

Р. ВЕСКИ, М. КОЭЛЬ

СПЕКТРОСКОПИЯ ПМР В ИССЛЕДОВАНИЯХ
ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ САПРОПЕЛИТОВ

R. VESKI, M. KOEL. ¹H-NMR-SPEKTROSKOPIA KASUTAMINE SAPROPELIIITIDE OKSÜDATSIIO-
NIPRODUKTIDE UURIMISEL

R. VESKI, M. KOEL. APPLICATION OF THE ¹H NMR SPECTROSCOPY IN THE STRUCTURE
ANALYSIS OF OXIDATION PRODUCTS OF SAPROPELITES

Представлена О. Эйзенем

В исследованиях структуры керогена горючих сланцев и других сапропелитов широко применяются деструктивные методы анализа [1]. Лишь более низкомолекулярные продукты деструкции идентифицируются на молекулярном уровне. При окислительной деструкции, особенно при мягкой ступенчатой, наряду с низкомолекулярными продуктами образуются в значительных количествах высокомолекулярные — более близкие к исходной структуре керогена, но труднее поддающиеся анализу. Продукты термической деструкции каустобиолитов, битумоиды последних, а также нефть анализируются с помощью спектроскопии ЯМР уже сравнительно продолжительное время [2–5]. Но только совсем недавно спектроскопией ЯМР стали анализироваться продукты окислительной деструкции [6, 7]. Их спектры отличаются от спектров продуктов термиче-

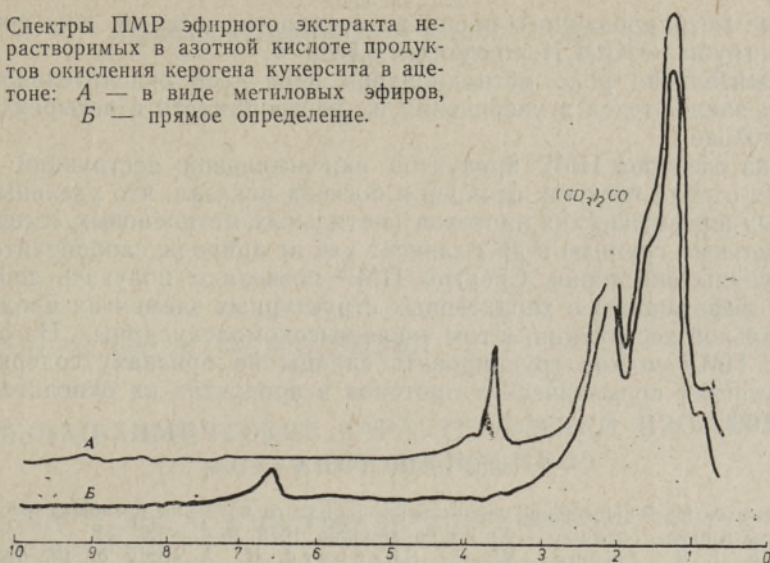
Химические сдвиги индивидуальных карбоновых кислот и их солей (в м. д. от ТМС)

Кислота или ее соль	Растворитель	CH ₃ —	—(CH ₂)—	—(CH ₂) ^β —	—(CH ₂) ^α —
Пеларгоновая					
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	CCl ₄	0,90	1,28	1,60	2,30
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	(CD ₃) ₂ CO	0,90	1,28	1,65	2,20
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOK	D ₂ O	0,90	1,28	трудно опр.	2,13
Глутаровая					
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	(CD ₃) ₂ CO	—	—	1,90 г*	2,36 к**
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	D ₂ O	—	—	1,81	2,33
NaOOC-(CH ₂) ₃ -COONa	D ₂ O	—	—	1,63	2,00
Себациновая					
HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	(CD ₃) ₂ CO	—	1,32	трудно опр.	2,25
KOOC-(CH ₂) ₈ -COOK	D ₂ O	—	1,30	трудно опр.	2,15

* г — триплет.

** к — квартет.

Спектры ПМР эфирного экстракта нерастворимых в азотной кислоте продуктов окисления керогена кукерсита в ацетоне: А — в виде метиловых эфиров, Б — прямое определение.



