

Р. ВЕСКИ, Вилья ПАЛУ

О ПРЯМОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ В ГОРЮЧЕМ СЛАНЦЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «МАНДРА»

(Представил О. Эйзен)

Хорошо известно, что для гумолитов характерно наличие циклических, а для сапропелитов — прямоцепочечных структур. Если циклические структуры в гумолитах, по всей вероятности, преобладают всегда, то этого нельзя сказать об алифатических структурах в сапропелитах. В ходе катагенеза и метаморфизма, а может быть и раньше, в них возрастает доля циклических структур.

Количество и длина прямоцепочечных структур органического вещества (ОВ) отражаются на составе продуктов его деструкции. Для анализа более низкомолекулярных продуктов широко применяются хроматографические методы, а для анализа более высокомолекулярных — различные спектральные методы, в том числе и спектроскопия ЯМР.

Появились работы, посвященные применению спектроскопии ^1H ЯМР. С помощью спектров ^1H ЯМР были изучены продукты окислительной деструкции сапропелитов: природа алифатических структур грин-риверского сланца [1] и природа продуктов ступенчатого азотно-кислотного окисления керогена кукерсита [2], а также выявлено наличие ароматических структур в диктионемовом [3] и других сланцах [4].

Объектом настоящего исследования является сланец месторождения «Мандра» (НР Болгария). Известно, что он дает высокий выход смолы полукоксования — 65% от ОВ сланца [5], что продукты его окислительной деструкции содержат длинноцепочечные моно- (до C_{27}) и дикарбоновые (до C_{25}) кислоты [6], а цепи *n*-алканов низкотемпературной деструктивной гидрогенизации и полукоксования еще длиннее — до C_{37} [7]. В битумоиде содержатся также длинноцепочечные структуры: моно- (до C_{34}) и дикарбоновые кислоты (до C_{28}) и *n*-алканы (до C_{34}) [8].

В настоящей работе делается попытка оценить количество этих прямоцепочечных структур в мандраском сланце с помощью традиционной газожидкостной хроматографии (ГЖХ), элементного анализа и спектроскопии ^1H ЯМР.

Методика исследования

Измельченный до 0,1 мм эоценовый сланец месторождения «Мандра» (характеристику см. в табл. 1) экстрагировали в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (3:1). Окислению концентрированной HNO_3 ($d_4^{20} = 1,53$) был подвергнут декарбонатизированный 5%-ной

Таблица 1

Характеристика сланца месторождения «Мандра» и продуктов окислительной деструкции азотной кислотой

Объект исследования	Зола, %	Выход ОВ от ОВ сланца, %	Элементный состав ОВ, %				Н/С	Выход от соотв. эле- мента слан- ца, %	
			С	Н	N	O		С	Н
Исходный сланец *	56,8	100,0	76,2	10,6	1,4	11,8	1,67	100,0	100,0
Сланец после обработки 5%-ной HNO ₃	48,6	100,0	76,3	10,5	1,6	11,6	1,67	100,1	99,6
Битумоид	0,50	2,4	83,1	12,0	0,6	4,3	1,73	2,6	2,7
Нерастворимые продукты окисления									
эфирный экстракт	1,57	18,0	58,6	7,3	4,4	29,7	1,49	13,8	12,4
ацетоновый экстракт	1,84	48,8	57,6	5,7	5,0	31,7	1,19	36,9	26,2
щелочной экстракт	1,00	2,7	66,6	7,6	4,3	21,5	1,36	2,3	1,9
Растворимые продукты окисления									
эфирный экстракт	0,11	18,6	53,7	7,8	0,6	37,9	1,74	13,1	13,7
ацетоновый экстракт **	8,04	9,0	15,1	—	—	—	(1,74)	1,8	1,9
высвобождающиеся при обработке водой кисло- ты	9,97	3,6	42,4	6,1	3,6	47,9	1,73	2,0	2,1
Летучие с водяным па- ром кислоты	нет	5,2	39,6	7,2	1,1	52,1	2,18	2,7	3,5

* Минеральная углекислота 13,2%, ОВ рассчитано на основе данных обработки сланца 10%-ной HCl — 33,0%.

** Из-за присутствия нитратов с кристаллизационной водой данные даны только по углероду, в дальнейших расчетах исходили из отношения Н/С эфирного экстракта.

