

Евгения БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОГО АЗОТНОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты

(Представил О. Эйзен)

В настоящее время считается общепринятым, что прямоцепочечные структурные элементы малопревращенного сапропелитового органического вещества, в том числе керогена сапропелитовых горючих сланцев, происходят от жирных кислот его первичных биопродуцентов. Эти прямоцепочечные структуры или их фрагменты, входящие в состав керогена, становятся доступными для анализа, в частности, газожидкостной хроматографией только после деструкции керогена. Основными деструктивными методами, используемыми для изучения структуры керогена кукерсита (сапропелитового горючего сланца), являются термическая деструкция [1, 2], деструктивная гидрогенизация [3] и окислительная деструкция [4-7]. Общее для всех этих методов — зависимость выхода и состава продуктов деструкции от жесткости выбранных условий. Выбор окислителя и условий окисления имеет немаловажное значение, с точки зрения уменьшения вероятности дальнейшего разрушения первичных продуктов окислительной деструкции. Так, подверженность вторичным превращениям продуктов деструкции перманганатом калия в щелочной среде модельного органического вещества послужила основанием даже для отрицания права расчета количественного содержания алифатического углерода в сапропелитах на основе данных перманганатного окисления [8].

В качестве окислителя в мягких условиях ступенчатого окисления керогена кукерсита азотная кислота была применена впервые. Частично о полученных результатах анализа продуктов деструкции было сообщено ранее [9].

Экспериментальная часть

Условия ступенчатого окисления керогена кукерсита и выделения полученных продуктов, а также их выходы приведены в предыдущих сообщениях [10, 11]. Летучие с водяным паром кислоты удаляли аналогично [12]. Идентификация и анализ свободных летучих с водяным паром кислот и метиловых эфиров кислот эфирных экстрактов растворимых и нерастворимых в азотной кислоте продуктов были проведены на газовом хроматографе ЛХМ-8МД (модель 5) по методике [13].

Хромато-масс-спектрометрический анализ метиловых эфиров кислот эфирного экстракта нерастворимых продуктов VI степени окисления выполнен на хромато-масс-спектрометре LKB (модель 2091, Швеция).

Выход кислот на кероген и их групповой состав (%)

Характеристика кислот окисления	МКК *	ДКК*	ТКК *	Неидентифицированные	Сумма
Выход на кероген	2,2	5,5	1,9	1,3	10,9
Состав хроматографируемых кислот	19,8	50,4	17,4	12,4	100,0

* Сокращения см. в тексте.

Колонка 1 м × 3 мм, 1% OV-17 на хромосорбе W HP (80—100 меш), программирование температуры от 50 до 230 °С со скоростью 4°/мин. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Комплексообразование метиловых эфиров VI степени окисления с мочевиной было проведено по методике [14].

Результаты и обсуждение

Всего при окислительной деструкции керогена кукурсита азотной кислотой было получено 79,3% органических продуктов на кероген, которые были подвергнуты элементному анализу и с которых были сняты спектры ¹H ЯМР. Об этом сообщалось ранее [10, 11]. Эфирные экстракты и летучие с водяным паром кислоты были проанализированы газожидкостной хроматографией. Содержание хроматографируемых компонентов (% на кероген) составило: в растворимых в азотной кислоте продуктах деструкции — 3,5, в нерастворимых — 7,1, в летучих с водяным паром кислотах — 0,3, суммарно в продуктах деструкции I—VII ступеней окисления — 10,9. Газохроматографический анализ показал, что основные продукты окислительной деструкции керогена кукурсита — это алифатические моно-, ди-, а также трикарбоновые кислоты (МКК, ДКК, ТКК), которые составляли в этой сумме 19,8; 50,4 и 17,4% соответственно. Остальные 12,4% — неидентифицированные компоненты (табл.). Кривые, характеризующие

