

З. ДЕГТЕРЕВА, В. ВЫСОЦКАЯ, А. ФОМИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ГЕЛЬФИЛЬТРАЦИИ

(Представил О. Эйзен)

Известно, что в результате окислительно-гидролитического расщепления керогена сланца образуется полидисперсная смесь кислот различной сложности и гомологической принадлежности, от простых моно- и дикарбоновых до полифункциональных кислот (ПФК) различной средней молекулярной массы (200—1400). Последние, как правило, нелетучи, термически лабильны и потому трудны для исследования, но и наиболее интересны, т. к. представляют самые крупные фрагменты исходной структуры керогена. Выделить их из многокомпонентной смеси — задача сложная, требующая специфических методов. Представляется, что одним из таких методов может быть гельфильтрация. Хотя этот метод сравнительно молод ( $\sim 20$  лет), он уже нашел применение в самых различных областях исследований [1—6].

Нами был опробован метод гельфильтрации для разделения сланцевых ПФК, выделенных из продуктов окисления кукурсита щелочным раствором перманганата калия при  $50^\circ\text{C}$ , проведено фракционирование их с целью выявления наиболее крупных фрагментов и определена их доля в составе смесей; дана их характеристика.

В качестве неподвижной фазы использовались гели G-25, G-50 и LH-20 [2, 7, 8]. При работе на сефадексах G-25 и G-50 в качестве растворителя использовали воду, насыщенную хлороформом, а ПФК разделяли в виде калиевых солей; при работе с LH-20 использовали этиловый спирт (в нем хорошо набухает гель и разделение ПФК можно было проводить в виде свободных кислот). Размеры частиц геля: G-25 и G-50 — 25—100 мк, LH-20 — 80 мк. Полный объем набухшего геля: G-25 — 4—6 мл/г, G-50 — 9—11 мл/г, LH-20 — 3,5—4,5 мл/г. Время набухания — 3 часа при комнатной температуре. Использовались стеклянные колонки различной длины — 16, 39, 95 и 122 см и диаметра — 17, 13 и 11 мм. Скорость фильтрования 12—24 мл/час. Калиевые соли ПФК пропускались в виде 2,4%-ного водного раствора, а свободные ПФК — в виде 2%-ных спиртовых растворов. Концентрация вещества во фракциях-элюатах (отбирались фракции по 2 мл) определялись двумя способами: колориметрическим (ФЭК-56) и весовым — определением веса фракции после выпаривания растворителя. Опыт показал, что для измерения низких концентраций (0,2—0,7%) колориметрический способ недостаточно точен.

Исходные ПФК (пробы приготовлены Побуль Л.) характеризовались следующими показателями (вес. %):  $A_c$  — 2,4; элементный состав: C — 63,5; H — 8,2; N — 0,4; гетероатомы — 27,4. Средняя молекулярная масса (эбулиоскопически) — 2490.



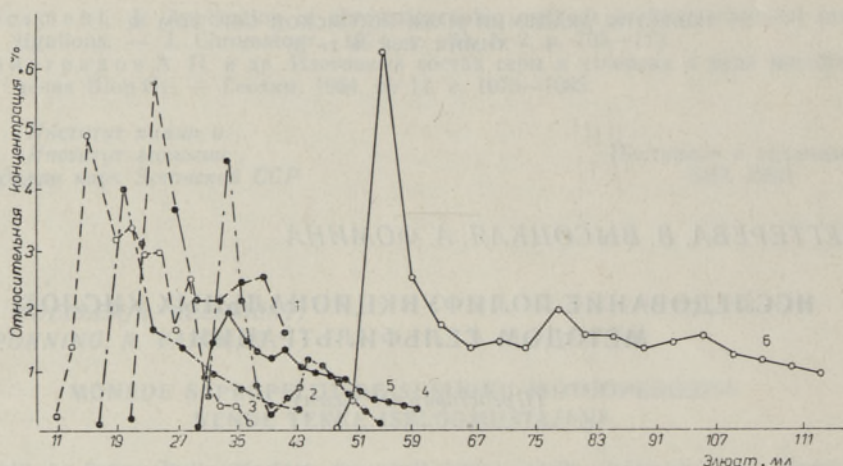
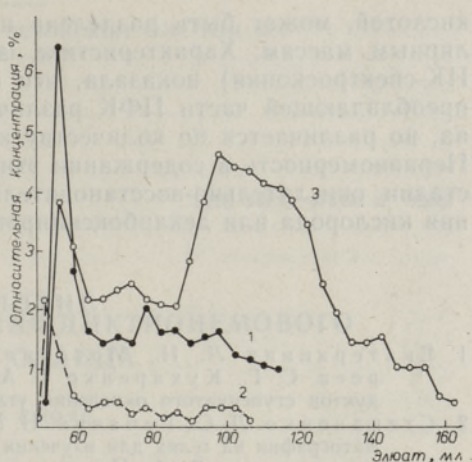