азотной кислотой сланец. Загрузку сланца в кислоту осуществляли при 0—7 °С, затем температуру поднимали до 80° в течение 5,5 ч, после чего реакцию смесь охлаждали и разбавляли водой. Растворимые и нерастворимые в слабой азотной кислоте продукты разделяли фильтрованием. Азотную кислоту и летучие с водяным паром кислоты отгоняли в вакууме. Последние выделяли из полученного дистиллята нейтрализацией, упариванием, подкислением и экстрагированием эфиром. Остаток отгонки растворимых продуктов и нерастворимые продукты сушили в вакууме и подвергали отдельно экстрагированию в аппарате Сокслета последовательно эфиром и ацетоном. Из нерастворимых продуктов окисления 1%-ной щелочью был дополнительно выделен и осажден соляной кислотой щелочной экстракт, из растворимых продуктов — высвобождающиеся при обработке водой кислоты.

Средние молекулярные массы определялись эбуллиоскопически в ацетоне [9], карбоксильные группы алкалиметрически в водно-ацетоновом растворе.

Содержание минеральной углекислоты сланца определяли согласно ГОСТу 6382-52, элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе 185 CNH фирмы Hewlett-Packard (США). Спектры ¹H ЯМР снимали на спектрометре BS 487 С фирмы TESLA (Чехословакия) с рабочей частотой 80 Мгц по методике [2-4]. Отнесение областей протонного поглощения продуктов окислительной деструкции сланца к его молекулярной структуре проводили согласно [2]. Углерод в метиленовых группах прямых цепей рассчитывали на основе [1].

Результаты и обсуждение

На основе данных спектров ^1H ЯМР об отношении площади сигналов протонов метиленовых групп прямых цепей ($H_R \sim 1,05-1,45$ м. д.) к общей площади сигналов алифатических протонов ($H \sim 0,5-3,5$ м. д.) (см. табл. 2 и рисунок) и данных о количестве ионизированных протонов H_i/H (табл. 2) и атомном отношении H/C (табл. 1) был рассчитан выход углерода метиленовых групп прямых цепей от общего количества углерода в продуктах окислительной деструкции (табл. 2) по формуле:

$$C_R/C = 1/2 (H_R/H)_{NMR} (1 - H_i/H) H/C \cdot 100, \%$$

Таблица 2

Распределение протонов по данным ^1H ЯМР и расчет выхода углерода и водорода прямоцепочечных структурных единиц продуктов деструкции от углерода и водорода ОВ сланца

Объект исследования	Распределение протонов, %					H_i/H , %	C_R/C , %	Доля прямоцепочечных структур, %	
	CH_3	CH_2^*	$\beta\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2$	Аром.			по С	по Н
Битумоид	18	57	14	11	нет	1	48	1,3	1,5
Нерастворимые продукты									
эфирный экстракт	10	35	18	37	нет	8	24	3,3	4,3
ацетоновый экстракт	13	32	22	33	нет	11	17	6,3	8,4
щелочной экстракт	11	33	23	33	нет	5	21	0,5	0,6
Растворимые продукты									
эфирный экстракт	10	29	26	35	нет	15	21	11,3**	11,8**
ацетоновый экстракт	5	23	17	55	нет	21	16	0,3	0,4
высвобождающиеся при обработке водой кислоты	—	—	—	—	—	—	—	1,8**	1,9**
Летучие с водяным паром кислоты	18	36	22	22	2	17	32	1,6**	2,1**
Для суммарного продукта окисления	11	32	22	35	следы	12	20	25,1	29,7

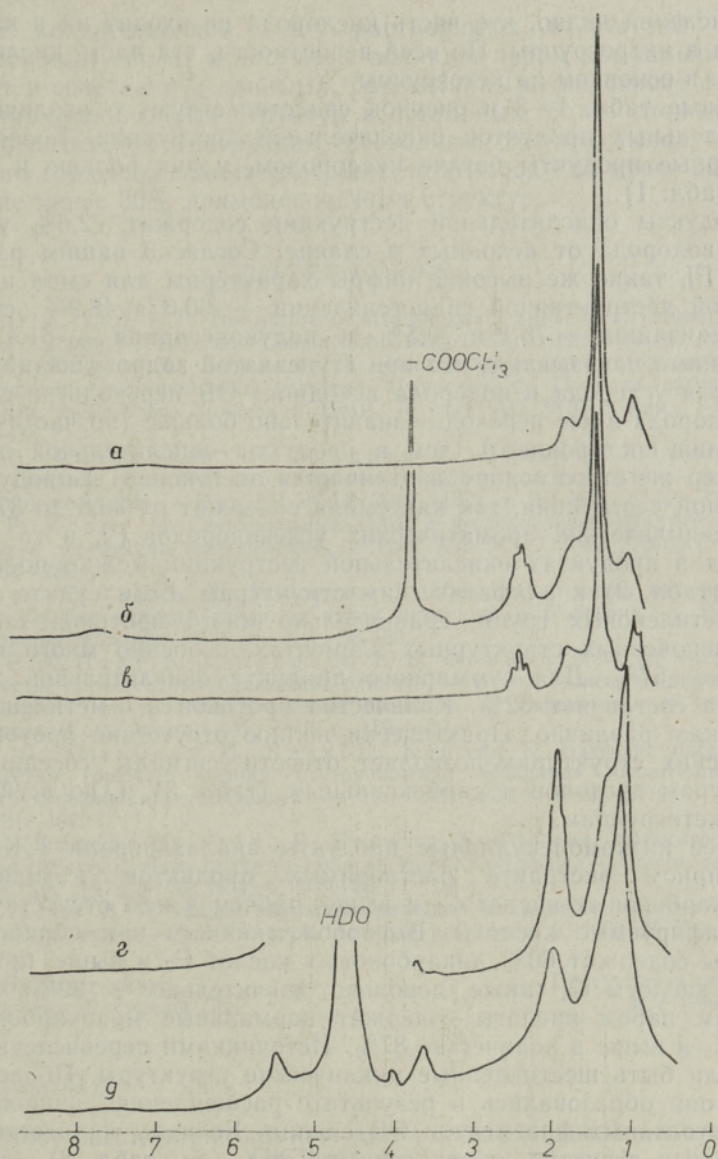
* $\text{CH}_2 = (H_R/H)_{NMR}$.

