

А. Н. ЕГОРЬКОВ, И. МИТЕРА

**СОСТАВ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ КИСЛОТ
ОЗОНИРОВАНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА**

Согласно современным воззрениям, кукерсит представляет собой один из наиболее удобных объектов для определения состава и путей превращения исходного материнского вещества, так как в процессе своего образования он не претерпел глубоких изменений [1]. Обладая рядом уникальных для сапропелитов свойств (низкое содержание азота и изопреноидных структур, легкость флотационного обогащения, образование значительных количеств алкилрезорцинов и других кислородных соединений при температурном воздействии), кукерсит отличается от других сланцев и составом водонерастворимых кислот озонирования керогена [2]. В то время как водонерастворимые кислоты озонирования керогена большинства сланцев представлены главным образом рядами *n*-монокарбоновых (*n*-МКК) и *n*-дикарбоновых (*n*-ДКК) кислот, в составе водонерастворимых кислот кукерсита содержится значительное количество соединений с достаточно высокой молекулярной массой [2, 3], часть которых была определена как алифатические дикарбоновые кислоты разветвленного строения [3].

С точки зрения структуры керогена, определение состава хроматографируемых продуктов деструкции с наибольшей молекулярной массой представляет собой задачу не только наиболее важную — поскольку вещества с большой молекулярной массой наиболее информативны, но и наиболее трудную — так как ее решение связано с разделением сложных смесей и установлением строения больших молекул. Действительно, как показывают приведенные ниже результаты, водонерастворимые кислоты озонирования керогена кукерсита чрезвычайно информативны в плане определения природы и путей превращения материнского вещества керогена, и только сложностью идентификации можно объяснить неудовлетворительность предпринятых ранее попыток их анализа [3, 4], не вскрывших взаимосвязи состава этих продуктов с материнским веществом керогена.

Сложность задачи и здесь не позволила в полном объеме установить состав примесей к метиловым эфирам водонерастворимых *n*-МКК и *n*-ДКК, однако даже идентификация только основной части примесных компонентов дает возможность ясно увидеть природу биологических предшественников керогена кукерсита и начальные пути их превращения.*

Состав водонерастворимых кислот озонирования керогена кукерсита в настоящей работе исследован хромато-масс-спектрометрией — мето-

* Рамки одной статьи не позволяют детально рассмотреть путь от материнского вещества к продуктам озонирования, обсуждению которого планируется посвятить отдельную работу, однако биологические предшественники идентифицированных кислот, как это будет показано ниже, совершенно очевидны.

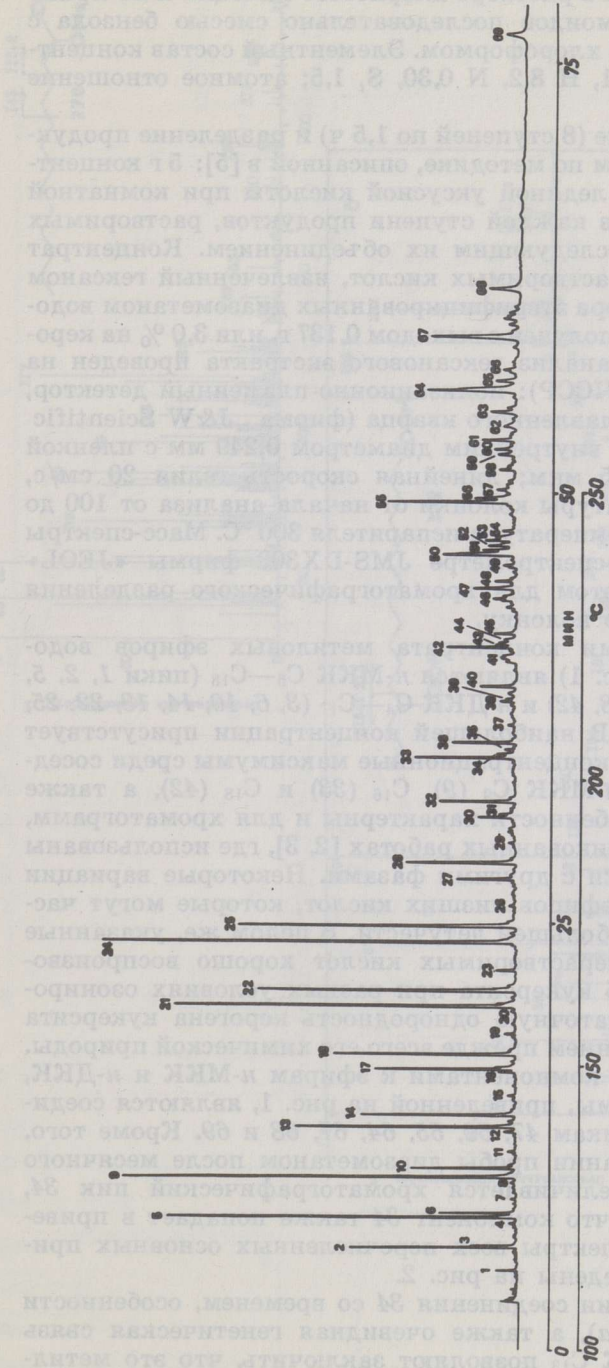


Рис. 1
Хромотаграма концентрага метиловых эфиров водонераствори-
мых кислот

дом, который предоставляет уникальные возможности изучения сложных смесей природного происхождения.

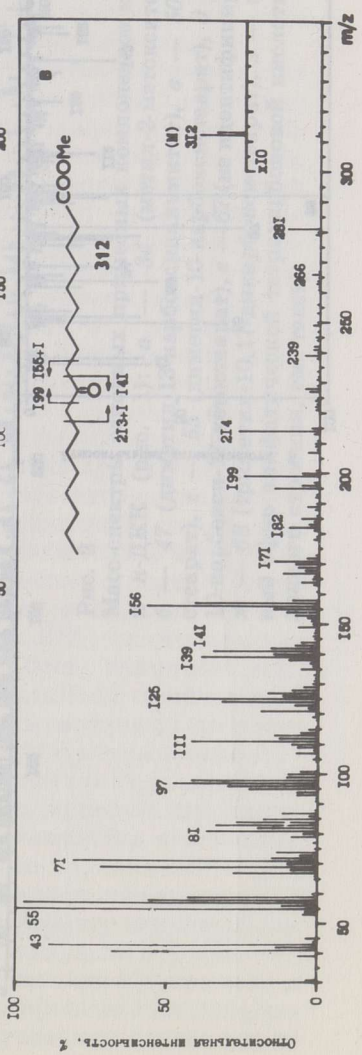
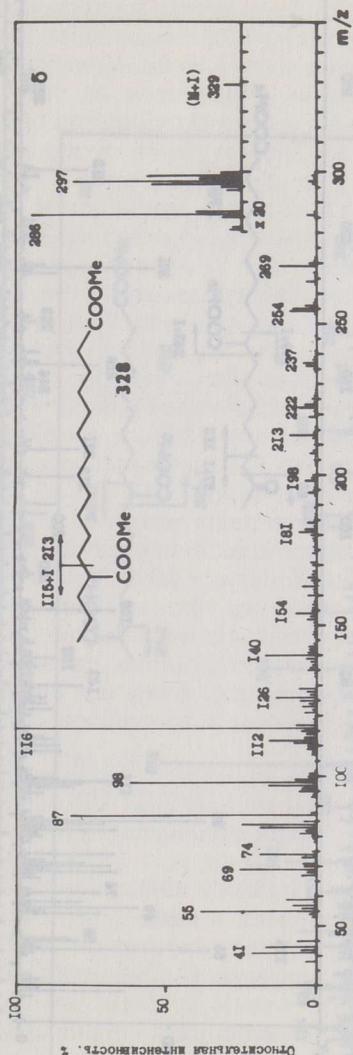
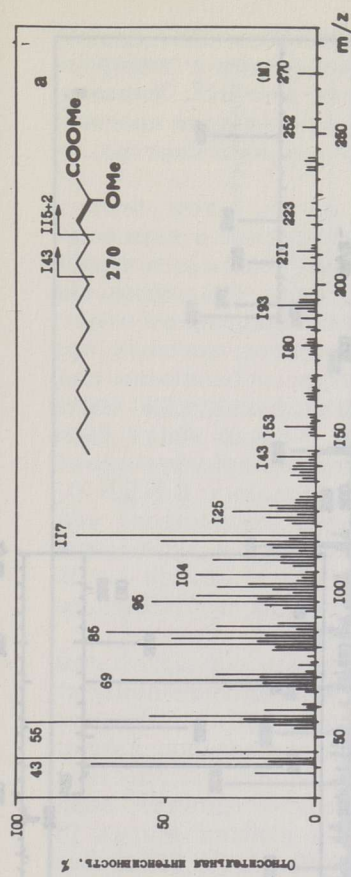
Для озонирования использовали концентрат, полученный из сланца III класса Гдовского месторождения обработкой 5 %-ной соляной кислотой, центрифугированием в растворе хлористого кальция и исчерпывающей экстракцией битумоидов последовательно смесью бензола с ацетоном (1 : 1 по объему) и хлороформом. Элементный состав концентрата, % на *d*: А 7,2, С 70,1, Н 8,2, N 0,30, S_i 1,5; атомное отношение Н/С 1,39.

