

Er.5.66

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.01>

УДК 665.7.032.57 : 553.983 : 547.46

Евгения БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОГО АЗОТНОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

4. Алифатические трикарбоновые кислоты

(Представил О. Эйзен)

При получении алифатических дикарбоновых кислот (ДКК) по способу [1] Института химии АН ЭССР окислительной деструкцией концентрата керогена кукерсита (керогена-90) 30%-ной азотной кислотой, при 140 °С, под давлением наряду с ДКК образуются алифатические трикарбоновые кислоты (ТКК). Они были идентифицированы в виде триметиловых эфиров (ТМЭ) как примеси во фракциях диметилловых эфиров (ДМЭ) ДКК, выделенных ректификацией. Газожидкостной хроматографией, ¹³С ЯМР-спектроскопией и капиллярной хроматографией идентифицирована пропан-ТКК (С₆) [2], а затем и ее высшие гомологи — до С₁₂ и изучен изомерный состав ТМЭ ТКК С₆—С₁₁ [3, 4], выделенных препаративной газожидкостной хроматографией.

Далее, в продуктах ступенчатого окисления керогена кукерсита щелочным перманганатом калия были идентифицированы ТКК до С₁₅ [5] и С₁₆ [6, 7]. ТКК с такой же максимальной длиной цепи были идентифицированы в продуктах перманганатного окисления припятского, диктионемового и кашпирского горючих сланцев [8]. Было отмечено, что при окислении болтышского горючего сланца, в противоположность кукерситу, ТКК не образуются [5]. Этим и исчерпывается перечень литературы, посвященной определению ТКК в продуктах окислительной деструкции горючих сланцев.

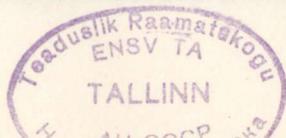
Данное сообщение посвящено исследованию компонентного состава ТКК, образующихся при ступенчатом окислении керогена кукерсита азотной кислотой, изомерного состава гомологов ТКК выше С₁₀, а также обсуждению связи ТКК со структурой керогена кукерсита и возможных биопродуцентов структур — источников образования ТКК при окислении.