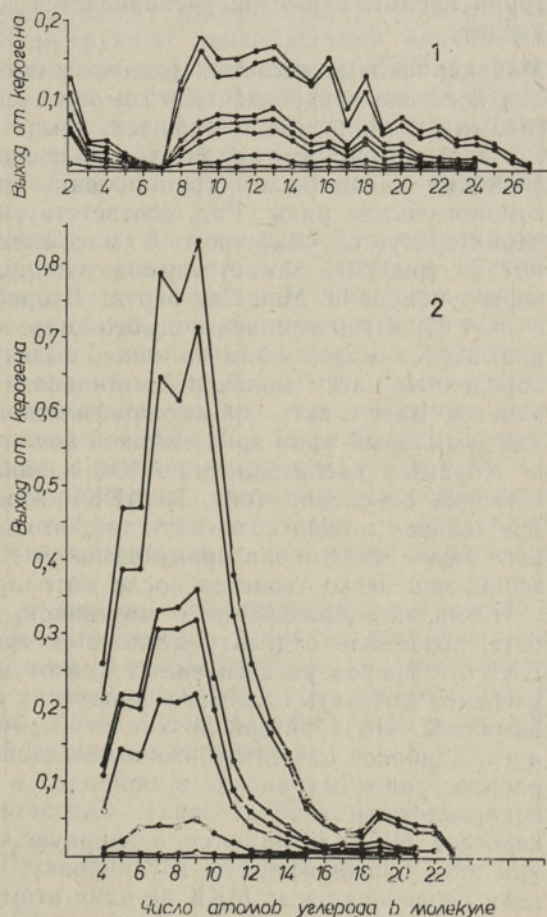


Рис. 1. Кривые, характеризующие выход и распределение МКК (1) и ДКК (2) в I—VII ступенях окисления керогена кукурсита.

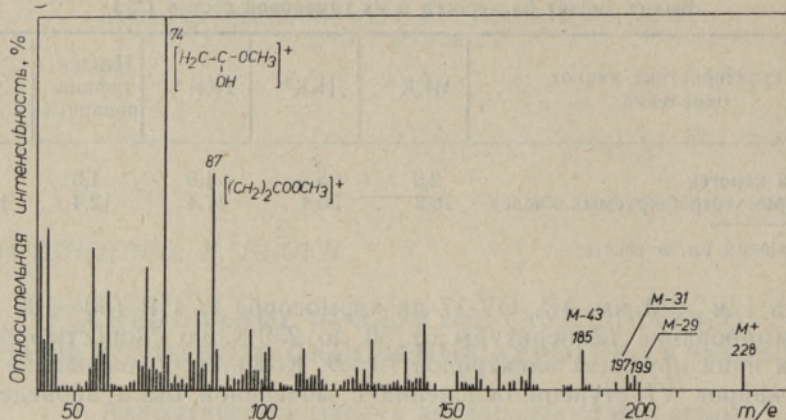


Рис. 2. Масс-спектр метилового эфира тридекановой кислоты, $M=228$.

выходы МКК и ДКК в каждой ступени окисления (рис. 1), получены на основе суммирования выходов во всех предыдущих ступенях. Выход кислот значительно возрастает в третьей и шестой ступенях. В третьей ступени начинает стабилизироваться компонентный состав всех групп кислот, в шестой увеличивается содержание длинноцепочечных кислот.

Монокарбоновые кислоты. Наличие в продуктах окислительной деструкции керогена кукурсита трех гомологических рядов кислот, доказанное газожидкостной хроматографией, было подтверждено хромато-масс-спектрометрическим анализом. Масс-спектры отдельных хроматографических пиков были сгруппированы по характерным признакам в гомологические ряды. Ряд, соответствующий метиловым эфирам МКК, характеризуется наличием в масс-спектрах максимального пика с m/e 74 (рис. 2), соответствующего иону, образуемому в результате перегруппировки Мак-Лафферти. Второй по интенсивности пик иона с m/e 87. Отличительная особенность масс-спектров метиловых эфиров МКК — это наличие пика молекулярного иона, позволяющего определить массу молекулы метилового эфира МКК. На рис. 2 приводится масс-спектр хроматографического пика, идентифицированного как метиловый эфир тридекановой кислоты ($M=228$) [15].

Характер распределения МКК в общих чертах сохраняется во всех ступенях окисления (рис. 1, МКК). Минимум для энантовой кислоты (C_7) скорее можно объяснить тем, что при выделении летучих с водяным паром кислот она практически уже нелетуча, а в виде метилового эфира она легко теряется после метилирования нелетучих кислот.

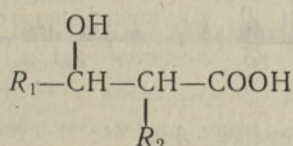
Комплексообразование с мочевиной, примененное в настоящей работе, позволило отделить метиловые эфиры прямоцепочечных МКК и ДКК от эфиров разветвленных кислот и ТКК и таким образом более уверенно доказать наличие в продуктах окисления высших МКК. Было выявлено, что в интервале кислот $C_{16}-C_{24}$ преобладают четные гомологи, наиболее отчетливо это отмечается для МКК C_{16} и C_{18} — самых распространенных кислот в природе, в том числе и в синезеленых водорослях (цианобактериях). Считается [16], что при фоссилизации керогена МКК внедряются в ядерную часть его макромолекул, теряя при этом сложноэфирную группировку, что ведет к укорочению длины цепи первоначальных МКК на один атом углерода.

