополнения данных химического анализа были сняты ИК-спектры фракций колоночного разделения ГРЧ БЭ**. (ИК-спектры 6—9-й фракций см. на рисунке). Высокий процент поглощения наблюдается в области 1000—1300 см⁻¹, что характерно для простых и сложных эфиров, спиртов и кислот [13]. Слабое поглощение в области 950—835 см⁻¹ указывает на небольшое количество свободных карбоксильных групп (что подтверждено химическим анализом, см. табл. 3). Сильное поглощение в области 1475—1410 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями метиленовой группы в α -положении от карбоксильной группы в насыщенных жирных кислотах и их сложных эфирах. При этом, как указывается в [13], если полоса поглощения в области 1410 см⁻¹ сильнее, чем при 1475 см⁻¹, то в углеродной цепи меньше 14 атомов углерода. В ПФК сильнее поглощение при 1475 см⁻¹, т. е. в ГРЧ БЭ присутствуют углеродные цепи длиной в 14 атомов углерода и более.

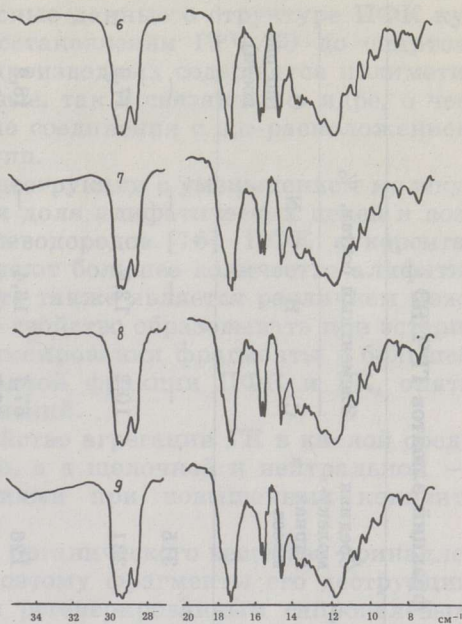
Азотсодержащие группы проявляются в областях 790—770 (нитритная), 920—830 (нитро-) и 1570—1550 см⁻¹ (нитрозо-). Полоса поглощения в области 1750—1730 см⁻¹ относится к валентным колебаниям —C=O группы в *n*-сложных эфирах, лактонах и карбоновых кислотах, при 2960—2860 см⁻¹ — к валентным колебаниям связи C—H в метильных и метиленовых группах; поглощение при

* Анализ проведен Л. А. Лахе.

** Спектры сняты Л. А. Лахе.

3460—3250 cm^{-1} обусловлено межмолекулярными водородными связями типа полимерных $\text{R}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}=\text{}$ или $\text{R}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$.

Итак, данные ИК-спектроскопии подтвердили результаты функционального анализа и позволили заключить, что в химической структуре ГРЧ БЭ имеются насыщенные полиметиловые цепи с числом углеродных атомов 14 и более, разветвленные цепочки, циклические структуры.



ИК-спектры фракций 6—9
колоночного разделения ГРЧ БЭ

Далее, при помощи препаративной колоночной хроматографии (условия см. в табл. 2) были накоплены фракции, полученные при разделении ГРЧ БЭ 5%-ным и 15%-ным растворами эфира в гексане и 100%-ным эфиром. Выход 1-й фракции составил 31,6% от ГРЧ БЭ (n_D^{25} 1,4444, атомное отношение Н/С 1,9, свободных карбоксильных и —ОН-групп не обнаружено, содержание гетероатомов 20,4%, средняя молекулярная масса 315, средняя эмпирическая формула $\text{C}_{18,0}\text{H}_{34,0}\text{O}_{3,1}\text{N}_{0,34}$). Эта фракция перегонялась в вакууме без разложения. Газожидкостной хроматографией идентифицированы жирные кислоты с длиной цепи до C_{17} и дикарбоновые кислоты — до C_{15} включительно.* ИК-спектры фракций вакуумной перегонки и исходной фракции (5%-ный элюат ГРЧ БЭ) оказались аналогичными.