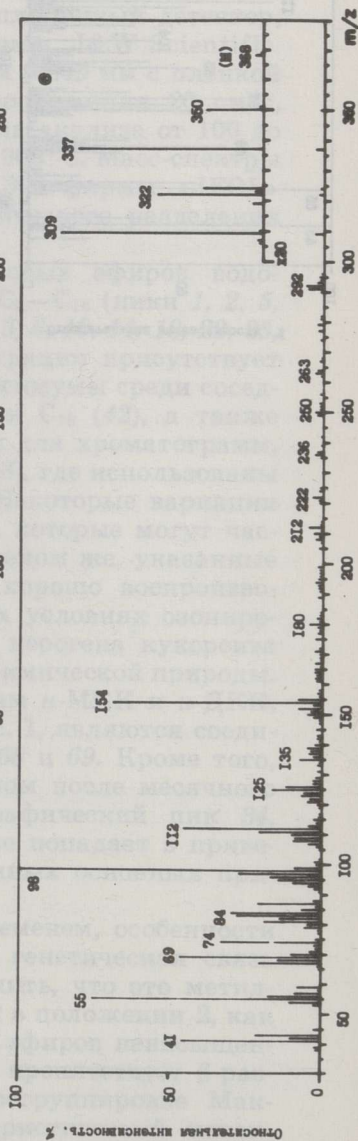
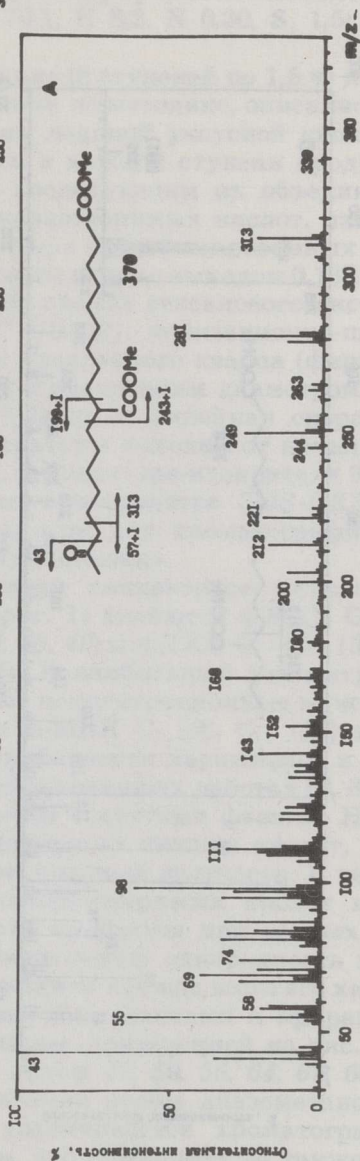
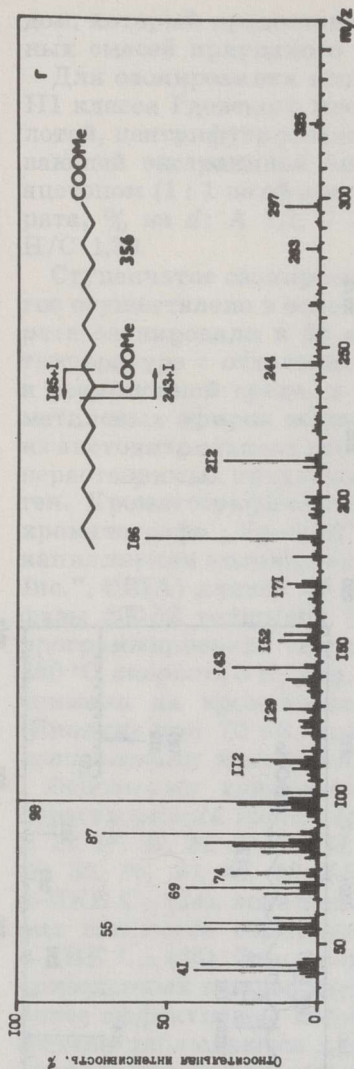
Ступенчатое озонирование (8 ступеней по 1,5 ч) и разделение продуктов осуществлено в основном по методике, описанной в [5]: 5 г концентрата озонировали в 50 мл ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре с отделением в каждой ступени продуктов, растворимых в реакционной среде, и последующим их объединением. Концентрат метиловых эфиров водонерастворимых кислот, извлеченный гексаном из ацетонитрильного раствора этерифицированных диазометаном водонерастворимых продуктов, получен с выходом 0,137 г, или 3,0 % на кероген. Хроматографический анализ гексанового экстракта проведен на хроматографе „Хром-42” (ЧССР): ионизационно-пламенный детектор, капиллярная колонка из плавленного кварца (фирма „J&W Scientific Inc.”, США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,249 мм с пленкой фазы SE-52 толщиной 0,25 мкм; линейная скорость гелия 20 см/с, программирование температуры колонки от начала анализа от 100 до 250 °С, скорость 3 К/мин, температура испарителя 300 °С. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре JMS-DX303 фирмы «JEOL» (Япония) при 70 эВ, при этом для хроматографического разделения использовали аналогичную колонку.

Основными компонентами концентрата метиловых эфиров водонерастворимых кислот (рис. 1) являются *n*-МКК С₆—С₁₈ (пики 1, 2, 5, 9, 13, 17, 21, 24, 27, 30, 33, 38, 42) и *n*-ДКК С₄—С₁₇ (3, 6, 10, 14, 18, 22, 25, 28, 32, 36, 40, 45, 48, 54). В наибольшей концентрации присутствует *n*-МКК С₁₃ (24), локальные концентрационные максимумы среди соседних гомологов образуют *n*-МКК С₉ (9), С₁₆ (33) и С₁₈ (42), а также *n*-ДКК С₁₀ (25). Эти же особенности характерны и для хроматограмм, приведенных в ранее опубликованных работах [2, 3], где использованы менее эффективные колонки с другими фазами. Некоторые вариации состава наблюдаются для эфиров низших кислот, которые могут частично теряться вследствие большей летучести. В целом же, указанные особенности состава водонерастворимых кислот хорошо воспроизводятся для различных проб кукурсита при разных условиях озонирования, что, учитывая достаточную однородность керогена кукурсита [6], следует считать отражением прежде всего его химической природы.