** На основе данных ГЖХ.

Таблица 3

Характеристика продуктов окислительной деструкции

Объект исследования	Средняя моль-масса	Группа $-\text{COOH}$, мэкв/г	Средние эмпирические формулы
Нерастворимые продукты			
эфирный экстракт	506	4,8	$\text{C}_{22,2}\text{H}_{34,2}\text{N}_{1,6}\text{O}_{4,4}(\text{COOH})_{2,5}$
ацетоновый экстракт	2630	3,4	$\text{C}_{117,1}\text{H}_{140,8}\text{N}_{9,5}\text{O}_{33,9}(\text{COOH})_{9,1}$
Растворимые продукты			
эфирный экстракт	180	10,4	$\text{C}_{6,1}\text{H}_{12,1}\text{N}_{0,1}(\text{COOH})_{1,9}$
высвобождающиеся при обработке водой кислоты	152	9,2	$\text{C}_{4,0}\text{H}_{8,1}\text{N}_{0,4}\text{O}_{1,8}(\text{COOH})_{1,4}$



Спектры ^1H ЯМР: *a* — битумоид, *б* — метиловые эфиры летучих с водяным паром кислот, *в* — индивидуальная пеларгоновая кислота (все в CDCl_3), *г*, *д* — эфирные экстракты растворимых и нерастворимых в азотной кислоте продуктов окисления соответственно (в виде калиевых солей в D_2O).

В отличие от [1], где содержание ионизированных протонов рассчитывали в предположении, что весь кислород находится в карбоксильных группах ($\text{H}_i/\text{H} = 1/32$ ($\text{O}\%/\text{H}\%$)), в настоящем исследовании ионизированный водород в продуктах окисления—нитрования азотной кислотой определяли по разнице между общим кислородом и кислородом в азотсодержащих группах: $\text{H}_i/\text{H} = (\text{O}\% - (32/14)\text{N}\%)/32 \text{H}\%$. О том, что такое распределение до некоторой степени условно, говорят данные табл. 3, где на примере ацетонового экстракта нерастворимых продук-

тов окисления видно, что часть кислорода не входит ни в карбоксильные, ни в нитрогруппы. По всей вероятности, эта часть кислорода приходится в основном на кетогруппы.

Данные табл. 1—3 и рисунок свидетельствуют о различном строении отдельных продуктов окислительной деструкции. Более низкомолекулярные продукты богаче кислородом, у них больше и отношение Н/С (табл. 1).

Продукты окислительной деструкции содержат 72,6% углерода и 61,7% водорода от исходных в сланце. Согласно нашим расчетам на основе [7], такие же высокие цифры характерны для смол низкотемпературной деструктивной гидрогенизации — 60,6 и 48,9%, ступенчатой гидрогенизации — 75,1 и 70,5% и полукоксования — 61,4 и 60,9%. Эти данные показывают, что при ступенчатой гидрогенизации наибольшая доля углерода и водорода исходного ОВ переходит в смолу, причем водорода в нее переходит значительно больше (но частично за счет внедрения постороннего), чем в продукты окислительной деструкции. Характер же этого водорода отличается от такового в продуктах окислительной деструкции, так как смола содержит от 36,6 до 37,8% моно- и полициклических ароматических углеводородов [7], в то время как водород в продуктах окислительной деструкции можно полностью отнести (табл. 2) к алифатическим структурам. Если судить по количеству метиленовых групп, сравнительно много протонов заключено в прямоцепочечных структурных элементах, особенно много их в битумоиде — 57%. Для суммарного продукта окислительной деструкции их доля составляет 32%. Количество протонов в α -метиленовых группах также различно. Практически полное отсутствие протонов в ароматических структурах позволяет отнести сигналы соседних к этим структурам протонов к карбоксильным (табл. 3) и, по всей вероятности, к кетогруппам.