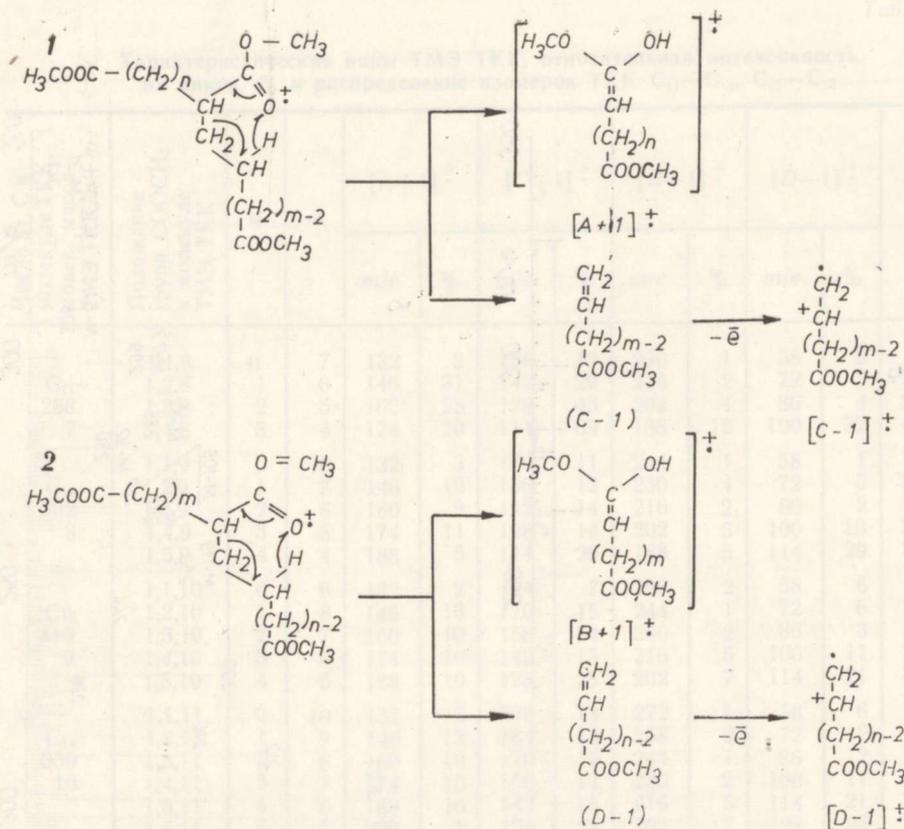
Экспериментальная часть

В предыдущих сообщениях приведены условия ступенчатого азотно-кислотного окисления керогена кукерсита и разделения продуктов окисления, а также выходы и характеристика этих продуктов и экстрактов из них [9, 10]. Газохроматографический анализ кислот, образовавшихся при окислении керогена кукерсита, проведен по методике [11]. Условия хромато-масс-спектрометрического анализа приведены в [12].

Результаты эксперимента

В предыдущем сообщении [12] приведен состав хроматографируемых кислот, образующихся при ступенчатой азотнокислотной окислитель-





водорода в другую часть молекулы [14]. Под действием электронного удара они приобретают положительный заряд, локализованный по двойной связи.

Ионы $[A+1]^+$, $[B+1]^+$, $[C-1]^+$ и $[D-1]^+$ характеристические для ТМЭ ТКК, и по их массовым числам можно определить положение разветвления в цепи молекулы ТМЭ ТКК. При 15 эВ пики этих ионов самые интенсивные в масс-спектре. При 70 эВ в масс-спектрах возрастает интенсивность пиков ионов, образующихся при дальнейшей фрагментации первично образовавшихся осколков ТМЭ ТКК, но соотношения между характеристическими пиками сохраняются, о чем свидетельствует тот факт, что при приблизительной количественной оценке изомерного состава ТМЭ ТКК C_{11} , C_{14} и C_{17} по данным масс-спектров, полученных при энергиях ионизирующих электронов 70 и 15 эВ, распределение изомеров практически не меняется.

В табл. 1 приведены массовые числа и относительные интенсивности пиков характеристических ионов всех изомеров ТМЭ ТКК C_{11} — C_{14} и C_{16} — C_{18} по данным масс-спектров, снятых при 70 эВ, и распределение изомеров для каждого ТМЭ ТКК, рассчитанное по относительным интенсивностям пиков их характеристических ионов. Это распределение показывает, что в ТМЭ ТКК с четным числом атомов углерода в основной цепи преобладают изомеры с третьей карбметоксильной группой у одного из двух средних атомов углерода, а в ТМЭ ТКК с нечетным числом атомов углерода в основной цепи — у атома углерода, соседнего с центральным. Впервые в продуктах окислительной деструкции керогена кукурсита идентифицированы α, ω -изомеры ТКК. Содержание их меньше содержания других изомеров (табл. 1).