Основными примесными компонентами к эфирам *n*-МКК и *n*-ДКК, как видно из хроматограммы, приведенной на рис. 1, являются соединения, соответствующие пикам 47, 50, 55, 64, 67, 68 и 69. Кроме того, при повторном метилировании пробы диазометаном после месячного хранения значительно увеличивается хроматографический пик 34, причем до такой степени, что компонент 34 также попадает в приведенный выше ряд. Масс-спектры всех перечисленных основных примесных компонентов приведены на рис. 2.

Возрастание концентрации соединения 34 со временем, особенности его масс-спектра (рис. 2, а), а также очевидная генетическая связь этого компонента с *n*-МКК С₁₃ позволяют заключить, что это метил-2-метокситетрадецен-2-оат. Наличие двойной связи в положении 2, как видно на других описанных примерах метиловых эфиров ненасыщенных кислот с заместителем в α-положении [7], не препятствует β-разрыву по отношению к метоксикарбонилу и перегруппировке Мак-Лафферти, в результате чего возникает характеристический интен-





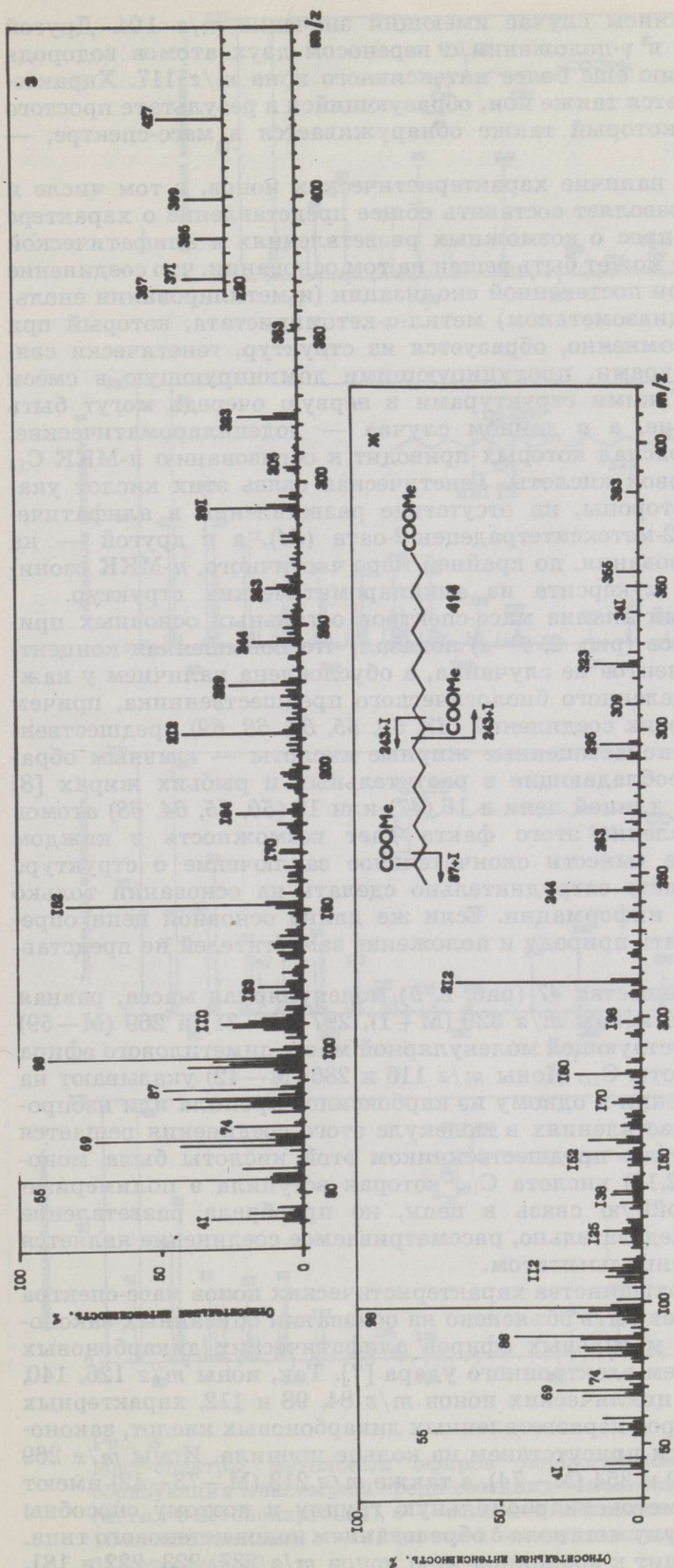


Рис. 2
 Масс-спектры основных примесных компонентов к эфирам *n*-МГК и *n*-ДКК (рис. 1): а — 34 (метил-2-метокситетрадецен-2-оат), б — 47 (диметил-13-карбоксихальмитат), в — 50 (метил-10-кетостеарат), г — 55 (диметил-10-карбоксистеарат), д — 64 (диметил-10-карбокси-17-кетостеарат), е — 67 (не идентифицирован, см. текст), ж — 68 (триметил-10,17-дикарбоксистеарат), з — 69 (тетраметил-ый эфир алифатической тетракарбоновой кислоты C_{30} неустановленного строения, см. текст)

сивный ион, в данном случае имеющий значение m/z 104. Другой типичный разрыв в γ -положении с переносом двух атомов водорода ведет к образованию еще более интенсивного иона m/z 117. Характеристическим является также ион, образующийся в результате простого разрыва ε -связи, который также обнаруживается в масс-спектре, — ион m/z 143.

Таким образом, наличие характеристических ионов, в том числе и молекулярного, позволяет составить общее представление о характере соединения 34. Вопрос о возможных разветвлениях в алифатической цепи его молекулы может быть решен на том основании, что соединение 34 образовалось при постепенной енолизации (и метилировании енольного гидроксила диазометаном) метил- α -кетомиристата, который при озонировании, несомненно, образуется из структур, генетически связанных со структурами, продуцирующими доминирующую в смеси *n*-МКК C_{13} (24). Такими структурами в первую очередь могут быть алкилароматические, а в данном случае — додецилароматические, озонолитический распад которых приводит к образованию *n*-МКК C_{13} и α -кетомиристиновой кислоты. Генетическая связь этих кислот указывает, с одной стороны, на отсутствие разветвлений в алифатической цепи метил-2-метокситетрадецен-2-оата (34), а с другой — на возможность образования, по крайней мере частичного, *n*-МКК озонирования керогена кукурсита из алкилароматических структур.

Сопоставительный анализ масс-спектров остальных основных примесных компонентов (рис. 2, б—з) показал, что повышенная концентрация этих компонентов не случайна, а обусловлена наличием у каждого из них определенного биологического предшественника, причем для большинства этих соединений (47, 50, 55, 64, 68, 69) предшественниками являются ненасыщенные жирные кислоты — главным образом постоянно преобладающие в растительных и рыбьих жирах [8] жирные кислоты с длиной цепи в 16 (47) или 18 (50, 55, 64, 68) атомов углерода. Установление этого факта дает возможность в каждом конкретном случае вынести окончательное заключение о структуре соединения, что часто затруднительно сделать на основании только масс-спектральной информации. Если же длина основной цепи определена, то установить природу и положение заместителей не представляет сложности.