ской деструкции в первую очередь сигналами протонов в α -положениях по отношению к карбоксильным группам.

Из-за плохой растворимости продуктов окислительной деструкции в применяемом обычно растворителе CCl_4 для продуктов перманганатного окисления грин-риверского сланца был применен в качестве растворителя пиридин- d_7 [6], для продуктов азотнокислого окисления керогена диктионемового сланца — D_2O [7]. Применение D_2O в качестве растворителя требует предварительной нейтрализации продуктов окислительной деструкции водным раствором щелочи. Вода затем выпаривается, остаток высушивается в вакууме и растворяется в D_2O . В качестве внутреннего стандарта с некоторым приближением можно использовать сигнал HDO (зависит от температуры) или DCC [6]. Для пересчета сигналов протонов соединений, снятых в D_2O , относительно ТМС был применен диоксан (сигнал 3,56 м. д.), растворимый как в D_2O , так и в органических растворителях. Снятие спектров (см. таблицу) индивидуальных кислот в органических растворителях и в D_2O и солей кислот в D_2O показало, что в D_2O наблюдается смещение сигналов алифатических протонов в сильнополюсную область, причем для солей в большей степени, чем для кислот. Эти сдвиги значительнее для α -протонов карбоксильных групп.

Недостатком D_2O как растворителя являются сравнительно мощные сигналы HDO и полос вращения в середине спектра. Наличие сигналов исследуемых веществ в центральной части спектра контролируется параллельным снятием спектров в ацетоне- d_6 или метаноле- d_4 , являющихся сравнительно хорошими растворителями для продуктов азотнокислотного окисления сапропелитов. При использовании только ацетона- d_6 в качестве растворителя возникают определенные трудности с идентификацией сигналов протонов карбоксильных групп, которые при увеличении концентрации исследуемого вещества сдвигаются в сторону слабого поля. Это указывает на некоторую связь между протонами карбоксильной группы и растворителем. Сигналы протонов карбоксильных групп продуктов окислительной деструкции при снятии в ацетоне- d_6 дают иногда сигналы в диапазоне сигналов для ароматических протонов. Спектр этого же продукта, но метилированного диазо-метаном, позволяет отличить эти сигналы от ароматических (рисунок).

В спектре метилированного продукта появляется острый пик сигнала протонов групп $-\text{COOCH}_3$ со сдвигом 3,75 м. д.

Положительная роль метилирования продуктов окислительной деструкции заключается в увеличении их растворимости в четыреххлористом углеводе.

Анализ спектров ПМР продуктов окислительной деструкции керогена целого ряда горючих сланцев и богхеда показал, что удельный вес отдельных алифатических протонов (метильных, метиленовых, соседних к карбоксильным группам и др.) зависит как от природы сапропелита, так и от глубины окисления. Спектры ПМР позволяют получить дополнительную информацию о характерных структурных элементах продуктов окислительной деструкции, в том числе высокомолекулярных. На основе спектров ПМР можно группировать сланцы по признаку содержания или отсутствия ароматических протонов в продуктах их окислительной деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р. Новейшие достижения в области изучения органического вещества горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1978, № 4, с. 36—41.
2. Brown, J. K., Ladner, W. R., Sheppard, N. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. I — The measurement and interpretation of the spectra. — Fuel, 1960, v. 39, N 1, p. 79—86.
3. Schweighardt, F. K., Retcofsky, H. L., Friedel, R. A. Chromatographic and n. m. r. analysis of coal liquefaction products. — Fuel, 1976, v. 55, N 4, p. 313—317.
4. Clutter, D. R., Petrakis, L., Stenger, R. L., Jensen, R. K. Nuclear magnetic resonance spectrometry of petroleum fractions. — Analyt. Chem., 1972, v. 44, N 8, p. 1395—1405.
5. Лилле Ю., Пехк Т., Пурре Т., Биттер Л. Исследование структуры тяжелой сланцевой смолы методом ЯМР-спектроскопии. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1973, т. 22, № 1, с. 17—25.
6. Young, D. K., Yen, T. F. The nature of straight-chain aliphatic structures in Green River kerogen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 10, p. 1411—1417.
7. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктронемового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 32—39.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XII 1978