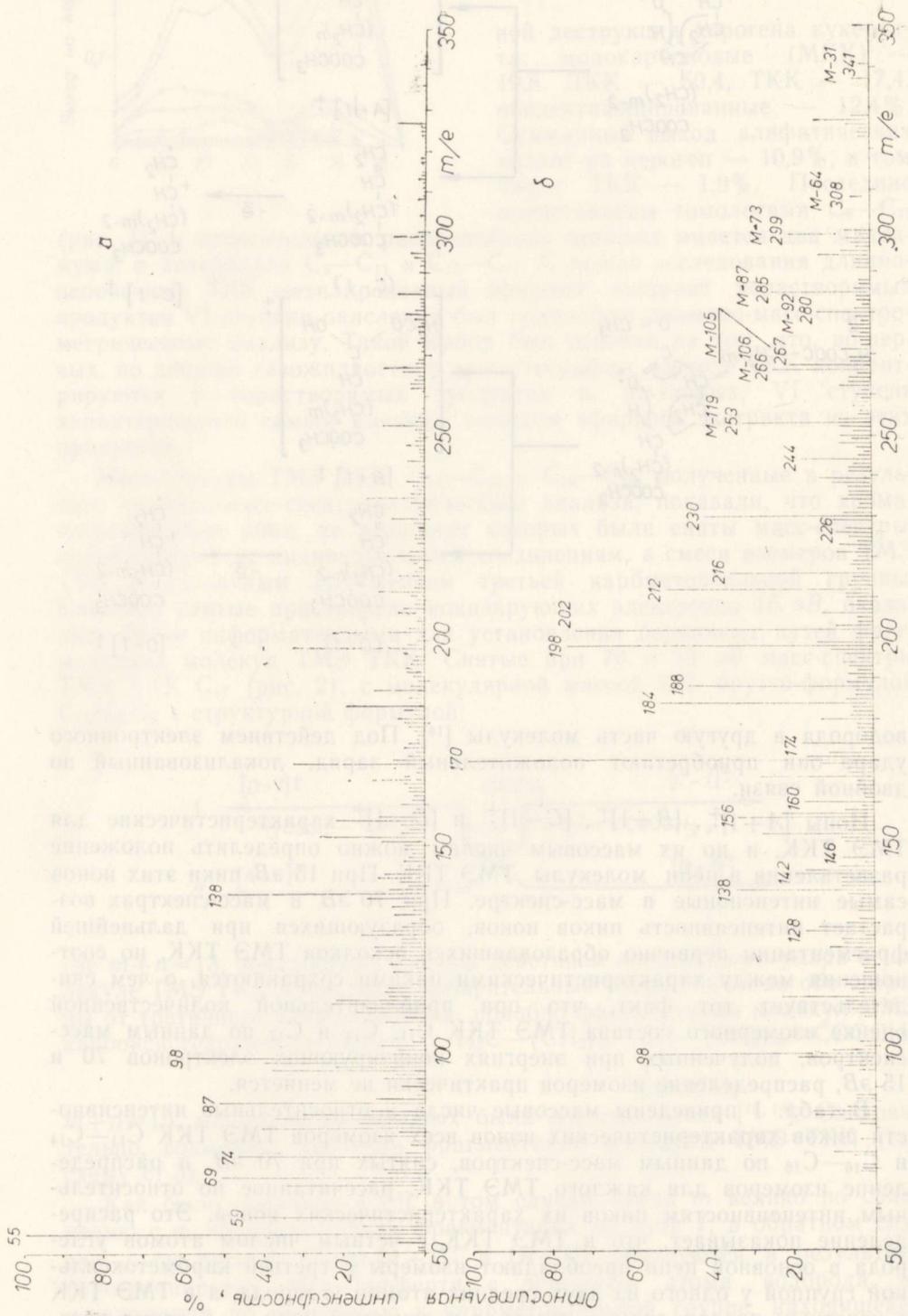


Рис. 2. Масс-спектры ТМЭ ТКК C₁₇, M=372, полученные при энергиях ионизирующих электронов 70 (а) и 15 эВ (б).

Характеристические ионы ТМЭ ТКК, относительная интенсивность их пиков, % и распределение изомеров ТКК C₁₁—C₁₄, C₁₆—C₁₈