В масс-спектре вещества 47 (рис. 2, б) молекулярная масса, равная 328, установлена по ионам m/z 329 ($M+1$), 297 ($M-31$) и 269 ($M-59$) и оказалась соответствующей молекулярной массе диметилового эфира дикарбоновой кислоты C_{17} . Ионы m/z 116 и 286 ($M-42$) указывают на наличие в α -положении к одному из карбоксилатов пропила или изопропила. Вопрос о разветвлениях в молекуле этого соединения решается на том основании, что предшественником этой кислоты была мононенасыщенная ($\Delta_{12,13}$) кислота C_{16} , которая вступила в полимеризацию, потеряла двойную связь в цепи, но приобрела разветвление в положении 13. Следовательно, рассматриваемое соединение является диметил-13-карбоксипальмитатом.

Возникновение большинства характеристических ионов масс-спектра компонента 47 может быть объяснено на основании описанных закономерностей распада метиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот под действием электронного удара [7]. Так, ионы m/z 126, 140, 154 — это аналоги циклических ионов m/z 84, 98 и 112, характерных для метиловых эфиров неразветвленных дикарбоновых кислот, закономерно отличающиеся присутствием на кольце пропила. Ионы m/z 269 ($M-59$), 255 ($M-73$) и 254 ($M-74$), а также m/z 213 ($M-73-42$) имеют в своей структуре метоксикарбонильную группу и поэтому способны выбрасывать молекулу метанола с образованием ионов кетенового типа. Этот процесс приводит к возникновению ионов m/z 237, 223, 222 и 181.

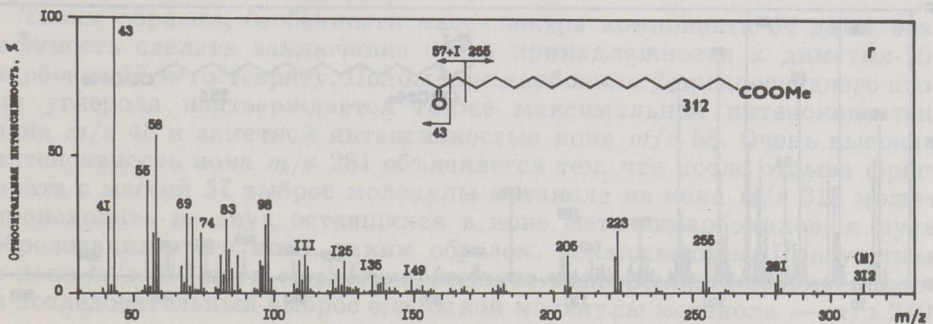
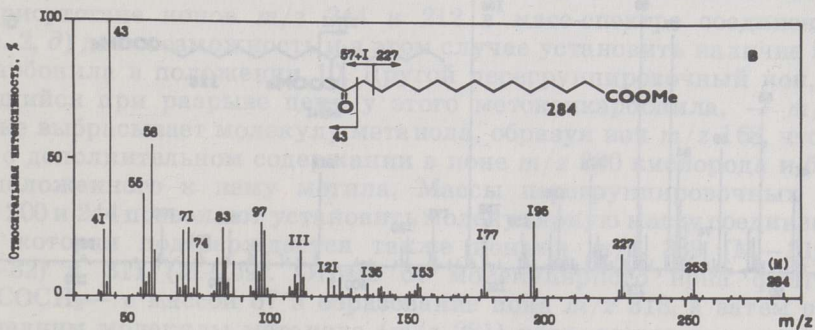
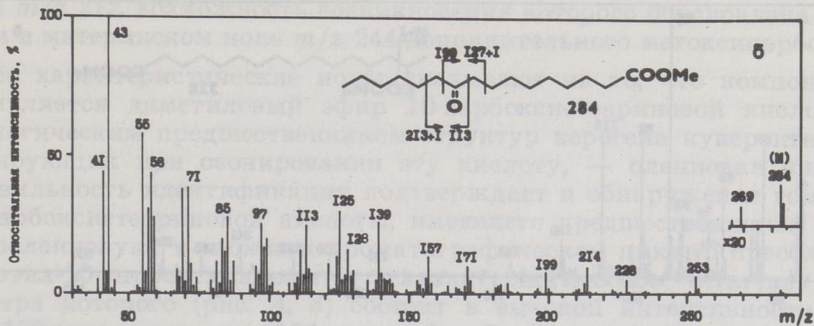
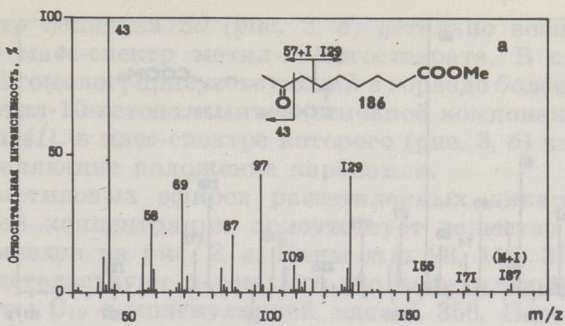


Рис. 3
 Масс-спектры метиловых эфиров монокарбоновых кетокислот, образующих максимумы среди соседних гомологов (рис. 1): *a* — 16 (метил-8-кетопеларгонат), *б* — основной компонент пика 41 (метил-10-кетопальмитат), *в* — 43 (метил-15-кетопальмитат), *г* — 52 (метил-17-кетостеарат)

