

Е. Б. БОНДАРЬ, Р. Э. ВЕСКИ

## СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАШПИРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

По сравнению с нефтями, в которых идентифицировано более двухсот индивидуальных серосодержащих органических соединений, горючие сланцы изучены в этом аспекте гораздо меньше. Известно, что в битумоидах, выделенных из горючих сланцев, сероорганические соединения представлены тиофеном и его производными, а также тиолами и сульфидами. Распределение тиофенов по структурным типам и числу атомов углерода в молекуле изменяется в зависимости от стадии преобразования осадочного органического вещества (ОВ). На ранних стадиях в битумоидах больше соединений  $C_{30}$  — бенз- и дибензтиофенов с длинными боковыми цепями ( $C_{18}$ ,  $C_{22}$ ), на более поздних — дибензтиофенов с короткими боковыми цепями [1].

Что касается нерастворимого ОВ горючих сланцев, то в [2] отмечается, что содержание серы в нем систематически не изучалось. Основная роль, которая отводится сере в структуре нерастворимого ОВ, например, гринриверского сланца, — это мостиковые дисульфидные связи между терпеноидными и стероидными структурами. В продуктах полуюксисования сернистых горючих сланцев идентифицированы сероорганические соединения, найденные и в нефтях. Это тиофен и его производные, тиофан, тиолы, сульфиды и дисульфиды [3].

Данными об идентификации индивидуальных серосодержащих органических соединений в продуктах окислительной деструкции сернистых горючих сланцев мы не располагаем. Однако известно, что при окислении нефтяных асфальтенов перманганатом калия в щелочной среде серосодержащие структуры сохраняются и переходят в продукты окисления, на что указывает сохраняющееся высокое содержание в этих продуктах серы (7,3% против 7,4% в исходных асфальтенах) [4]. Индивидуальные соединения, идентифицированные в продуктах окисления асфальтенов, представлены алифатическими моно- и дикарбоновыми и бензолкарбоновыми кислотами.

При окислении высокосернистых кашпирских горючих сланцев кислородом воздуха в щелочной среде [5] и азотной кислотой [6] серосодержащие структуры ОВ в определенной мере также сохраняются и переходят в продукты окисления.

Кашпирское месторождение верхнеюрских горючих сланцев Волжского бассейна эксплуатируется уже много лет. Высокое содержание серы обусловило выбор этих сланцев как объекта для исследования серосодержащих структур их ОВ, которое, по данным [7], почти на 100% состоит из коллоальгинита — продукта превращения фитопланктона. Некоторые пробы кашпирских сланцев наряду с коллоальгинитом содержат талломоальгинит (не более 2%) и другие микрокомпоненты (до 9%), представленные преимущественно витринитом и иногда фюзинитом [7, 8].

Характеристика исходного сланца («нижний слой», или II пачка II пласта), %:  $A^d$  43,6,  $(CO_2)_M^d$  6,9,  $S_i^d$  5,0, УГМ 45,7. После обработ-

ки азотной кислотой образец имел, %:  $A^d$  33,9,  $S_i^d$  5,0, УГМ 66,1 [6] и высокое содержание органической серы — 74,7% от  $S_i^d$  [9]. Окислительную деструкцию сланца проводили в сравнительно мягких условиях (70%-ная азотная кислота, комнатная температура, время окисления 1 мес) для обеспечения лучшей сохранности серосодержащих структур.

По истечении указанного времени реакционную смесь разделяли фильтрованием на растворимые и нерастворимые в азотной кислоте продукты. Растворимые продукты упаривали досуха и экстрагировали диэтиловым эфиром в экстракторе Сокслета. Эфирный экстракт (выход 50% на ОВ исходного сланца) метилировали диазометаном и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии в системе «Хьюлетт Паккард»: газовый хроматограф 5840 А, масс-спектрометр 5985 А, компьютер HP 1000; колонка 1,8 м×2 мм, 3% OV-101 на хромосорбе W AW (80—100 меш.); программирование температуры 4°/мин от 100 до 250°С; газ-носитель — гелий; энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