Число ат. С в молекуле ТКК, молек. масса ТМЭ ТКК, $n+m$	Положение групп COOCH ₃ в молекуле ТМЭ ТКК	n	m	[A+1] ⁺		[C-1] ⁺		[B+1] ⁺		[D-1] ⁺		Распределение изомеров, %
				m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	
C ₁₁ 288 7	1,1,8	0	7	132	2	156	19	230	1	58	5	8,8
	1,2,8	1	6	146	31	142	29	216	2	72	5	21,9
	1,3,8	2	5	160	28	128	43	202	4	86	4	25,8
	1,4,8	3	4	174	20	114	69	188	12	100	32	43,5
C ₁₂ 302 8	1,1,9	0	8	132	3	170	11	244	1	58	1	10,7
	1,2,9	1	7	146	12	156	12	230	4	72	5	22,0
	1,3,9	2	6	160	9	142	14	216	2	86	2	18,0
	1,4,9	3	5	174	11	128	14	202	5	100	10	26,7
C ₁₃ 316 9	1,5,9	4	4	188	5	114	29	188	5	114	29	22,6
	1,1,10	0	9	132	2	184	7	258	2	58	6	9,2
	1,2,10	1	8	146	13	170	15	244	1	72	6	18,9
	1,3,10	2	7	160	10	156	14	230	2	86	3	15,7
C ₁₄ 330 10	1,4,10	3	6	174	10	142	15	216	5	100	11	22,2
	1,5,10	4	5	188	10	128	25	202	7	114	21	34,0
	1,1,11	0	10	132	5	198	13	272	1	58	6	12,3
	1,2,11	1	9	146	13	184	13	258	2	72	2	14,8
C ₁₆ 358 11	1,3,11	2	8	160	10	170	15	244	1	86	2	13,8
	1,4,11	3	7	174	10	156	14	230	2	100	11	18,2
	1,5,11	4	6	188	10	142	15	216	5	114	21	25,1
	1,6,11	5	5	202	7	128	25	202	7	128	25	15,8
C ₁₇ 372 12	1,1,13	0	12	132	1	226	2	300	0	58	6	6,1
	1,2,13	1	11	146	4	212	5	286	1	72	3	8,8
	1,3,13	2	10	160	5	198	9	272	1	86	2	11,6
	1,4,13	3	9	174	5	184	13	258	1	100	5	16,3
	1,5,13	4	8	188	6	170	15	244	2	114	9	21,8
	1,6,13	5	7	202	12	156	11	230	3	128	10	24,5
C ₁₈ 386 14	1,7,13	6	6	216	6	142	10	216	6	142	10	10,9
	1,1,14	0	13	132	1	240	2	314	0	58	3	2,4
	1,2,14	1	12	146	5	226	3	300	2	72	3	5,1
	1,3,14	2	11	160	6	212	12	286	1	86	1	7,9
	1,4,14	3	10	174	5	198	29	272	1	100	7	16,7
	1,5,14	4	9	188	13	184	20	258	0	114	10	17,1
C ₁₈ 386 14	1,6,14	5	8	202	23	170	33	244	5	128	17	31,0
	1,7,14	6	7	216	7	156	22	230	9	142	12	19,8
	1,1,15	0	14	132	4	254	1	328	0	58	4	3,3
	1,2,15	1	13	146	3	240	3	314	8	72	3	6,3
	1,3,15	2	12	160	6	226	8	300	1	86	2	6,3
	1,4,15	3	11	174	4	212	22	286	1	100	8	13,0
C ₁₈ 386 14	1,5,15	4	10	188	5	198	14	272	1	114	8	10,4
	1,6,15	5	9	202	26	184	18	258	2	128	10	20,8
	1,7,15	6	8	216	9	170	32	344	10	142	10	22,7
	1,8,15	7	7	230	12	156	11	230	12	156	11	12,3

Как показывает анализ масс-спектров ТМЭ ТКК, их молекулы обладают низкой стабильностью к электронному удару. Пик молекулярного иона чаще всего отсутствует в спектре или не превышает по интенсивности 4% относительно базового. Молекулярная масса ТМЭ ТКК может быть определена по пикам ионов $[M-x]^+$, которые достаточно интенсивны. В табл. 2 приведены структура элиминируемых фрагментов x , их масса и интенсивность пиков ионов $[M-x]^+$ в масс-

Характеристика фрагментов, элиминируемых от молекулярного иона

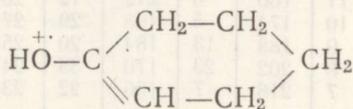
Масса x в $[M-x]^+$	Структура элиминируемых фрагментов	Интенсивность $[M-x]^+$ к базовому пику, %
31	$-OCH_3$	1—10
64	$(-OCH_3)_2+2H$	1
73	$-CH_2-COOCCH_3$	1—8
87	$-(CH_2)_2-COOCCH_3$	1—4
92	$-COOCCH_3+-OCH_3+2H$	3—10
105	$-CH_2-COOCCH_3+-OCH_3+H$	6—13
106	$-CH_2-COOCCH_3+-OCH_3+2H$	2—7
119	$-(CH_2)_2-COOCCH_3+CH_3OH$	3—11
123	$-CH_2-COOCCH_3+CH_3OH+H_2O$	2—17
137	$-(CH_2)_2-COOCCH_3+CH_3OH+H_2O$	5—14

спектрах ТМЭ ТКК. При составлении таблицы за основу взяты данные, приведенные в [15].

