

В. ЕРУСЕНКО, А. ФОМИНА

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРОГЕНА ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА ЩЕЛОЧНЫМ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Сообщение третье

При окислении молекулярным кислородом в щелочной среде выветрившихся каменных углей Т. Кухаренко с сотрудниками [1] получили до 53% углерода в виде смеси бензолкарбоновых кислот. При окислении же гуминовых кислот, выделенных из тех же углей, выход ароматических кислот был значительно ниже, не превышая 42%. Кероген диктионемового сланца содержит больше водорода, чем вышеуказанные угли и гуминовые кислоты. Тем не менее можно было ожидать, что в состав продуктов его окисления, наряду с алифатическими кислотами, могут входить и бензолкарбоновые кислоты. В пользу этого предположения говорили такие данные, как высокий выход фиксированного углерода и преимущественно ароматический состав смолы при полукоксовании диктионемового сланца [2, 3], а также идентификация фенилаланина в продуктах гидролиза керогена [4].

Характеристика полифункциональных кислот, образовавшихся при ступенчатом окислении, дала некоторые указания на наличие в структуре этих сложных осколков керогена диктионемового сланца оксиароматических структурных элементов. При функциональном анализе кислорода был установлен кислый гидроксил. Об этом свидетельствовали также соответствующие пики поглощения в инфракрасной области спектра [5]. Если в керогене диктионемового сланца имеются в заметных количествах алкилзамещенные бензольные кольца, то они должны быть представлены в продуктах окисления в виде бензолкарбоновых кислот.

Исследование летучих с паром и нелетучих с паром кислот, растворимых в кислой среде, проведенное в опытах ступенчатого окисления, показало, что они представлены алифатическими кислотами. На основе качественной реакции можно предполагать, что вместе с летучими с паром алифатическими кислотами присутствовала в виде следов и бензойная кислота.

Средний элементарный состав летучих с паром кислот был следующий: С — 42,0 и Н — 7,0%.

Уксусная и пропионовая кислоты имеют соответственно 40,0 и 48,7% С и 6,7 и 8,1% Н, а бензойная кислота — 68,8% С и 4,9% Н.

Нелетучие с паром кислоты по растворимости были разделены на две фракции: растворимые в эфире (13,9% от углерода керогена) и нерастворимые в эфире, но растворимые в ацетоне (12,1%). После удаления растворителя ацетоновый экстракт представлял собою твердое вещество черного цвета, напоминавшее обугленный сахар. Среднее содержание в нем углерода и водорода составляло соответственно 54,1 и 6,0%.

Можно было предполагать, что эта часть продуктов окисления имеет вторичное происхождение. Дальнейшему исследованию эти продукты окисления не подвергались.

Эфирный экстракт после отделения от растворителя представлял собою вазелиноподобную массу светло-табачного цвета. Для разделения смеси кислот эфирного экстракта была применена распределительная хроматография на силикагеле [6]. Как показал анализ, при препаративном разделении не удалось получить чистые индивидуальные кислоты. Тем не менее элементарный состав кислот отдельных фракций дает основание считать, что эфирный экстракт продуктов ступенчатого окисления представлен в основном насыщенными, а не ароматическими кислотами. Об этом можно судить по данным табл. 1.

Однако эти результаты не могут служить основанием для заключения об отсутствии в керогене алкилированных бензольных колец или гибридных нафтенно-ароматических структур, так как в опыте ступенчатого окисления при 50° С [5] было получено 39,1% углерода в виде сложных полифункциональных кислот, строение которых не установлено.

Для решения вопроса об ароматических неокисленных структурах представляли большой интерес продукты непрерывного окисления в течение 40 часов при 100° [7]. В этом опыте в растворимых продуктах окисления было установлено 97% углерода керогена. Промежуточные полифункциональные кислоты в продуктах окисления этого опыта отсутствовали, т. е. они полностью деструктировались до низкомолекулярных соединений и двуокиси углерода. Углерод в продуктах окисления распределялся следующим образом: в виде CO_2 — 78%, в виде летучих с паром кислот — 3%, в виде щавелевой кислоты (выделена как оксалат кальция) — 2%, нелетучих с паром кислот (эфирно-ацетоновый экстракт) — 14%.

Нелетучие с паром кислоты представляли собою смесь кристаллов и некристаллического вещества, окрашенную в слегка желтоватый цвет.