«Ресинтез» монокарбоновых кислот с прежней длиной цепи возможен, однако, при условии превращения в карбоксильную группу третичного углеродного атома ядра, связанного с остаточной цепью МКК. Но вполне возможно также, что полученные в результате деструкции керогена кукурсита МКК C_{16} и выше — это кислоты исходных биопродуцентов, включенные в матрицу макромолекулы и химически не связанные с ее структурой. В пользу этого говорит тот факт, что длинноцепочечные четные МКК появляются в продуктах последних ступеней окисления (рис. 1, МКК), т. е. только после «разрыхления» первоначальной структуры макромолекулы керогена окислителем, а также факт наличия тех же кислот в составе битумоида кукурсита, в том числе слоя *B* [17] — объекта данного исследования.

Отметим, что распределение МКК гексанового экстракта продуктов озонирования гдовского сланца (кукурсита) в интервале C_7 — C_{18} [7] лишь незначительно отличается от приведенного на рис. 1. Совпадение характера распределения МКК, образующихся при деструкции разными окислителями, позволяет с большей уверенностью судить о наличии в керогене кукурсита структурных единиц, дающих при окислительной деструкции МКК C_9 и C_{13} . Образование МКК C_9 объясняется сравнительной легкостью окисления ненасыщенных биогенных МКК по двойной связи, которая находится между девятым и десятым атомами углерода. Двойная связь в жирных кислотах под влиянием катализаторов, например, минеральной составляющей сланца в процессе его диагенеза и катагенеза может мигрировать [1, 18], в результате чего при окислительной деструкции ненасыщенных кислот или их фрагментов возможно образование широкой гаммы МКК в интервале C_{10} — C_{15} . Деструкция идет и в местах присоединения кислорода по двойным связям, которое произошло в ходе превращения органического вещества сланца. Кислоты с длиной цепи в указанном интервале могут образоваться и из более длинноцепочечных насыщенных МКК и их фрагментов.

Однако нет удовлетворительного ответа на вопрос о происхождении длинноцепочечных структурных единиц (C_{20} и выше) в древних сапропелитах, в том числе и в кукурсите. Наличие длинноцепочечных жирных кислот в продуктах окислительной деструкции керогена кукурсита было нами ранее объяснено влиянием биомассы и продуктов метаболизма гетеротрофных бактерий и грибов [9, 19]. Основывалось это предположение на редких сообщениях о том, что некоторые патогенные бактерии содержат насыщенные МКК C_{22} , C_{24} и C_{26} [20]. Длинноцепочечные кислоты свойственны и некоторым дрожжам [21]. МКК C_{20} и выше характерны для медленно растущих патогенных и условно патогенных форм микобактерий, а также как исключение — для сапрофитных быстрорастущих форм микобактерий и для части нокардий и коринебактерий [22].

Необходимо отметить, что вплоть до последнего времени вне поля зрения геохимиков, изучающих органическое вещество осадочных пород, остаются миколовые кислоты микобактерий и родственных им микроорганизмов. У других микроорганизмов эти кислоты отсутствуют [22]. Они представляют собой высокомолекулярные β -оксикислоты с длинной алифатической цепью в α -положении:



Согласно Ледереру [23], миколовые кислоты условно разделяются на: а) кориномиколовые $C_{28}-C_{40}$; б) нокардомиколовые $C_{40}-C_{60}$ и в) микобактериальные миколовые $C_{60}-C_{90}$. Преимущественное количество углеродных атомов в радикале R_2 у миколовых кислот патогенных видов бактерий 22 и 24, у нокардомиколовых — 8, 10, 12 и 14, у кориномиколовых — 12, 14 и 16, у кислот сапрофитных микобактерий 10, 12 и 14, но во многих случаях эти цепи короче [22]. Радикал R_1 для нокардомиколовых и микобактериальных миколовых кислот значительно длиннее радикала R_2 . Он может содержать кроме того различное число двойных связей, боковых метильных групп, циклопропановых колец, а также функциональные группы [22–24]. Благодаря своему строению миколовые кислоты не менее реакционноспособны, чем МКК. Фрагменты миколовых кислот, наряду с упоминавшимися уже длинноцепочечными жирными кислотами микобактерий и некоторых грибов (если иметь в виду изученность липидов микроорганизмов) — пока единственные биогенные структуры, с которыми можно связывать образование длинноцепочечных МКК при окислительной деструкции органического вещества древних сапропелитов, а также длинноцепочечных парафинов и олефинов при полукоксовании последних. На более широкую распространенность миколовых кислот, чем считалось до сих пор, указывает работа об идентификации этих кислот в почвенных экстрактах [25].