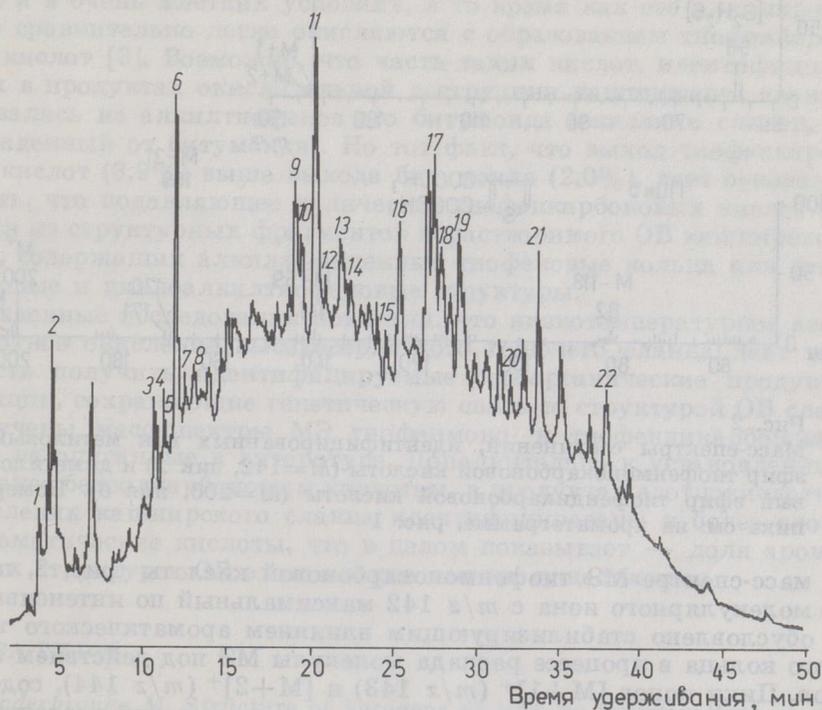


Рис. 1

Хроматограмма по полному ионному току метилированного эфирного экстракта из растворимых продуктов окисления кашпирского сланца 70%-ной  $HNO_3$ . Идентифицированные кислоты (в виде метиловых эфиров): 1 — 2-тиофенмонокарбоновая, 2 — 3-тиофенмонокарбоновая, 3 — ортофталевая, 4 — терефталевая, 5 — изофталевая, 6 — 2,3-тиофендикарбоновая, 7 — 3,4-тиофендикарбоновая, 8 — 2,5-тиофендикарбоновая, 9 — карбоксифенилуксусная, 10 — метилкарбоксифенилуксусная, 11 — тримеллитовая, 12 — гемимеллитовая, 13 — тримезиновая, 14 — метилбензолтрикарбоновая, 15 — дикарбоксифенилуксусная, 16 — дикарбоксифенилуксусная (изомер), 17 — меллофановая, 18 — пренитовая, 19 — пиромеллитовая, 20 — метилбензолтетракарбоновая, 21 — бензолпентакарбоновая, 22 — меллитовая

В результате получены более полные данные о составе ароматических кислот, образующихся при окислении кашпирских сланцев. Помимо идентифицированных методом газожидкостной хроматографии бензолкарбонных кислот от бензойной до меллитовой [6], установленные (рис. 1): карбоксифенилукусная, дикарбоксифенилукусные (2 изомера), метилбензолтрикарбонная и метилбензолтетракарбонная кислоты (всего 2,8% при общем выходе ароматических кислот 9,4% на ОВ), масс-спектры метиловых эфиров (МЭ) которых изучены нами ранее [10]. Сериоорганические соединения, идентифицированные в продуктах окисления, — это тиофенкарбонные кислоты: 2- и 3-тиофенмонокарбонные и три изомера тиофендикарбонных. Судя по индексам удерживания их МЭ на неполярной неподвижной фазе, это 2,3-, 3,4- и 2,5-тиофендикарбонные кислоты.