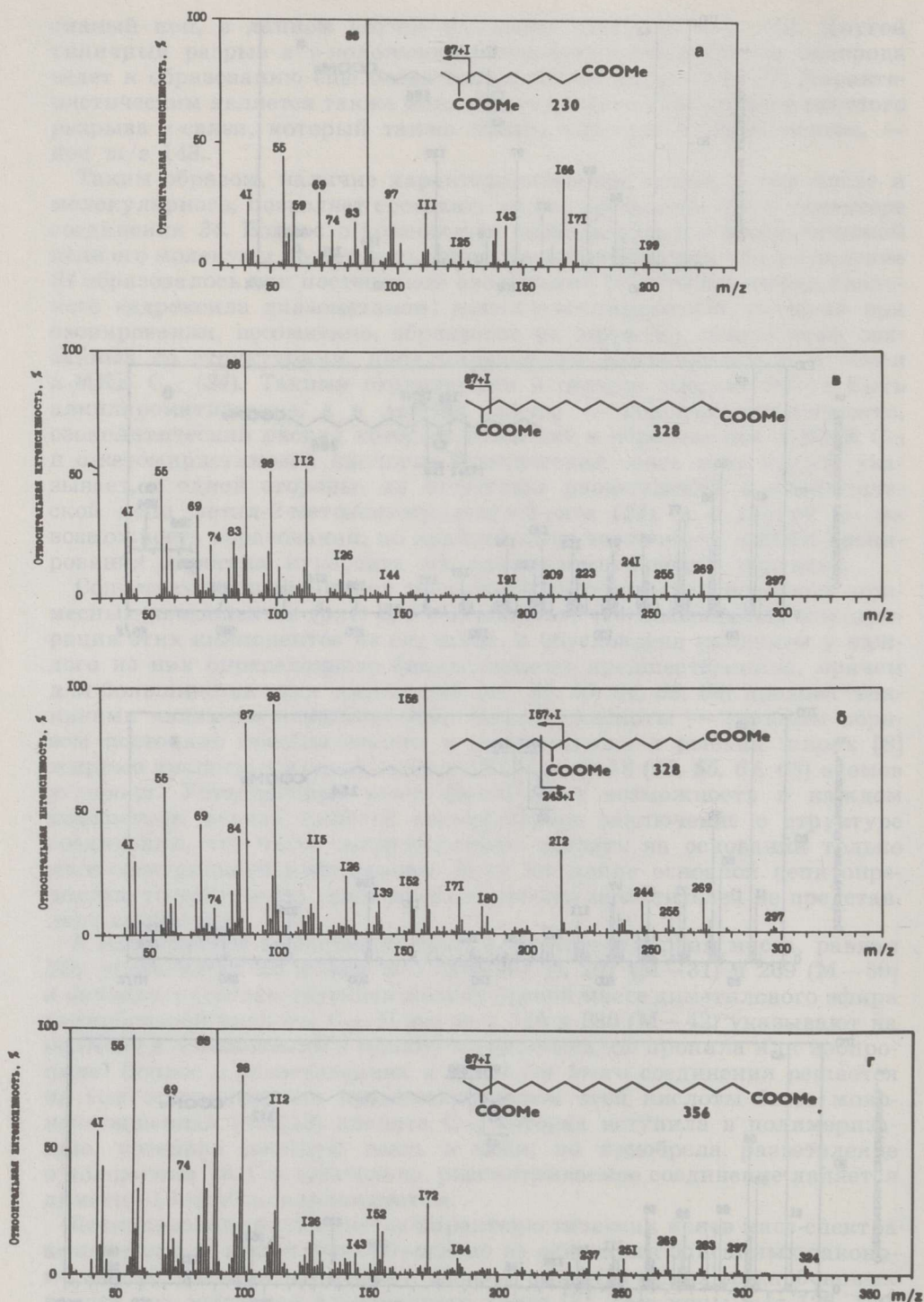


Рис. 4
 Масс-спектры диметилвых эфиров разветвленных дикарбоновых кислот, образующих максимумы среди соседних гомологов (рис. 1): а — 23 (диметил-8-карбокиселаргонат), б — основной компонент пика 46 (диметил-10-карбокисальмитат), в — 49 (диметил-15-карбокисальмитат), г — 58 (диметил-17-карбоксистеарат)

Масс-спектр вещества 50 (рис. 2, в) детально воспроизводит опубликованный масс-спектр метил-10-кетостеарата. В смеси обнаружен и его низший гомолог, присутствующий в гораздо более низкой концентрации, — метил-10-кетопальмитат (основной компонент хроматографического пика 41), в масс-спектре которого (рис. 3, б) хорошо видны все ионы, определяющие положение карбонила.

Среди диметиловых эфиров разветвленных дикарбоновых кислот в наибольшей концентрации присутствует вещество 55, масс-спектр которого приведен на рис. 2, г. Ионы m/z 98, 112, 325 ($M-31$) и 297 ($M-59$) свидетельствуют о том, что это диметиловый эфир дикарбоновой кислоты C_{19} с молекулярной массой 356. Перегруппировочные ионы m/z 186 и 244 определяют место разветвления цепи, причем при потере последним ионом молекулы метанола образуется ион кетенового типа m/z 212, возможность возникновения которого обусловлена наличием в материнском ионе m/z 244 дополнительного метоксикарбонила.

Все характеристические ионы указывают на то, что компонентом 55 является диметиловый эфир 10-карбоксистеариновой кислоты, а биологическим предшественником структур керогена кукерсита, продуцирующих при озонировании эту кислоту, — олеиновая кислота. Правильность идентификации подтверждает и обнаружение гомолога 10-карбоксистеариновой кислоты, имеющего предшественником пальмитоолеиновую: в сложном хроматографическом пике 46 преобладает диметил-10-карбоксипальмитат, характеристическое отличие масс-спектра которого (рис. 4, б) состоит в высокой интенсивности иона m/z 158 вместо иона m/z 186 на рис. 2, г. Однако этот эфир присутствует в значительно меньшем количестве.

Присутствие ионов m/z 244 и 212 в масс-спектре соединения 64 (рис. 2, д) дает возможность и в этом случае установить наличие метоксикарбонила в положении 10. Другой перегруппировочный ион, образующийся при разрыве цепи у этого метоксикарбонила, — m/z 200 также выбрасывает молекулу метанола, образуя ион m/z 168, что говорит о дополнительном содержании в ионе m/z 200 кислорода и близко расположенного к нему метила. Массы перегруппировочных ионов m/z 200 и 244 позволяют установить молекулярную массу соединения — 370, которая подтверждается также ионами m/z 339 ($M-31$), 338 ($M-32$) и 311 ($M-59$). Отрыв от молекулярного иона фрагмента CH_3COCH_2- с массой 57 и образование иона m/z 313, а затем выброс последним молекулы метанола (m/z 281) характерны для метиловых эфиров ($\omega-1$)-кетокислот [10].

Таким образом, особенности масс-спектра компонента 64 дают возможность сделать заключение о его принадлежности к диметил-10-карбокси-17-кетостеарату. Положение карбонила у предпоследнего атома углерода подтверждается также максимальной интенсивностью иона m/z 43 и заметной интенсивностью иона m/z 58. Очень высокая интенсивность иона m/z 281 объясняется тем, что после отрыва фрагмента с массой 57 выброс молекулы метанола из иона m/z 313 может происходить из двух оставшихся в ионе метоксикарбониллов, и пути образования этого иона, таким образом, складываются. Присутствие в ионе m/z 313 двух метоксикарбониллов одновременно обуславливает и последовательный выброс еще одной молекулы метанола — m/z 249.

В качестве биологического предшественника структур керогена, образующих при озонировании 10-карбокси-17-кетостеариновую кислоту, можно рассматривать кислоту C_{18} с двумя двойными связями (линолевою), в которой дальняя от карбоксила связь прежде чем вступить в полимеризацию мигрировала к углеводородному концу молекулы. Аналог диметил-10-карбокси-17-кетостеарата с длиной основной цепи в 16 атомов углерода в смеси не обнаружен.

Соединение 67 по структуре резко отличается от остальных примесных компонентов. Идентифицировать его не удалось, хотя его масс-спектр, приведенный на рис. 2, *е*, дает возможность легко установить молекулярную массу по молекулярному иону m/z 368 и сопровождающим его фрагментарным ионам m/z 350 ($M-18$), 337 ($M-31$) и 309 ($M-59$). Идентификация затруднена сложностью установления природы очень интенсивного иона m/z 154.

В то же время циклические ионы m/z 84, 98 и 112, характерные для эфиров ди- и трикарбоновых кислот, здесь обусловлены не присутствием второго метоксикарбонила, а наличием в молекуле карбонила в дополнение к одному метоксикарбонилу. Это установлено опытами по разделению исходной смеси на силикагеле растворителями возрастающей полярности, в которых компонент 67 элюировал во фракции, содержащей эфиры дикарбоновых кислот и монокарбоновых кетокислот (для сравнения, диметилловый эфир 10-карбокси-17-кетостеариновой кислоты вымывается даже более полярным растворителем, чем триметилловые эфиры трикарбоновых кислот). Кроме того, это соединение, как и все без исключения идентифицированные эфиры кетокислот, вычитается из смеси при кипячении с метанольным раствором солянокислого гидроксилamina. Оно может быть также восстановлено при кипячении с метанольным раствором триметоксиборогидрида натрия до гидроксильного производного.

Итак, все особенности химического и хроматографического поведения указывают на то, что компонент 67 является эфиром монокарбоновой кетокислоты. Вместе с тем, масс-спектры самого компонента 67, его гидроксильного производного и полученного из гидроксильного производного ацетата оказываются неинформативными для установления положения исходного карбонила. Более того, в масс-спектре синтезированного из соединения 67 этиленкетала также не обнаруживаются ионы, образованные при попеременном отрыве заместителей от диоксоланового кольца, которые являются очень характерными для этиленкеталей [10].