Хроматография на силикагеле показала, что преобладающими кислотами в смеси являются компоненты, разделяющиеся на первой колонке, где неподвижной фазой служила вода, что в случае насыщенных дикарбоновых кислот соответствует кислотам от щавелевой до адипиновой включительно. Первая фракция, соответствующая кислотам выше C_6 , составляла всего 6,6% исходной смеси кислот. Поэтому препаративное разделение кислот производилось только на первой колонке. Выделенные фракции кислот были окрашены в желто-коричневый цвет. После кипячения их с активированным углем марки «УО» и перекристаллизации были получены белые кристаллы. Определение элементарного состава и температур плавления полученных кислот показало, что фракции 2—5 близки по своему составу к показателям кислот от щавелевой до адипиновой включительно, а первая фракция смеси выше адипиновой. Это позволило считать, что и нелетучие с паром кислоты, полученные при практически полной деструкции керогена, состоят в своей подавляющей части из насыщенных двухосновных кислот — янтарной и ее высших гомологов. Состав смеси кислот по выходным кривым приведен в табл. 2.

Для более детальной химической характеристики полученных кислот из них были приготовлены молекулярные соединения с холестерином. В реферате японского патента [8] сообщалось, что низшие дикарбоновые кислоты — щавелевая и ее гомологи — образуют кристаллические молекулярные соединения со стероидами, содержащими оксигруппу в положении 3. Стероиды, содержащие в положении 3 кетогруппу или

Таблица 1
 Элементарный состав кислот, выделенных из продуктов окисления керогена диктионового сланца (ступенчатое окисление при 50°), и соответствующие расчетные данные для чистых алифатических и бензолкарбонových кислот

№ колонки фракции		Фракция кислот из керогена диктионового сланца				Расчетные данные				
		Выход кислот		Элементарный состав, %		Алифатические кислоты		Ароматические кислоты		
		г	от суммы кислот, %	С	Н	Наименование кислот	Элементарный состав, %	Наименование кислот	Элементарный состав, %	
				Отношение С/Н		Отношение С/Н		Отношение С/Н		
I	5	120	27,6	28,5	4,4	6,5	Шавелевая	26,7	2,2	12,1
	4	5,4	12,4	51,2	6,1	8,4	Малоновая	34,6	3,9	8,9
	3	8,0	18,4	55,5	6,4	8,7	Янтарная	40,7	5,1	8,0
II*	2	7,2	16,5	55,7	7,2	7,7	Глутаровая	45,5	6,1	7,5
	1	10,9	25,1	60,4	7,9	7,6	Адипиновая	49,3	6,9	7,2
							Пимелиновая	52,6	7,5	7,0
	4	0,3	8,1	53,8	7,7	7,0	Пробковая	55,1	8,1	6,8
	3	0,4	10,8	56,4	7,9	7,1	Азелановая	57,5	8,5	6,8
	2	0,4	10,8	59,0	8,3	7,1	Себащиновая	59,5	8,9	6,7
	1	2,6	70,3	60,2	8,4	7,2	α, ω-Нонадидикарбоновая	61,1	9,3	6,6
							Бензолпентакарбонвая	44,3	2,0	22,1
							Меллитовая	42,2	1,7	24,8
							Фталевые	57,8	3,6	16,1
							Бензолтрикарбонные	51,4	2,9	17,7
							Бензолтетракарбонные	47,4	2,4	19,7

* На II колонке разделялась 1-я фракция первой колонки в количестве 4,83 г.

ацетоксигруппу, не образуют молекулярных соединений и таким образом могут быть отделены от стероидных спиртов. Представлялось интересным использовать эту реакцию для характеристики самих кислот, так как стероиды, например холестерин, имеют сравнительно высокий молекулярный вес и поэтому для получения вполне достаточных для анализа количеств молекулярных соединений требуются небольшие количества характеризующих кислот. В реферате [8] приведены условия получения и температуры плавления молекулярных соединений с щавелевой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислотами. По приведенной прописи были получены молекулярные соединения из чистых индивидуальных кислот с холестерином и определены их температуры плавления. Полученные результаты совпали с данными литературы.

Характеристика кислот, выделенных из продуктов окисления керогена диктионемового сланца и их молекулярных соединений с холестерином, приведены в табл. 3. Результаты анализа показывают, что как исходные кислоты, полученные препаративной хроматографией на силикагеле, так и их молекулярные соединения близки по своим показателям к вышеназванным кислотам. Значительно отличается температура плавления молекулярного соединения глутаровой кислоты, что, по-видимому, объясняется недостаточной чистотой выделенного препарата. Однако эту фракцию кислот нельзя отождествить ни с бензолкарбоновыми кислотами, ни с их молекулярными соединениями (по расчетному элементарному составу).