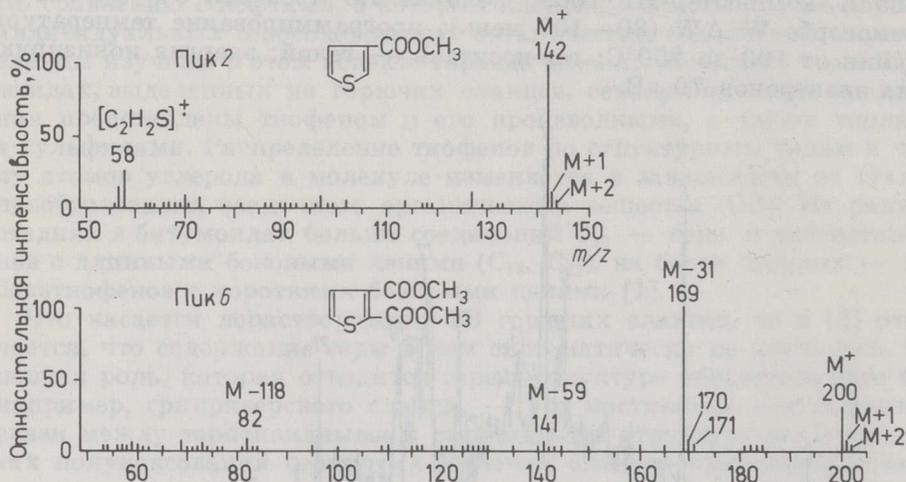


Рис. 2

Масс-спектры соединений, идентифицированных как метиловый эфир тиофенмонокарбонной кислоты ( $M=142$ , пик 2) и диметилвый эфир тиофендикарбонной кислоты ( $M=200$ , пик 6). Номер пика см. на хроматограмме, рис. 1

В масс-спектре МЭ тиофенмонокарбонной кислоты (рис. 2, пик 2) пик молекулярного иона с  $m/z$  142 максимальный по интенсивности, что обусловлено стабилизирующим влиянием ароматического тиофенового кольца в процессе распада молекулы МЭ под действием электронов. Пики ионов  $[M+1]^+$  ( $m/z$  143) и  $[M+2]^+$  ( $m/z$  144), содержащих диагностические для сероорганических соединений изотопы серы  $^{33}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ , также присутствуют в масс-спектре. Расщепление кольца в пятичленных гетероароматических соединениях проявляется слабо [11]. При этом сначала расщепляется связь углерод—гетероатом. С распадом тиофенового кольца связано появление в масс-спектре пика иона  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{S}]^+$  с  $m/z$  58. Он образуется при разрыве  $\beta$ -связи в кольце, наиболее вероятном при 3-положении заместителя.

Фрагментация диметиловых эфиров (ДМЭ) тиофендикарбонных кислот (рис. 2, пик 6) сходна с фрагментацией диметилфталатов наличием в масс-спектре максимального по интенсивности пика иона  $[M-31]^+$  ( $m/z$  169), образующегося при элиминировании иона метоксила. Стабилизирующее влияние тиофенового кольца обуславливает достаточно интенсивный пик молекулярного иона ( $m/z$  200). Ионы  $[M-59]^+$  ( $m/z$  141) и  $[M-118]^+$  ( $m/z$  82) соответствуют отщеплению соответственно одной и обеих карбметоксильных групп от молекулы

ДМЭ тиофендикарбоновой кислоты. Присутствие тяжелых изотопов серы  $^{33}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$  приводит к образованию ионов  $[\text{M}+1]^+$  ( $m/z$  201) и  $[\text{M}+2]^+$  ( $m/z$  202) и осколочных серосодержащих ионов  $[(\text{M}-31)+1]^+$  с  $m/z$  170 и  $[(\text{M}-31)+2]^+$  с  $m/z$  171, характерных для сероорганических соединений.

Выход тиофенкарбоновых кислот составил 3,9% на ОВ исходного сланца, в их изомерном составе преобладают 3-тиофенмонокарбоновая и 2,3-тиофендикарбоновая кислоты. Источником образования тиофенкарбоновых кислот при окислительной деструкции кашпирского горючего сланца, очевидно, являются те же серосодержащие структурные фрагменты ОВ, из которых образуются тиофен, 2-метилтиофен, диметилтиофен, пропилтиофен, наличие которых установлено в продуктах его полукискования [3]. Благодаря тому, что неподеленная пара электронов атома серы входит в ароматический секстет электронов молекулы тиофена, атом серы в тиофеновом ароматическом кольце инертен и тиофены не окисляются никакими окислителями ни в сульфоксиды, ни в сульфоны [12]. Нитрование тиофена протекает с трудом и в очень жестких условиях, в то время как его алкилпроизводные сравнительно легко окисляются с образованием тиофенкарбоновых кислот [3]. Возможно, что часть таких кислот, идентифицированных в продуктах окислительной деструкции кашпирского сланца, образовалась из алкилтиофенов его битумоида (окисляли сланец, не освобожденный от битумоида). Но тот факт, что выход тиофенкарбоновых кислот (3,9%) выше выхода битумоида (2,0%), дает основание полагать, что подавляющее количество тиофенкарбоновых кислот образуется из структурных фрагментов нерастворимого ОВ кашпирского сланца, содержащих алкилзамещенные тиофеновые кольца или бензотиофеновые и циклоалкилтиофеновые структуры.