Дикарбоновые кислоты. Диметилвые эфиры ДКК характеризуются низкой стабильностью к электронному удару. Поэтому на масс-спектрах, соответствующих гомологическому ряду диметилвых эфиров ДКК, отсутствуют пики молекулярных ионов и массу молекулы можно определить по пикам ионов с m/e $M-31$, $M-64$ и $M-73$. Характеристическими для диметилвых эфиров ДКК являются ионы с $m/e=74$, 84, 87, 98, 112 [26]. Масс-спектр хроматографического пика, идентифицированного как диметилвый эфир тридекадикарбоновой кислоты ($M=300$), приведен на рис. 3. Дикарбоновые кислоты (рис. 1, ДКК), начиная с третьей ступени окисления, имеют явно выраженный максимум в интервале C_7-C_9 . Начиная с шестой ступени, несколько возрастает содержание высших гомологов $C_{19}-C_{22}$. При окислении керогена кукурсита слоя *B* перманганатом калия в щелочной среде при 50° были получены в максимальных количествах поэтапно

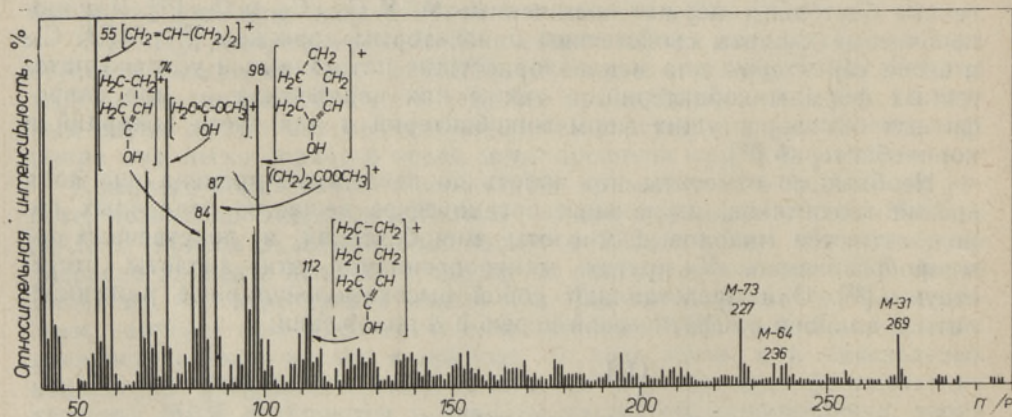


Рис. 3. Масс-спектр диметилвого эфира тридекадикарбоновой кислоты, $M=300$.

ДКК C_4 , C_6-C_7 и C_7 [27], суммарно C_7 [28]. Одновременно было показано, что окисление при 20° дает максимум выхода более длинноцепочечных дикарбоновых кислот C_7-C_{10} [27], так же как и при окислении азотной кислотой.

По сравнению с МКК ДКК значительно менее информативны. Это относится в первую очередь к кислотам $\leq C_6$, которые с одинаковой степенью вероятности могут образоваться как из циклических, так и из ациклических структур различного строения. Так как макроциклы в природе редки, происхождение ДКК $\geq C_7$ можно приписывать уже прямоцепочечным структурным элементам керогена кукерсита. По всей вероятности, существенная часть образовавшихся ДКК C_7-C_9 связана с продуктами превращения МКК, рассмотренного выше. В результате полимеризации ненасыщенных МКК C_{16} и C_{18} можно ожидать образования цепей с закрытыми концами, длиной именно C_7-C_9 [29]. Другим важным источником образования ДКК, в том числе C_7-C_9 , служат остатки насыщенных МКК в керогене, а также вполне возможно, и фрагменты миколовых кислот.

Сумма МКК C_n и ДКК C_n , образующихся при окислении кукерсита, а также парафинов C_{n-1} и 1-олефинов C_{n-2} , образующихся при полукоксовании и конверсии с водным формиатом натрия, представлена на рис. 4. Такое сравнение прямоцепочечных фрагментов структурных единиц керогена кукерсита основывается на [16], только включение ДКК носит несколько формальный характер, ДКК $\leq C_6$ в расчет не включены. Данные по количеству парафинов и 1-олефинов взяты из [3].