Для подтверждения наличия во 2 и 3-й фракциях разделения ГРЧ БЭ длинных метиленовых цепей проведено восстановление всех трех фракций в спирты по [14]. Эти фракции четко различаются как по коэффициенту рефракции, так и по средней молекулярной массе (табл. 4). При восстановлении бутиловых эфиров в спирты в значительных количествах образуются продукты, не растворимые в эфире. По этому свойству ПФК сопоставимы с ГК. Так, авторы [15] при восстановлении ГК бурого угля Канско-Ачинского месторождения установили, что полного элиминирования карбоксилатов ГК не происхо-

*Анализ проведен С. Я. Салусте.

Выход и общая характеристика продуктов восстановления фракций элюатов ГРЧ БЭ

Исходный продукт	Выход, % от ис- ходного продукта	n_D^{25}	Средняя молеку- лярная масса	Элементный состав, %				—ОН, мэкв/г	—COOH, мэкв/г
				С	Н	N	O (по раз- ности)		
5%-ный элюат	—	1,4450	315	—	—	—	—	—	
Эфиррастворимая часть продукта восстановления	66,5		231	10,2	12,8	—	17,0	6,6	
Вакуумные дистилляты эфиррастворимой части (1380 Па):									
До 90°	28,5		126	67,7	13,4	—	18,9	—	
125—142°	17,9		184	69,7	12,3	—	8,0	—	
Остаток дистилляции	18,4		226	71,6	11,9	—	16,5	—	
Не растворимая в эфире часть продукта восстановления	20,2		472	37,6	7,6	2,5	52,3	3,9	
15%-ный элюат	—	1,4625		—	—	—	—	—	
Эфиррастворимая часть продукта восстановления	40,5		223	69,9	12,0	0,8	17,3	8,9	
Не растворимые в эфире продукты восстановления	45,8		502	47,2	9,0	3,1	40,7	5,6	
Эфирный элюат (нейтральный)	—	1,4797		—	—	—	—	—	
Эфиррастворимая часть продуктов восстановления	25,3		231	66,5	11,1	1,1	21,3	8,0	
Не растворимые в эфире продукты восстановления	63,8			46,6	8,7	2,2	42,5	4,9	

дит даже при двукратном восстановлении. На хроматограммах эфирорастворимых продуктов восстановления ГРЧ БЭ идентифицирован ряд жирных спиртов нормального строения (C_4-C_{19} — 1-я фракция дистиллята 5%-ного элюата, $C_{17}-C_{21}$ — 2-я), а также диолы C_7-C_{11} с α, ω -расположением ОН-групп. Во фракциях 15% и 100%-ного элюата идентифицированы *n*-спирты $C_{19}-C_{23}$; большую часть пиков идентифицировать не удалось. ИК-спектроскопия этих фракций дает основание полагать, что они содержат высшие диолы (области 1030, 3000—3400 cm^{-1}).

Таким образом, наиболее интересные данные о структуре ПФК кукурсита удалось получить при восстановлении ГРЧ БЭ до спиртов, а именно: в мицеллах ПФК и их производных содержатся полиметиленовые цепи C_4-C_{23} — как боковые, так и связанные в ядре, о чем свидетельствуют бифункциональные соединения с α, ω -расположением вислородных функциональных групп.

В отличие от ГК, в которых при деструкции с уменьшением молекулярной массы продуктов снижается доля алифатических цепей и возрастает выход ароматических углеводородов [16], ПФК кукурсита, наоборот, при упрощении состава дают большее количество алифатических насыщенных фрагментов, что также является различием между структурами ГК и ПФК. Однако свойство образовывать при эстерификации карбоксиллов или их элиминировании фрагменты с большей молекулярной массой, чем у исходной фракции ПФК и ГК, опять же сближает эти два класса соединений.

По имеющимся данным [17], свойство агрегации ГК в кислой среде обуславливается водородной связью, а в щелочной и нейтральной — межмолекулярными взаимодействиями при повышенных концентрациях.

Кукурсит по химической природе органического вещества принадлежит к собственно сапропелитам, поэтому фрагменты его деструкции можно отнести к так называемым регенерированным сапропелевым кислотам. Указанные выше различия между структурными фрагментами ПФК и ГК не позволяют согласиться с автором [18], утверждающим, что ГК сапропелей обладают такими же характеристиками, как и ГК других каустобиолитов (например, торфяных), относя первые к новообразованным — «менее зрелым». Понятие «характеристика» может означать многое, в том числе химическую природу углеводородного скелета этих весьма сложных органических веществ. Однако данные наших и некоторых других исследований показывают, что ряд общих свойств ГК и ПФК не определяется углеводородной структурой. Эти свойства ГК и ПФК обуславливаются, по-видимому, тем, что на субмолекулярном уровне они имеют аналогичное мицеллярное строение и однотипные расположение и связи функциональных групп как во внутренних, так и в краевых частях мицелл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского сланца-кукурсита и его химические сырьевые качества. — Таллин, 1965.
2. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. — М., 1972.
3. Дегтерева З., Высоцкая В., Фомина А. Исследование полифункциональных кислот методом гельфильтрации. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, с. 91—94.