Проведенные исследования показали, что низкотемпературное азотнокислотное окисление высокосернистого горючего сланца дает возможность получить идентифицируемые сероорганические продукты деструкции, сохраняющие генетическую связь со структурой ОВ сланца. Изучены масс-спектры МЭ тиофенмоно- и тиофендикарбоновых кислот, не описанные в литературе. Дополнительно к установленным нами ранее бензолкарбоновым кислотам, в продуктах азотнокислотного окисления кашпирского сланца идентифицированы и более сложные ароматические кислоты, что в целом показывает — доля ароматических структур в ОВ этого сланца весьма существенна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Vanderbrouke M.* Structure of kerogens as seen by investigations on soluble extracts. — In: *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks.* Paris, 1980, p. 415—442.
2. *Сексби Дж.* Химические методы выделения керогенов горючих сланцев и их характеристика. — В кн.: *Горючие сланцы.* Л., 1980, с. 103—121.
3. *Броун А. С., Сиверцев А. П.* Химия сернистых соединений жидкого топлива. — Л., 1937.
4. *Сергиенко С. Р., Таимова В. А., Талаев Е. И.* Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. — М., 1979.
5. *Яковлев В. И.* Окисление волжских сланцев кислородом воздуха: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1964.
6. *Вески Р. Э., Сидорова С. М., Бондарь Е. Б., Фомина А. С.* Исследование органического вещества кашпирского сланца путем окисления азотной кислотой. — *Химия тв. топлива*, 1979, № 3, с. 151—157.
7. *Гинзбург А. И., Явхуга Г. В.* Новые данные по характеристике горючих сланцев Волжского бассейна. — *Химия тв. топлива*, 1969, № 6, с. 49—59.

8. Шакс И. А., Гинзбург А. И. Особенности химической структуры битумоидов в различных типах органического вещества горючих сланцев (по инфракрасным спектрам поглощения). — Химия тв. топлива, 1967, № 5, с. 110—117.
9. Барцевский М. М., Безмозгин З. С., Шапиро Р. Н. Справочник по переработке горючих сланцев. — Л., 1963.
10. Бондарь Е., Вески Р. Исследование органического вещества кендерльских горючих сланцев. 4. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов окислительной деструкции сланца пласта «Калын-Кара». — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, с. 95—101.
11. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М., 1977.
12. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии, II. — М., 1970.

Представил О. Г. Эйзен

Поступила в редакцию  
03. 01. 1985

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

E. B. BONDAR, R. E. VESKI

#### ON THE SULFUROUS STRUCTURES IN THE ORGANIC MATTER OF KASHPIR OIL SHALE

The low temperature nitrate oxidation of high-sulfur oil shale is shown to yield sulfur compounds which still retain the structural relationship with the oil shale organic matter and are identifiable by chromatographic techniques. In the Kashpir oil shale oxidative decomposition products thiophene 2- and 3-monocarboxylic and thiophene 2,3-, 3,4- and 2,5-dicarboxylic acids (as methyl esters) were determined by gas chromatography—mass spectrometry. These acids are likely to originate in the alkyl thiophene, benzothiophene and cycloalkyl thiophene structures of oil shale organic matter. Besides benzene carboxylic acids, carboxyphenyl acetic, dicarboxyphenyl acetic (two isomers), methylbenzenetricarboxylic and methylbenzenetetracarboxylic acids were also identified. An important role of the aromatic and sulfurous organic matter of Kashpir shale of an algal origin was elucidated.

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