Близость составов и сходный характер распределения фрагментов структурных единиц керогена кукерсита, полученных различными деструктивными методами (рис. 4), повышает достоверность данных каждого из этих методов и выводов на их основе и указывает на перспективность мягкого ступенчатого азотнокислотного окисления в исследованиях структуры керогена горючих сланцев.

Авторы благодарят Г. В. Головкина за проведение хромато-масс-спектрометрического анализа.

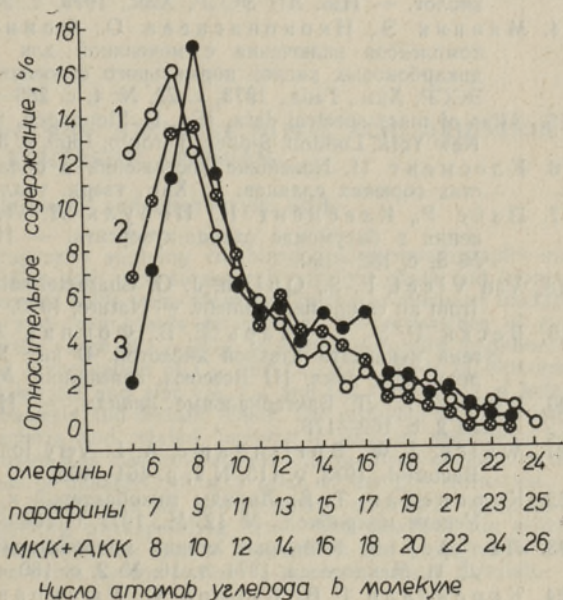


Рис. 4. Кривые распределения прямоцепочечных фрагментов структурных единиц керогена кукерсита в виде кислот (1), парафинов и олефинов конверсии с водным формиатом натрия (2) и парафинов и олефинов полукоксования (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при генезисе эстонского горючего сланца-кукерсита. — Хим. тверд. топл., 1973, № 2, с. 33—39.
2. Urov, K. E. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. — J. analyt. applied pyrolysis, 1980, N 1, p. 323—338.
3. Klesment, I., Narra, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, v. 59, N 2, p. 117—122.
4. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
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 кукерсита. — Хим. тверд. топл., 1974, № 3, с. 115—122.
6. Егорьков А. Н., Мостецкий И., Яковлев В. И., Проскуряков В. А. Исследование продуктов ступенчатого озонирования керогена. — Хим. тверд. топл., 1977, № 2, с. 57—64.
7. Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов. — Хим. тверд. топл., 1979, № 4, с. 122—127.
8. Фомина А. С., Побуль Л. Я. О возможности определения алифатических структур твердого топлива, исходя из результатов окислительной деструкции. — Хим. тверд. топл., 1980, № 2, с. 47—52.
9. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Об участии микробного материала в структуре керогена кукерсита. — В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Тез. докл. V Всесоюз. семинара. Изд. МГУ, 1976, с. 185—186.
10. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 235—240.
11. Вески Р., Коэль М., Бондарь Е. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 5—11.
12. Вески Р., Палу В. О прямоцепочечных алифатических структурах в горючем сланце месторождения «Мандра». — Изв. АН ЭССР, Хим., 1980, т. 29, № 4, с. 256—261.
13. Бондарь Е. Количественный анализ многокомпонентных смесей органических кислот. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 241—245.
14. Мянник Э., Иконописцева О., Фомина А., Мянник А. Применение комплексов включения с мочевиной для разделения диметилловых эфиров дикарбоновых кислот нормального строения и α -метил-изомеров. — Изв. АН ЭССР, Хим., Геол., 1973, т. 22, № 4, с. 283—287.
15. Atlas of mass spectral data. (Ed. E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty). New York, London, Sidney, Toronto, 1969, v. 3.
16. Клесмент И. Новейшие достижения в области изучения органического вещества горючих сланцев. — Хим. тверд. топл., 1978, № 4, с. 36—41.
17. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 182—190.
18. Van Vleet, E. S., Quinn, J. G. Characterisation of monounsaturated fatty acids from an estuarine sediment. — Nature, 1976, v. 262, N 5564, p. 126—128.
19. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Ступенчатое окисление керогена кукерсита азотной кислотой. В кн.: Химия и технология твердого топлива. Тез. докл. III Всесоюз. совещания. М., 1976, с. 123—124.
20. Рубан Е. Л. Бактериальные липиды. — Изв. АН СССР, Сер. биол., 1974, № 2, с. 162—178.
21. Welch, J. W., Burlingame, A. L. Very long-chain fatty acids in yeasts. — J. Bacteriol., 1973, v. 115, N 1, p. 464—466.
22. Коронелли Т. В. Липиды микобактерий и родственных микроорганизмов. — Успехи микробиол., № 12, М., 1977, с. 164—189.
23. Ледерер Э. Клеточная стенка микобактерий. — Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 2, с. 180—196.
24. Коронелли Т. В., Стоева С., Ушакова Н. А., Розынов Б. В. Липид-