4. Пунга В., Фомина А., Дегтерева З., Палу В. О продуктах гидролиза отдельных фракций полифункциональных кислот — промежуточных продуктов азотнокислотного расщепления керогена сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1973, 22, № 3, с. 230—239.
5. Пунга В., Фомина А., Дегтерева З., Палу В. Получение производных полифункциональных кислот и их физико-химическая характеристика. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1973, 22, № 4, с. 288—296.
6. Veski R., Fomina A. Plant Activators from the Organic Matter of Ancient Fossils. — 11th Intern. Simp. on Chemistry of Natural Products: Symp. papers, Sofia, 1978, v. 1, p. 231—234.
7. Вески Р., Коэль М. Спектроскопия ПМР в исследованиях продуктов окислительной деструкции сапропелитов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, с. 284—286.
8. Бондарь Е., Вески Р., Филимонова Н., Фомина А. Об ароматических структурах керогена диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 3, с. 176—178.
9. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, с. 32—39.
10. Орлов Д. С., Алмосова Я. М., Глебова Г. И. Развитие исследований в области химии гумусовых кислот. — В кн.: Теория действия физиологически активных веществ, т. 8. Днепропетровск, 1983, с. 3—11.
11. Вески Р., Фомина А., Поом А. и др. Промышленный способ окисления керогена сланца комплексным окислителем. — Химия тв. топлива, 1970, № 5, с. 90—91.
12. Laddy F., Bazford B., Riemenschneider R. Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters. — J. Amer. Oil Chemists Soc., 1960, 37, p. 447—451.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М., 1963.
14. Robinson W. E., Lawlez D. L. Constitution of hydrocarbon-like materials derived from kerogen oxidation products. — Fuel, 1961, 15, N 5, p. 375—389.
15. Кулеш Н. И., Красовская Н. П., Глебко Л. И., Максимов О. Б. Восстановление гуминовых кислот дибораном и алюминийгидридом лития. — В кн.: Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток, 1972, с. 121—135.
16. Бамбалов Н. И., Лукошко Е. С., Спычник Т. П., Хоружик А. В. Особенности молекулярной структуры гуминовых кислот торфов различного ботанического состава. — В кн.: Теория действия физиологически активных веществ, т. 8, с. 20—23.
17. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М., 1974.
18. Пунтус Ф. А. Химическая природа гумусовых веществ сапропелей. — В кн.: Теория действия физиологически активных веществ, т. 8, с. 151—155.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

6. 11. 1984

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

**CHEMICAL STRUCTURE OF POLYFUNCTIONAL ACIDS
OXIDATIVE DESTRUCTION INTERMEDIATES
OF KUKERSITE KEROGEN**

The article presents the results of investigation of oxidative destruction intermediates of kukersite kerogen macromolecules, polyfunctional acids (PFAs) in the form of butyl esters. A more detailed study of the hexane-soluble ester fraction was also carried out. The products of the ester reduction with lithium aluminium hydride to alcohols appeared to be the best for identification. By gas-liquid chromatography fatty alcohols C_4-C_{23} and saturated α,ω -diols C_7-C_{11} were analyzed.

The experiments reveal that with simplification of their composition (except oxidation) PFAs and derivatives thereof form in addition to lower molecular weight products more complex ones over starting compounds. Besides, neither esterification nor reduction provides for complete elimination of carboxyl and ester groups, respectively. IR-spectroscopy reveals no CH-aromatic groups in all the products but only intra- and intermolecular hydrogen bonds. Experimental data show them to have an aliphatic-alicyclic structure.

The PFAs of kukersite and humin acids of the humolitic series, although of different chemical nature, have a number of similar properties (are insoluble in acid media, soluble in aqueous alkaline solutions, are physiologically active, stimulate the plant growth, etc.). It is suggested that similar properties of these substances result not from the identity of their chemical nature but from the spatial structure of their micelles and distribution of the reactive functional groups.

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