Рис. 1. Выходные кривые гелифльтрации полифункциональных кислот из различных колонок: 1 — калиевые соли кислот, колонка G-25,  $l$  — 39 см; 2 — свободные кислоты, колонка LH-20,  $l$  — 16 см; 3 — калиевые соли кислот, колонка G-50,  $l$  — 16 см; 4 — свободные кислоты, колонка LH-20,  $l$  — 95 см; 5 — градуировочная смесь полиэтиленгликолей, колонка LH-20,  $l$  — 95 см; 6 — свободные кислоты, колонка LH-20,  $l$  — 122 см.

На рис. 1 представлены кривые элюирования смеси ПФК из различных колонок, откуда явствует, что характер распределения кислот во фракциях на сефадексах G-25 и LH-20 подобен (кривые 1 и 2, рис. 1). Эффективность разделения увеличивается с увеличением длины колонки (кривые 3, 4 и 6, рис. 1). Колонку длиной 95 см с LH-20 использовали для препаративного накопления фракций. Эффективность колонки, определенная по методу Глюкауфа, сравнительно невелика (ТТ — 212, высота эффективной ТТ (ВЭТТ) — 0,45 см) и соответствовала 4—7 ТТ дистилляционной колонки. Колонка предварительно была проградуирована по веществам с известными молекулярными массами — полиэтиленгликолям 6000, 4000, 2000 и 600 единиц (кривая 5, рис. 1). При сравнении кривых 4 и 5 рис. 1 видно, что в составе ПФК присутствуют компоненты с молекулярными массами  $>6000$ . Выход фракций, элюированных 40 мл растворителя, т. н. головка, составил 38,2% исходной смеси; остальная часть — хвосты — 61,8%. Из высокомолекулярной головки выделялась щелочно-растворимая часть, составившая 60,2% головки, которая растворялась также и в ацетоне. Средние молекулярные массы щелочно-растворимой части головки и хвостов составили 2970 и 1280 единиц соответственно. 18 фракций, полученных с колонки длиной 95 см, исследовались на элементный состав, данные которого (табл.) указывают на сложность исследуемого продукта. Наблюдается увеличение атомарного отношения О/С от первой до двенадцатой фракции, где оно несколько ниже, чем в предыдущих, но затем это отношение вновь возрастает. ИК-спектры фракций показывают определенную монотонность структуры ПФК. Во всех фракциях наблюдается примерно одинаковой силы полоса поглощения в области  $2930\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  (группы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) и широкая полоса поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$  (водородные связи). Разница наблюдается лишь в области сложного карбонильного поглощения  $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ . Минимально оно в первой фракции, затем сила его увеличивается до третьей фракции с последующими колебаниями в сторону уменьшения или увеличения. Фракции 15—18 заметно отли-



Рис. 2. Выходные кривые геляфильтрации полифункциональных кислот различного происхождения из колонки LH-20, 1 — 122 см: 1 — кислоты, выделенные из керогена кукурсита путем окисления щелочным раствором перманганата калия при 50°; 2 — кислоты, выделенные из керогена кукурсита путем окисления 30%-ной азотной кислотой при 80°; 3 — кислоты сланца месторождения Мандра, выделенные путем окисления 100%-ной азотной кислотой.



чаются от остальных сильным поглощением в низкочастотной области 550—600  $\text{см}^{-1}$  и 790—780  $\text{см}^{-1}$ . Первая соответствует образованию водородной связи

в димерах  $\text{RCOOH}$  и это согласуется с действительностью, поскольку низкомолекулярные моно- и дикарбоновые кислоты выходят из колонки в последнюю очередь. Область 790—780  $\text{см}^{-1}$  относится к колебанию ароматического ядра в фенолкарбоновых кислотах, которые были обнаружены в продуктах окисления кукурсита ранее [9].

С целью получения более четкого разделения была опробована колонка длиной 122 см и диаметром 13 мм, ТТ — 580, ВЭТТ — 0,21 см, на которой получили некоторое улучшение четкости разделения (кривая 6, рис. 1). На этой колонке было проведено разделение смесей ПФК различного происхождения (рис. 2): 1 — от окисления сланца-кукурсита в щелочной среде при 50°; 2 — от окисления его же 30%-ной азотной кислотой при 80°; 3 — от окисления болгарского сланца месторождения Мандра 100%-ной азотной кислотой. Все эти ПФК содержали высокомолекулярную фракцию ( $\text{MM} > 6000$ ), но относительное содержание ее различно для ПФК из разных источников.