Следовательно, информация масс-спектров скорее свидетельствует о том, что компонент 67 представляет собой метиловый эфир альдегидокислоты, но, несомненно, содержит разветвление. Анализ масс-спектра гидроксильного производного свидетельствует о наличии в молекуле еще одного (четвертого) атома кислорода, но, с другой стороны, полярность компонента 67, определяющая его поведение при хроматографии на силикагеле, говорит об обратном. Противоречивость и недостаток сведений пока не дают возможности сделать заключение о структуре компонента 67, для его идентификации необходимо, видимо, изучить свойства и других производных.

Среди триметилловых эфиров трикарбоновых кислот в наибольшей концентрации присутствует компонент 68, масс-спектр которого приведен на рис. 2, *ж*. Молекулярная масса, определяемая по ионам m/z 383 ($M-31$) и 355 ($M-59$), составляет 414, а перегруппировочные ионы m/z 88 и 244 указывают на то, что соединение является триметил-10,17-дикарбоксистеаратом. Высокая интенсивность ионов m/z 244, 212 и 180, из которых два последних образуются при последовательном выбросе из первого двух молекул метанола, объясняется тем, что оба разрыва с перегруппировкой у среднего метоксикарбонила дают ионы одинаковой массы (m/z 244), претерпевающие затем сходные превращения. Биологический предшественник 10,17-дикарбоксистеариновой кислоты тот же, что и у рассмотренной выше 10-карбокси-17-кетостеариновой. В цепи обнаружен и аналог с цепью в 16 атомов углерода — триметил-10,15-дикарбоксипальмитат (62), масс-спектр которого приведен на рис. 5, *в*.

Масс-спектр компонента 69 (рис. 2, з) демонстрирует заметное подобие масс-спектрам эфиров трикарбоновых кислот (рис. 5). Однако ионы больших масс в этом масс-спектре имеют очень низкую интенсивность и могут быть установлены только при значительном увеличении. Последний видимый в масс-спектре ион m/z 427 возникает при отрыве от молекулы метоксила, что подтверждается и другими ионами: m/z 399 (M—59), 385 (M—73), 367 (M—59—32), 353 (M—73—32). Таким образом, молекулярная масса компонента 69 составляет 458. Из исходной смеси этот компонент не вычитается при кипячении с метанольным раствором солянокислого гидроксилamina и не восстанавливается триметоксиборогидридом натрия, а при хроматографии на силикагеле вымывается более полярным растворителем, чем триметил-10,17-дикарбоксистеарат.

Особенности химического и хроматографического поведения, а также масс-спектр, однозначно приводят к выводу о том, что компонент 69 является тетраметиловым эфиром алифатической тетракарбоновой кислоты C_{20} . Характерная пара ионов m/z 244 и 212 в его масс-спектре, как и в целом ряде выше и ниже рассмотренных случаев, позволяет установить положение 10 одного из метоксикарбониллов, что и в этом случае со всей определенностью указывает на ненасыщенную жирную кислоту как предшественника структур керогена, продуцирующих при озонировании тетракарбоновую кислоту C_{20} .

Отсутствие второго перегруппировочного иона при разрыве второй β -связи у метоксикарбонила в положении 10 легко объяснимо тем, что этот ион должен был бы содержать три метоксикарбонила и, естественно, был бы неустойчивым. В масс-спектре, однако, трудно выделить ионы, возникающие при разрыве у двух оставшихся метоксикарбониллов, что, видимо, обусловлено их близостью, в результате которой затрудняется перегруппировка МакЛафферти. Это, в свою очередь, затрудняет установление полного строения компонента 69, причем трудность усугубляется и неясностью пути образования структуры керогена, приводящей при озонировании к образованию тетракарбоновой кислоты C_{20} , хотя тип предшественника этой структуры — ненасыщенная жирная кислота — сомнения не вызывает.

Помимо основных примесных компонентов к эфирам *n*-МКК и *n*-ДКК, в смеси идентифицированы и другие соединения, принадлежащие рядам эфиров алифатических кетокислот, ди- и трикарбоновых кислот. Масс-спектры основных представителей каждого ряда приведены на рисунках 3—5.

Масс-спектры метиловых эфиров монокарбоновых кетокислот образуют максимумы среди соседних гомологов (рис. 3). Кроме уже рассмотренных монокарбоновых кетокислот C_{16} и C_{18} с карбониллом в положении 10, другим идентифицированным типом кетокислот являются (ω —1)-кетокислоты, образование которых при озонировании керогена уже отмечалось [11]. В рассматриваемой смеси (ω —1)-кетокислоты представлены рядом C_6 — C_9 (4, 8, 12, 16) и компонентами C_{15} (39), C_{16} (43) и C_{18} (52). Масс-спектры присутствующих в наибольшей концентрации компонентов C_9 , C_{16} и C_{18} (рис. 3, а, в, г) демонстрируют полное подобие механизма распада, наиболее характерной особенностью которого является отрыв от молекулы фрагмента с массой 57 (CH_3COCH_2 —), а затем выброс из образовавшегося иона молекулы метанола. У высших гомологов (рис. 3, в, г) этот механизм дополняется еще и последовательным выбросом из иона (M—57—32) молекулы воды.

В смеси обнаружены и неидентифицированные метиловые эфиры монокарбоновых кетокислот более сложного строения, содержащих в молекуле циклическую структуру: два изомера с молекулярной массой 324, составляющие часть хроматографических пиков 51 и 53,