Обобщая результаты окисления керогена диктионемового сланца щелочным перманганатом калия, можно сделать ряд выводов.

1. Кероген диктионемового сланца, как и кероген кукурсита, не содержит устойчивых к окислителю конденсированных ароматических структур, так как за 40 часов при 100° он окисляется практически полностью до растворимых соединений.

2. Кероген диктионемового сланца построен, по-видимому, из структур различной химической природы, так как образующиеся из него при ступенчатом окислении «первичные» полифункциональные кислоты значительно различаются по своему составу.

3. В противоположность аналогичным продуктам окисления керогена кукурсита и грин-риверовских сланцев, полифункциональные кислоты первой ступени окисления керогена диктионемового сланца являются наиболее окисленными, но отношение C/N и C/S имеют ниже, чем исходный кероген и аналогичные продукты последующих стадий его окисления, что может быть обусловлено существованием этих структур в исходном керогене.

4. Из сравнения результатов элементарного и функционального анализа полифункциональных кислот можно заключить, что «первичные»

Таблица 2

Компонентный состав смеси кислот, полученных при непрерывном окислении, по выходным кривым хроматографического анализа

Выход по угле- роду на керо- ген, %	Элюирую- щаяся часть смеси, %	Компонентный состав элюирующихся кислот, %					
		C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	Выше C ₆	Кислот C ₄ и выше
13,9	71,6	19,3	39,2	18,2	14,3	9,0	80,7

Таблица 3

Характеристика кислот, выделенных из продуктов непрерывного окисления керогена диктионового сланца щелочным перманганатом калия (40 ч при 100°) и их молекулярных соединений с холестерином

Наименование кислот	Из диктионового сланца			Чистые кислоты			С кислотами из диктионового сланца			Литературные и расчетные данные			
	№ фракции	Элементарный состав, %		Температура плавления, °С	Элементарный состав, %		№ фракции	Элементарный состав, %		Элементарный состав, %		Температура плавления, °С [8]	
		С	Н		С	Н		С	Н	С	Н		
Пимелиновая	1*	56,2	7,6	—	52,6	7,5	—	—	—	—	—	—	
Адипиновая	2	50,0	7,1	150	49,3	6,9	2	76,6	10,6	145—146	76,3	10,5	145—147
Глутаровая	3	46,0	6,3	97	45,5	6,1	3	74,6	10,3	123—124	74,1	10,4	137—139
Янтарная	4	40,9	5,3	185	40,6	5,1	4	74,3	10,4	169—170	73,8	10,3	166—169
Щавелевая	5	26,3	2,4	188	26,7	2,2	5	73,3	10,1	167	73,1	10,0	168—170
Холестерин							83,9	11,9	148,5				

* Смесь кислот выше С₆.

продукты окислительной деструкции, а следовательно и сам кероген, содержат кислород в гидроксильной, карбонильной, сложноэфирной и простой эфирной (или мостиковой) формах.

5. Значительная доля гидроксильной формы кислорода приходится на кислый гидроксил. Исходя из этого и из характера продуктов полукочкования диктионемового сланца (высокий выход полукокса и ароматический характер смолы), а также из установления в продуктах его гидролиза сахаров [10], можно заключить, что в составе керогена находятся оксиароматические и углеводные структуры.

6. Выделение из продуктов окисления и химическая идентификация кислот янтарной и ее высших гомологов, как и установление алифатических и гетероциклических аминокислот в гидролизатах [4], указывает на наличие в составе керогена диктионемового сланца производных насыщенного ациклического и алициклического рядов, но в значительно меньшем количестве, чем в керогене кукерсита.

7. В продуктах частичного и исчерпывающего окисления щелочным перманганатом калия, не считая следов бензойной кислоты, бензолкарбоновые кислоты не были обнаружены. Это может служить указанием на то, что в структуре керогена диктионемового сланца ароматический углерод представлен главным образом в оксиформе.