Результаты геляфильтрации растворов ПФК показали, что полидисперсная смесь их, получаемая при окислительной деградации керогенов сланцев как щелочным перманганатом калия, так и азотной

Данные элементного состава и атомарные отношения фракций полифункциональных кислот (ПФК), полученных при геляфильтрации через сефадекс LH-20

Номер фракции	C	H	N	O	H/C	O/C
1	65,6	8,2	0,5	25,7	1,5	0,292
2	65,6	8,0	0,5	25,9	1,45	0,297
3	63,8	8,2	0,5	27,5	1,53	0,323
4	63,5	8,2	0,4	27,9	1,54	0,329
5	63,5	8,2	0,4	27,9	1,54	0,329
6	63,0	8,2	0,4	28,4	1,55	0,338
7	63,0	8,1	0,4	28,5	1,53	0,339
8	62,6	8,0	0,4	29,0	1,52	0,347
9	62,1	8,2	0,3	29,4	1,57	0,355
10	61,7	8,2	0,3	29,8	1,58	0,362
11	61,3	7,9	0,4	30,4	1,53	0,371
12	62,0	8,3	0,5	29,2	1,59	0,353
13	61,6	8,2	0,4	29,8	1,58	0,363
Исходная ПФК	63,5	8,2	0,4	27,9	1,54	0,330



кислотой, может быть разделена на более узкие фракции по молекулярным массам. Характеристика этих фракций (элементный состав, ИК-спектроскопия) показала, что основная углеводородная структура преобладающей части ПФК различной молекулярной массы аналогична, но различается по количеству кислородных функциональных групп. Неравномерность в содержании этих функций, по-видимому, зависит от стадии окислительно-восстановительных реакций, стадии присоединения кислорода или декарбоксилирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Екатеринина Л. Н., Мотовилова Л. В., Белякова В. В., Андреев С. Г., Кухаренко Т. А. Исследование фракционного состава продуктов ступенчатого окисления углей. — Хим. тв. топл., 1974, № 1, с. 36.
2. Степаненко Л. С., Ребачук Н. М., Максимов О. В. Использование хроматографии на гелях для изучения состава и реакционной способности гуминовых кислот. — В сб.: Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток, 1972, с. 90—105.
3. Матвеев Н., Ангелова Г., Ковачева В. Разделение экстрактов углей на сефадексе LH-20. — Изв. АН Болгарии, химия, 1974.
4. Barrett, A. J., Northcote, D. H. Apple fruit pectic substances. — Biochem. J., 1963, v. 94, N 3, p. 617—627.
5. Obenaus, R., Neumann, H.-J. Entsalzung mit Janenverzögerungsverfahren. — Naturwissenschaft, 1965, 52, p. 131.
6. Zindenblatt, A. Low molecular weight carbohydrates in urine from secretors and non-secretors of different blood groups. — Nature, 1966, 211, N 5048, p. 531—532.
7. Flodin, P. Dextran gels and their applications in gelfiltration. — Pharmacia, Uppsala, 1962.
8. Дубинин В. Н., Фильков В. А. Фракционирование некоторых почв Молдавии фильтрацией через сефадексы. — Природа, 1968, № 5, с. 85.
9. 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. тв. топл., 1974, № 3, с. 115—122.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
10/IX 1980

Z. DEGTERJOVA, V. VOSSOTSKAJA, A. FOMINA

## POLUFUNKTSIONAALSETE HAPETE GEELFILTRATSIOON

Artiklis on kirjeldatud hapete kõrgmolekulaarse osa eraldamise meetodikat erinevate geelide kasutamise korral, esitatud fraktsioonide spektraalne iseloomustus ja määratud kõrgmolekulaarse osa suurus erineva päritoluga hapete segudes. On tehtud kindlaks, et valdava osa erineva molekulmassiga hapete segude põhiline süsivesinikustruktuur on analoogne.

Z. DEGTERJOVA, V. VYSSOTSKAYA, A. FOMINA

## INVESTIGATION OF THE MIXTURE OF POLYFUNCTIONAL ACIDS BY THE GEL FILTRATION METHOD

In this article, methods of separation of the high molecular part of polyfunctional acids on different gels are described. The fractionation of acid mixtures was carried out, the fractions were characterized spectrally, and the high molecular part in the mixture of acids was determined.

It was established that the basic hydrocarbon structure of the prevalent part of acid mixtures in different-molecular masses is analogous.