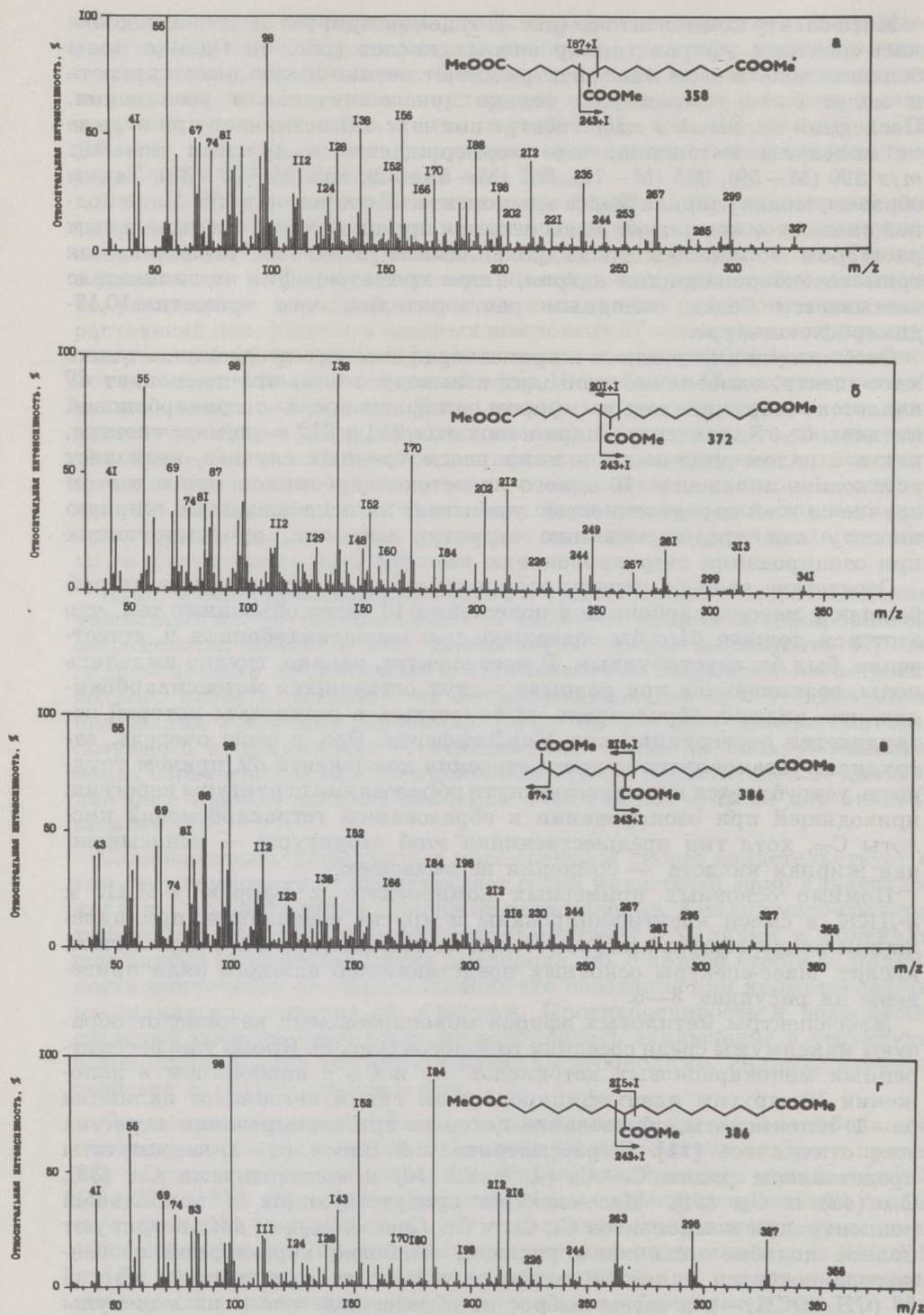


Рис. 5

Масс-спектры триметилвых эфиров трикарбоновых кислот, образующих индивидуальные хроматографические пики (рис. 1): а — 57 (триметил-1,5,13-тридекантрикарбоксилат), б — 61 (триметил-1,6,14-тетрадекантрикарбоксилат), в — 62 (триметил-10,15-дикарбоксипальмитат), г — 65 (триметил-1,7,15-пентадекантрикарбоксилат)

а также их гомолог 59, содержащий на два метиленовых звена больше, с молекулярной массой 352. Среди кетокислот, однако, совершенно отсутствуют эфиры прямоцепочечных монокарбоновых β -кетокислот, которые, по мнению авторов работы [4], присутствуют в продуктах озонирования керогена кукурсита в относительно большом количестве. Впрочем, отсутствие в смеси эфиров β -кетокислот не представляется удивительным, так как идентификация этих кислот в работе [4] не вызывает доверия: приводимый там масс-спектр, по нашему мнению, нельзя интерпретировать так, как это делают авторы, относя его к метил- β -кетопальмитату, причем маловероятна вообще возможность приписывать его индивидуальному соединению.

Среди диметиловых эфиров разветвленных дикарбоновых кислот, масс-спектры характерных представителей которых приведены на рис. 4, помимо изомеров со вторым метоксикарбонилем в положении 10, идентифицированы диметиловые эфиры α -метилдикарбоновых кислот C_6 — C_{12} , C_{14} , C_{17} и C_{19} (7, 11, 15, 19, 23, 26, 29, 37, 49, 58). Эти кислоты постоянно сопровождают в продуктах окисления [12] и озонирования [13] кукурсита *n*-ДКК, причем в рассматриваемой смеси они имеют характерные максимумы C_{10} (23), C_{17} (49) и C_{19} (58). Идентификация диметиловых эфиров α -метилдикарбоновых кислот не вызывает трудностей: в их масс-спектрах начиная с кислоты C_7 ион m/z 88 является базовым, а молекулярная масса легко может быть рассчитана по последнему иону ($M-31$).

Об α -положении метила свидетельствуют и сходные значения интенсивностей ионов m/z 98 и 112 (последний образован в основном структурой того же циклического строения, что и первый, но с метилом на кольце), а также параллельное протекание процессов, один из которых включает отрыв группы $CH_3O-CO-CH_2-$ ($M-73$) и затем последовательный выброс двух молекул метанола — ($M-73-32$) и ($M-73-32-32$), а другой — отрыв группы $CH_3O-CO-CH(CH_3)-$ ($M-87$) и последовательный выброс метанола и воды — ($M-87-32$) и ($M-87-32-18$). Эти процессы, а также образование ионов m/z 84, 98, 112 и 126 характерны для диметиловых эфиров длинноцепочечных дикарбоновых кислот [7].

В смеси обнаружено присутствие и других рядов разветвленных дикарбоновых кислот, эфиры которых, однако, присутствуют в очень малой концентрации; по этой причине на хроматограмме, приведенной на рис. 1, можно видеть только их некоторых представителей: 20 — диметил-3-карбоксипеларгонат, 31 — диметил-5-карбоксилаурат, 35 (частично) — диметил-10-карбокситридеканат, 44 (частично) — диметил-12-карбоксипентадеканат.

Помимо рассмотренных выше триметиловых эфиров трикарбоновых кислот, которые имеют в основной цепи 16 или 18 атомов углерода и карбоксильные группы в положении 10 и ($\omega-1$), в смеси идентифицированы также эфиры трикарбоновых кислот C_{13} — C_{18} , у которых два карбоксила находятся у крайних атомов углерода, а третий присоединен к основной цепи, причем всегда в положении 10 по отношению к дальнему карбоксилу. Начальные члены этого ряда C_{13} — C_{15} составляют часть хроматографических пиков 44, 47 (незначительная примесь) и 53, в то время как эфиры кислот C_{16} — C_{18} дают индивидуальные хроматографические пики 57, 61 и 65, (их масс-спектры приведены на рис. 5, а, б, г). В масс-спектрах этих соединений молекулярная масса легко устанавливается по ионам ($M-31$) и ($M-59$), причем последний дважды выбрасывает молекулу метанола вследствие наличия двух метоксикарбонилем. Перегруппировочные ионы, образующиеся при разрыве у среднего метоксикарбонила (один из которых всегда m/z 244), одновременно определяют его положение. Эти ионы затем дважды выбрасывают молекулу метанола.

Обилие четных ионов в масс-спектре триметил-1,5,13-тридекантрикарбоксилата (рис. 5, а) порождено близостью двух метоксикарбониллов, в результате чего часть циклических ионов типа $m/z 84 + 14n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), характерных для метиловых эфиров дикарбоновых и трикарбоновых кислот, приобретает в составе заместителя на кольце метоксикарбонил и принимает значения $m/z (84 + 58) + 14n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Наличие метоксикарбонила определяет способность этих ионов выбрасывать молекулу метанола и образовывать дополнительные четные ионы. В масс-спектре триметил-1,5,13-тридекантрикарбоксилата (рис. 5, а) эти процессы ведут к возникновению ионов $m/z 142, 156, 170, 184, 198$, а после выброса метанола — ионов $m/z 110, 124, 138, 152, 166$. Циклические ионы первой группы имеют такие же массы, что и у перегруппировочных ионов, образующихся при разрыве у среднего метоксикарбонила (в разных его положениях) и выбросе молекулы метанола, и могут быть за них приняты, вследствие чего и масс-спектр индивидуального соединения может быть принят за масс-спектр смеси изомеров.