В масс-спектрах ТМЭ ТКК присутствуют пики ионов с $m/e = (C-1) - 74$ и $(D-1) - 74$, образующихся при отрыве перегруппировочного иона

$\left[H_2C = C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right]^+$ с $m/e = 74$. В масс-спектре ТМЭ

ТКК C_{17} (рис. 1) самый интенсивный пик из этой серии принадлежит иону с $m/e = 138$. Для всех ТМЭ ТКК значительна серия пиков ионов $[CH_2=CH-(CH_2)_n]^+$, из которых пик иона с $m/e = 55$ ($n=2$) является базовым во всех спектрах, а пик иона с $m/e = 69$ ($n=3$) обладает интенсивностью 48—54% относительно базового. Интенсивность пиков карбметоксила $[COOCCH_3]^+$ с $m/e = 59$ составляет 31—49%. Среди серии пиков иона $[(CH_2)_n-COOCCH_3]^+$ наиболее интенсивен пик при $n=2$ с $m/e = 87$ (40—57%). Перегруппировочные ионы $84+14n$ дают самый интенсивный пик при $n=1$ с $m/e = 98$ (49—81%). Этот ион имеет стерически выгодную структуру шестичленного цикла [14]:



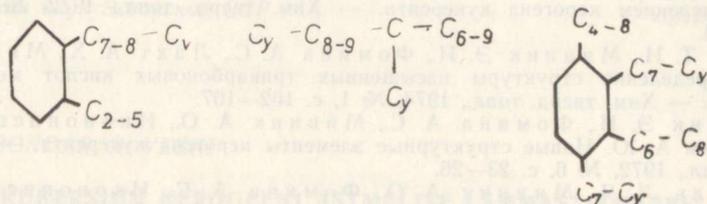
Обсуждение результатов и выводы

До сих пор нет общепринятого мнения о том, свойственны ли структуры, дающие при окислении ТКК, керогенам только некоторых горючих сланцев, или они обычны и распространены. То, что хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов окислительной деструкции многих, помимо кукурсита, горючих сланцев [16, 17] не выявил наличия ТКК в этих продуктах, говорит или об отсутствии вышеуказанных структур, или об их незначительной роли в керогенах этих сланцев, т. к. сам метод хромато-масс-спектрометрии достаточно чувствителен и информативен. Поэтому вероятнее полагать, что образование ТКК — явление относительно редкое, хотя, как было отмечено во введении, они идентифицированы в продуктах окисления еще трех, помимо кукурсита, горючих сланцев [8].

Идентификация пропан-ТКК (C_6) в продуктах окисления керогена кукурсита позволила сделать вывод о наличии в структуре последнего разветвлений в алифатических цепях с числом атомов углерода больше одного или связующих звеньев в его трехмерной структуре [2]. После установления структуры более длинноцепочечных гомологов ТКК и их изомеров, по мнению авторов [4], стало очевидным, что третья карбоксильная группа в α -, β - и γ -положениях не является результатом окисления углерода алифатической связи $C-C$ в керогене.

В работах [18, 19] образование ТКК при окислении керогена кукурсита связывается с наличием в структуре последнего фрагментов $>CH-CH_2-CO-CH_2-$, третичный атом углерода которых входит в циклогексановое кольцо ядра керогена. При окислении таких структурных элементов происходит разрыв как связей $-CH_2-CH_2-$ циклогексанового кольца, так и связи $-CH-CO-$. Такая схема удовлетворительно объясняет образование ТКК не выше C_7 и их генетическую связь с полиненасыщенными жирными кислотами водорослей — общепринятых биопродуктов органического вещества горючих сланцев.