Более низкомолекулярные продукты анализировали ГЖХ-методом. В эфирном экстракте растворимых продуктов находится 86% α, ω -дикарбоновых кислот C_7 и выше, причем в нем отсутствуют нехромотографируемые кислоты. Высвобождающиеся при обработке водой кислоты содержат 60% дикарбоновых кислот C_7 и выше, причем количество кислоты C_6 также довольно значительно — 32%. Летучие с водяным паром кислоты содержат нормальные монокрбоновые кислоты C_5 и выше в количестве 87%. Источниками перечисленных кислот не могли быть шестичленные циклические структуры. По всей вероятности, они образовались в результате расщепления длинноцепочечных неразветвленных фрагментов ОВ сланца. Если бы количество длинноцепочечных структур, определенных ГЖХ (см. табл. 2), сопоставить с количеством тех же структур, полученных расчетным путем на основе сигнала с центром $\sim 1,25$ м. д., то последних бы оказалось значительно меньше. Это правомерно, и причину такого несовпадения раскрывает спектр 1H ЯМР индивидуальной пеларгоновой кислоты (рисунок, в), где сигналы α - и β -метиленовых и метильных групп относятся к прямоцепочечной структуре кислоты $CH_3(CH_2)_7COOH$.

Если эту аналогию распространить на продукты окислительной деструкции в обратном порядке, то станет очевидно, что часть α - и β -метиленовых, а также метильных групп следовало бы отнести к прямоцепочечным фрагментам. Точный их учет пока невозможен из-за отсутствия удовлетворительной методики. Однако из сказанного следует, что относить сигналы α - и β -метиленовых и метильных групп только к непрямоцепочечным структурам, как это принято [1], несправедливо.

Данные количественной ГЖХ растворимых в азотной кислоте α, ω -дикарбоновых кислот и летучих с водяным паром нормальных жирных кислот в сочетании с данными, рассчитанными на основе спектров ^1H ЯМР прямоцепочечных структур в остальных, более сложных продуктах окислительной деструкции, позволяют сделать вывод, что ОВ мандраского горючего сланца содержит по углероду не менее 25% и по водороду не менее 30% прямоцепочечных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Вески Р., Козель М., Бондарь Е. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1980, № 1, с. 5—14.
3. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, т. 28, № 1, с. 32—39.
4. Вески Р., Козель М. Спектроскопия ПМР в исследованиях продуктов окислительной деструкции сапропелитов. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, т. 28, № 4, с. 284—286.
5. Ангелова Г., Тоцев Д., Минкова В. Природа и состав на органичната маса на битуминозни скали от някои находища в България. — *Нефтена и въглищна геология*, 1977, кн. 7, с. 53—60.
6. Вески Р. Э., Палу В. А., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Об органическом веществе палеогеновых болгарских сланцев. — В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного семинара «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках (Седикахиты)». М., 1979, с. 119—120.
7. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, т. 28, № 3, с. 191—197.
8. Palu, V., Bondar, E., Veski, R., Fomina, A. *n*-Alkanes, monocarboxylic and α, ω -dicarboxylic acids in the extracts of Mandra oil shale. — *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 1979, v. 32, N 4, p. 505—508.
9. Михкельсон В. Я. Новый эбуллиометрический микрометод определения молекулярных весов. — *Тр. Таллинск. политех. ин-та, сер. А*, 1968, № 269, с. 59—69.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
31/I 1980

R. VESKI, Vilja PALU

MANDRA LEIUKOHA PÕLEVKIVI ALIFAATSETEST SIRGE AHELAGA
STRUKTUURIDEST

Elemendianalüüsi, gaasi-vedelikkromatograafia ja ^1H TMR-spektroskoopia abil on käesolevas uurimuses kindlaks tehtud, et Mandra leiukoha põlevkivi orgaanilise aine sirge ahelaga struktuurilementides on vähemalt 25% orgaanilise aine süsinikust.

R. VESKI, Vilja PALU

ABOUT STRAIGHT-CHAIN ALIPHATIC STRUCTURES IN MANDRA
OIL SHALE

The products of nitric acid oxidation of Bulgarian oil shale were analyzed by means of elemental analyses, gas-liquid chromatography and ^1H NMR spectroscopy in order to determine the significance of the straight-chain aliphatic structures. Using the modified Young and Yen equation it was shown that no less than 25 per cent of organic carbon of Mandra oil shale is in straight-chain structures and that no less than 61.7 per cent of hydrogen in the organic matter of the said oil shale are aliphatic.