Видимо, это обстоятельство и привело авторов работы [4] к заключению, что высшие трикарбоновые кислоты окисления и озонирования керогена кукурсита представлены смесями изомеров. Неправомерность такого утверждения (по крайней мере, применительно к продуктам озонирования) очевидна еще и потому, что в условиях высокоэффективной капиллярной газожидкостной хроматографии изомеры хорошо разделяются, примером чего служит, в частности, четкое разделение четырех изомеров диметиловых эфиров дикарбоновых кислот C_{17} (46, 47, 49, 54) или двух изомеров самих эфиров трикарбоновых кислот C_{18} (62, 65). При этом каждый хроматографический пик, если, конечно, не происходит наложения соединений разных классов, как правило, представляет индивидуальное соединение. Следовательно, трикарбоновые кислоты озонирования керогена кукурсита (44, 47, 53, 57, 61 и 65) являются рядом индивидуальных изомеров, тем более что характерные особенности их структуры легко объясняются и путем их образования: предшественником структур керогена, продуцирующих эти кислоты, была линолевая кислота, одна двойная связь которой ($\Delta 9,10$) в первом акте полимеризации ушла из цепи кислоты, а вторая ($\Delta 12,13$), мигрируя к углеводородному концу, хотя и вступала в первый акт полимеризации, но сохранилась в цепи кислоты.

Сложный характер масс-спектра триметил-10,15-дикарбоксипальмитата (рис. 5, в), как и в случае триметил-1,5,13-тридекантрикарбоксилата (рис. 5, а), объясняется близостью двух метоксикарбониллов. Кроме того, нельзя полностью исключить возможность его неполной индивидуальности, так как он снят с малого хроматографического пика 62, хотя, с другой стороны, этот масс-спектр хорошо воспроизводится. Несмотря на его сложность, характерные перегруппировочные ионы $m/z 88$ и 244 , однозначно определяемая по ионам $m/z 355$ ($M-31$) и 327 ($M-59$) молекулярная масса, а также время удерживания относительно его высшего гомолога — триметил-10,17-дикарбоксистеарата (68) — не оставляют сомнения в правильности идентификации.

Еще одним идентифицированным соединением, имеющим в качестве предшественника, по крайней мере отдаленного, ненасыщенную кислоту C_{18} , является компонент 63, представляющий собой диметил-10-карбокси-17-метоксистерат с молекулярной массой 386. Структура этого соединения устанавливается по характерным ионам $m/z 59$ (базовый ион, определяющий положение метоксила у предпоследнего атома углерода), 244 и 212 (метоксикарбонил в положении 10), 371 ($M-15$), 339 ($M-15-32$) и др. Правильность идентификации подтверждена проверкой времени удерживания, причем диметил-10-карбокси-

17-метоксистеарат синтезирован из компонента 64 — диметил-10-карбокситетрадекан-17-кетостеарата, выделенного при помощи хроматографии на силикагеле в отдельную фракцию, где его концентрация намного выше концентраций всех сопутствующих примесей. Синтез включает восстановление триметоксиборгидридом натрия в метаноле с последующим метилированием образовавшегося диметил-17-гидрокси-10-карбоксистеарата эфирным раствором диазометана с добавкой трехфтористого бора. В случае компонента 63, однако, неясно, возникает ли метоксил при действии диазометана на образовавшуюся при озонировании керогена соответствующую гидроксикислоту или же принадлежит исходной структуре керогена.

Наряду с рассмотренными выше компонентами, в смеси присутствуют и другие соединения, не попадающие в установленные классы. Хроматографические пики 51 (частично), 56 и 60 принадлежат гомологам с молекулярной массой 326, 340 и 354 соответственно. Хотя по молекулярной массе эти компоненты могут быть отнесены к метиловым эфирам моно- или монокетокислот, однако ни теми, ни другими не являются. При разделении на силикагеле они элюируют вместе с эфирами дикарбоновых и монокетокислот. Противоречивость сведений об этих компонентах не дает возможности установить их строение или отнести к какому-либо классу.

Получить удовлетворительный масс-спектр соединения 66 и определить его молекулярную массу не удалось. На силикагеле этот компонент элюирует во фракции триметилвых эфиров трикарбоновых кислот и, судя по химическому поведению, видимо, таковым и является. Однако его строение отличается от строения эфиров трикарбоновых кислот, масс-спектры которых приведены на рис. 5, а, б, г.

Определение строения неидентифицированных соединений — предмет дальнейшей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—22.
2. Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов // Химия тв. топлива. 1979. № 4. С. 122—127.
3. Егорьков А. Н., Мостецкий И., Яковлев В. И., Проскуряков В. А. Исследование продуктов ступенчатого озонирования керогена // Там же. 1977. № 2. С. 57—64.
4. Вески Р., Бондарь Е., Кутуев Р., Таал Х. Сравнение состава продуктов ступенчатой окислительной деструкции керогена кукурерита азотной кислотой и озоном // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 3. С. 265—276.
5. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца // Химия тв. топлива. 1983. № 5. С. 48—52.
6. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
7. Ryhage R., Stenhagen E. Mass spectrometry of long-chain esters // Mass spectrometry of organic ions. 1963. P. 399—452.
8. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. — М., 1974.
9. Heller S. R., Milne G. W. A. EPA/NIH mass spectral data base. — Washington, 1978.
10. Dias J. R., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. Anomalous cleavage ions in bifunctional compounds resulting from participative interaction // Org. mass spectrom. 1972. V. 6, N 4. P. 385—406.
11. Burlingame A. L., Simoneit B. R. High resolution mass spectrometry of Green River Formation kerogen oxidations // Nature. 1969. V. 222, N 5195. P. 741—747.

12. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О. и др. Новые структурные элементы керогена кукуерсита // Химия тв. топлива. 1972. № 6. С. 23—26.
13. Великова Т. Д., Егорьков А. Н. Состав водорастворимых продуктов глубокого озонирования керогена кукуерсита // Там же. 1986. № 2. С. 82—89.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
16.07.1987

*Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета*

*Пражский
химико-технологический
институт (ЧССР)*

A. N. YEGORKOV, I. MITERA

WATER INSOLUBLE ACIDS FROM KUKERSITE KEROGEN OZONIZATION

Investigation of kukersite kerogen degradation products is of great interest while kukersite is believed to be relatively unaltered to reflect the original kerogen-forming material. A distinctive feature of kukersite is the complexity of water insoluble acids derived from kerogen ozonization in acetic acid whereas those from other kerogens are represented mainly by normal mono- and dicarboxylic acids.

In fact, the acids from kukersite ozonization studied in this paper as their methyl esters by using the GLC-MS method are very informative for kerogen biological precursors. In addition to normal monocarboxylic (C_6 — C_{18}) and dicarboxylic (C_4 — C_{17}) acids, the major components are 2-methoxytetradecene-2-oic, 13-carboxypalmitic, 10-ketostearic, 10-carboxystearic, 10-carboxy-17-ketostearic, 1,17-dicarboxystearic acids and two acids of unknown structure, one of them being a monocarboxylic keto- or aldehyde acid and the other an aliphatic tetracarboxylic acid C_{20} . The acids with 18 carbon atoms in the chain, except 10-carboxy-17-ketostearic one, are accompanied by homologs with 16 carbon atoms in the chain which however are present in much lower amounts.

The other compounds identified belong to a) straight-chain (ω -1)-ketoacids C_6 — C_9 , C_{15} , C_{16} , C_{18} , b) aliphatic α -methyl dicarboxylic acids C_6 — C_{12} , C_{14} , C_{17} , C_{19} with a few dicarboxylic acids of different structure, c) aliphatic tricarboxylic acids C_{13} — C_{18} with the carboxyl positions 1, (ω -8), ω . Some components of other classes also present were not identified.

The nature of all the identified compounds suggests that the common biological precursor of kukersite kerogen structures which produce the above acids during ozonization are unsaturated fatty acids.

*Lensoviet Leningrad
Institute of Technology*

*Prague Institute
of Chemical Technology
(Czechoslovakia)*