ный состав углеводородокисляющей микобактерии, выделенной из вод Арктики. — Микробиол., 1977, т. 46, вып. 6, с. 1070—1073.

25. Лукашенко И. М., Гутнев Г. Г., Бродский Е. С., Хмельницкий Р. А. Идентификация миколовых кислот в почвенных экстрактах методом масс-спектрометрии. — Изв. Тимирязевской с.-х. академ., 1979, вып. 4, с. 191—193.
26. Ryhage, R., Stenhagen, E. Mass spectrometric studies. III. Esters of saturated dibasic acids. — Arkiv kemi, 1959, Bd. 14, N. 6, N 45, S. 497—509.
27. 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. 96—102.
28. Побуль Л., Мянник А., Наппа Л., Фомина А., Салусте С., Куузик М., Пайс Р. Об органическом веществе слоев *A*, *B*, *D* и *E* эстонского горючего сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1978, т. 27, № 4, с. 286—288.
29. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукурсита. — Хим. тверд. topl., 1973, № 3, с. 112—118.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IX 1980

Jevgenia BONDAR, R. VESKI

KUKERSIIDI KEROGEENI ASTMELISE LÄMMASTIKHAPPELISE OKSÜDEERIVA LÖHUSTAMISE PRODUKTID

3. Alifaatsed mono- ja dikarboksüülhapped

Artiklis esitatud uurimistulemustest selgub, et kukersiidi kerogeeni lõhustamisel lämmastikhappete tekivad mono- (C_2 — C_{27}) ja dikarboksüülhapped (C_4 — C_{22}). Vahemikus C_{16} — C_{24} on ülekaalus paarisarvulised monokarboksüülhapped. Tõenäoliselt viitab see kukersiidi esmase lähteaine, sinivetikate küllastunud rasvhapete (C_{16} ja C_{18}) suhteliselt heale säilimisele kerogeenis. Oletatakse ka, et rasvhapete C_{20} , C_{22} ja C_{24} esinemine oksüdatsiooniproduktides võib olla seotud pärmide vastavate rasvhapetega. Mükobakterite mükoalhappeid on vaadeldud kui pika ahelaga rasvhapete võimalikke lähteaineid. Dikarboksüülhapetest on kõige sagedasemad C_7 — C_9 .

Eugenia BONDAR, R. VESKI

INVESTIGATION OF PRODUCTS OF STEPWISE NITRIC ACID OXIDATION OF KUKERSITE KEROGEN

3. Aliphatic mono- and dicarboxylic acids

By the use of gas liquid chromatography applying combined gas chromatographic-mass spectrometric analysis and clatratation with urea to separate straight chain and branched compounds, the mono- and dicarboxylic acids were identified in the products of oxidative destruction of kukersite kerogen, and their yields determined. The prevalence of even-numbered monocarboxylic acids in the range of C_{16} — C_{24} , in comparison with neighbouring odd ones, indicates relatively good preservation of C_{16} and C_{18} fatty acids of blue-green algae — the main precursors of kukersite and also C_{20} , C_{22} and C_{24} fatty acids of heterotrophic organisms, supposed mycobacteria and certain yeasts. The probable participation of mycolic acids of the said mycobacteria and related bacteria in forming especially long structural elements ($\geq C_{20}$) of kerogen was also pointed out. The majority of dicarboxylic acids C_7 — C_9 , in turn, show the role of unsaturated fatty acids at kerogen formation.

It was also shown that the distribution of straight-chain structural elements of kukersite kerogen obtained by summing corresponding mono- and dicarboxylic acids is substantially similar to the distribution of the sum of *n*-paraffins and 1-olefins in semi-coking oil and in decomposition products by conversion in aqueous sodium formiate.