Структурные фрагменты керогена кукурсита, образовавшиеся при полимеризации ненасыщенных жирных кислот C_{16} и C_{18} , в том виде, как они представлены в [20]



допускают образование и более длинноцепочечных чем C_7 ТКК при окислении продуктов fossilization жирных кислот. В этих структурах C_{ν} означает фрагмент керогена, преимущественно циклической структуры, с которым связана жирнокислотная углеродная цепь [20]. Образование ТКК из приведенных структур возможно только при условии окисления третичного углеродного атома одного из разветвлений циклогексанового кольца или фрагмента керогена до карбоксильной группы. Механизм такого окисления 2-метил-циклогексанола-1 описан в [21]. Такое представление объясняло бы также, почему третья карбоксильная группа в идентифицированных до сих пор ТКК находится только у атома углерода основной цепи кислоты. Однако, приведенные выше фрагменты керогена кукурсита не могли бы обеспечить образования длинноцепочечных ТКК с третьей карбоксильной группой в положении, близком к конечным карбоксильным группам (табл. 1).

Итак, анализ представлений о структурных элементах — возможных источниках образования ТКК при окислении керогена кукурсита — не дает объяснения происхождению длинноцепочечных гомологов ТКК. Очевидно, формирование таких структурных элементов следует связывать со специфическими биогенными структурами. Среди известных биомолекул имеются такие, которые содержат в разветвлении алифатической цепи уже готовую карбоксильную группу. Это миколовые, α -алкил- β -оксикислоты, структура которых подробно описана в предыдущем сообщении [12] в связи с обсуждением образования длинноцепочечных МКК из керогена кукурсита. Для того, чтобы предполагаемые структурные элементы керогена, содержащие кислоты типа миколовых или их фрагменты, могли дать при окислительной деструкции ТКК, необходимо допустить диагенетическое элиминирование окси-

группы, например, путем отщепления молекулы воды с образованием двойной связи и последующего ее насыщения водородом в стадии активного ила, как это указано в [22] при обсуждении образования углеводов из β -кетокислот. Миколовые кислоты могут быть связаны с остальной структурой керогена, например, по местам положения двойных связей, число которых в молекулах миколовых кислот микробактерий и родственных им микроорганизмов достигает трех [23]. Выполнение этого условия не обязательно, если учесть, что молекулы миколовых кислот имеют сложную пространственную конфигурацию и большую массу и могут быть включены в макромолекулу керогена без образования химических связей. Предполагаемое участие миколовых кислот в формировании структуры керогена кукурсита объясняло бы происхождение всех идентифицированных до сих пор изомеров ТКК ([3] и табл. 1), образующихся при окислении последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Вески Р. Э., Мянник А. О. Технология химической переработки керогена горючих сланцев сапропелитового типа. — Хим. тверд. топл., 1977, № 3, с. 170—174.
2. Мянник Э. И., Фомина А. С., Пехк Т. И., Мянник А. О. О компонентном составе диметилловых эфиров дикарбоновых кислот, получаемых окислением керогена кукурсита. — Хим. тверд. топл., 1972, № 3, с. 142—144.
3. Пехк Т. И., Мянник Э. И., Фомина А. С., Лахт А. Х., Мянник А. О. Определение структуры насыщенных трикарбоновых кислот методом ЯМР C^{13} . — Хим. тверд. топл., 1974, № 1, с. 102—107.
4. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О., Иконописцева О. А., Эрм А. Ю. Новые структурные элементы керогена кукурсита. — Хим. тверд. топл., 1972, № 6, с. 23—26.
5. Побуль Л. Я., Мянник А. О., Фомина А. С., Иконописцева О. А., Бондарь Е. Б. О принадлежности ди- и трикарбоновых кислот к исходной структуре керогена кукурсита. — Хим. тверд. топл., 1974, № 3, с. 115—122.
6. Побуль Л., Мянник А., Фомина А., Салусте С. О влиянии фациальных изменений при накоплении слоев промышленной пачки кукурсита на химическую структуру керогена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 2, с. 98—102.
7. Побуль Л., Мянник А., Наппа Л., Фомина А., Салусте С., Куузик М., Пайс Р. Об органическом веществе слоев А, В, D и E эстонского горючего сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 4, с. 286—288.
8. Побуль Л. Я., Фомина А. С. Различия в алифатических структурных элементах трех керогенов горючих сланцев морского происхождения. — В кн.: Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Тезисы докладов. Таллин, 1978, с. 77—80.
9. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 235—240.
10. Вески Р., Коэль М., Бондарь Е. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 5—11.
11. Бондарь Е. Количественный анализ многокомпонентных смесей органических кислот. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 241—245.
12. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 3, с. 172—179.
13. Frankel, E., Metlin, S., Rohwedder, W., Wender, J. Hydroformulation of unsaturated fatty esters. — J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1969, v. 46, N 3, p. 133—138.
14. Comeau, D., Laï, R., Charlot, C., Ucciani, E. Synthèse de quelques acides carboxystériques et étude par spectrométrie de masse de leurs diester méthyliques. — Bull. Soc. chim. de France, 1972, N 11, p. 4163—4170.
15. Ryhage, R., Stenhagen, E. Mass spectrometric studies. III. Esters of saturated dibasic acids. — Arkiv kemi, 1959, Bd. 14, Häfte 6, N 45, p. 497—509.

16. Djuričić, M., Murphy, R. C., Vitorovic, D., Biemann, K. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River (Colorado) shale. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, v. 35, N 12, p. 1201—1207.
17. Vitorović, D., Djuričić, M. V., Ilić, B. New structural information obtained by stepwise oxidation of kerogen from the Alexinac (Yugoslavia) shale. — In: *Adv. in Organic Geochemistry*. Paris, 1973.
18. Клесмент И. Алифатические углеродные цепи керогена горючих сланцев. Структура и генезис. — *Изв. АН ЭССР. Хим. Геол.*, 1975, т. 24, № 2, с. 123—129.
19. Клесмент И. Алифатические структуры в составе керогена горючих сланцев. — В кн.: *Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков*. М., 1976, с. 187—195.
20. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита. — *Хим. тверд. топл.*, 1973, № 3, с. 112—118.
21. Гольдман А. М. Окисление кислородпроизводных нафтеновых углеводородов в дикарбоновые кислоты. — Автореф. докт. дис. М., 1970.
22. Breger, I. A. Diagenesis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, v. 19, N 4, p. 297—308.
23. Коронелли Т. В. Липиды микобактерий и родственных микроорганизмов. — В кн.: *Успехи микробиологии*. М., 1977, № 12, с. 164—189.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
25/III 1981

Jevgenia BONDAR, R. VESKI

KUKERSIIDI KEROGEENI ASTMELISE LÄMMASTIKHÄPPELISE OKSÜDEERIVA LÖHUSTAMISE PRODUKTID

4. Alifaatsed trikarboksüülhapped

Artiklis on esitatud andmed kukersiidi kerogeeni astmelisel oksüdeerimisel tekkivate alifaatsete trikarboksüülhapete kohta. Kromatomassispektromeetriliselt määrati happed $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$, milles $n+m=7-14$, ning nende α, α, ω -isomeerid. Nende hapete lähtematerjaliks peetakse seni teadaolevate biomolekulide hulgast mükobakterite mükoolhapteid, mis on kerogeeni diagenesis kaotanud oma hüdroksüülrühma.

Eugenia BONDAR, R. VESKI

INVESTIGATION OF PRODUCTS OF STEPWISE NITRIC ACID OXIDATION OF KUKERSITE KEROGEN

4. Aliphatic tricarboxylic acids

Aliphatic tricarboxylic acids in the range of C_6-C_{19} and of the formula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ have been identified in the oxidative destruction products of kukersite kerogen, using quantitative gas-liquid chromatography. The presence of all available position isomers has been determined for tricarboxylic acids in the range of $\text{C}_{11}-\text{C}_{18}$ ($n+m=7-14$) by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of their trimethyl esters. The formation of α, α, ω -isomers of tricarboxylic acids has been also shown.

The data obtained indicate that among the known biomolecules mycolic acids of mycobacteria and related microorganisms, whose β -hydroxyls have disappeared during the diagenesis of kukersite, are the most suitable to explain the formation of the above isomers of tricarboxylic acids.