Для оценки роли углерода оксиароматической и углеводной природы в керогене диктионемового сланца исследования продолжаются другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухаренко А. Т., Веденская Т. Е., Григорьева Е. А., Сб. Химическая переработка топлив (химия и технология), М., 1965, 55—64.
2. Кыль А. Т., Эленурм А. А., Газовая пром-сть, № 6, 20—23 (1959).
3. Эйзен О. Г., Кивирияхк С. В., Когерман А. П., Лаус Т. Н., Арро И. Х., Химия и технология топлива и масел, № 9, 37—42 (1960).
4. Фомина А. С., Наппа Л. А., Геохимия, № 2, 163—170 (1964).
5. Ерусенко В. И., Фомина А. С., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 319—328 (1964).
6. Побуль Л. Я., Дегтерева З. А., Фомина А. С., Химия и технология топлива и масел, № 10, 55—59 (1961).
7. Фомина А. С., Ерусенко В. И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, № 2, 189—197 (1963).
8. Реф. Ж. «Химия», 1965, № 5, 5НЗ10П [Оно Сэцуро, Накамура Мицуро, Фуке до Уитиро, Японск. патент кл. 16Д61, № 7808; Заявл. 4.04.55, опубл. 5.09.58].
9. Handbook of chemistry and physics, 33rd ed. Chemical Rubb. Publ. Co., Cleveland, Ohio, U.S.A., 1951—1952.
10. Наппа Л., Фомина А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 2, 143—147 (1964).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/VII 1965

V. JERUSSENKO, A. FOMINA

DIKTÜONEEMAKILDA OKSÜDEERIVAST DESTRUKTSIOONIST LEELISELISES KAALIUMPERMANGANAADILAHUSES. III

Artiklis esitatakse diktüoneemakilda oksüdeerimisel leeliselise kaaliumpermanganaadilahusega saadud produktidest eraldatud, auruga lenduvate ja mittelenduvate hapete analüüs. Oksüdatsioon toimus 50° C juures astmeliselt (4 astet à 1 tund) ja 100° juures pidevalt (40 tundi).

Tabeleis 1 ja 3 esitatud andmetest nähtub, et auruga mittelenduvate oksüdatsiooniproduktide eeterekstrakt sisaldab peamiselt küllastunud dikarboonhappeid: merevaikhapet ja selle kõrgemaid homolooge, mille süsinikusisaldus moodustab ligikaudu 10% kerogeeni. Benseenkarboonhappeid oksüdatsiooniproduktides ei leitud (kui mitte arvestada bensoehappe jälgi).

Tehakse mitmeid järeldusi kerogeeni keemilise struktuuri kohta. Kerogeeni polümeerne aine on ehitatud tõenäoliselt erineva keemilise olemusega struktuurielementidest, mille hulgas pole oksüdeerija suhtes püsivaid kondenseerunud aromaatikaga elemente, vaid ta koosneb peamiselt labiilsetest struktuuridest, mis kaaliumpermanganaadiga oksüdeeruvad CO₂-ni ja oblikhappeni. Viimaste teket võib lugeda peamiselt oksüaromaatsete ja süsivesinik-tüüpi ainete arvel kulgevaks. Kerogeeni koostises on ka atsüklilise ja alitsüklilise rea derivaate, kuid tunduvalt vähem kui kukersiidi kerogeenis. Diktüoneemakilda kerogeeni uurimist jätkatakse teiste meetoditega.

V. YERUSENKO, A. FOMINA

ON THE PROBLEM OF THE OXIDIZING DESTRUCTION OF DICTYONEMA SHALE KEROGEN WITH ALKALINE POTASSIUM PERMANGANATE. III

The authors present some results obtained from an analysis of vapour acids volatile and non-volatile, separated from the products of many-step oxidizing destruction of dictyonema shale kerogen with alkaline potassium permanganate (in four steps, duration of one step — one hour) at a temperature of 50° C and at an uninterrupted oxidizing destruction during 40 hours at a temperature of 100° C.

From the results shown in tables 1 and 3 it follows that the ether extracts of nonvolatile products oxidizing with vapour are mainly saturated dicarboxylic acids: succinic acid and its higher homologs that yield 10% of carbon from kerogen. Benzene-carboxylic acids have not been found in the oxidizing products (only some traces of benzoic acid could be stated).

On the basis of the results of analysis the authors make some conclusions about the chemical nature of kerogen — 1) that its polymeric matter consists of structural elements that are different in their chemical nature, some of which are not stable to oxidizing condensed aromatic elements, 2) that it consists mainly of labile structures, which are able to oxidize with alkaline potassium permanganate to carbon dioxide and oxalic acid formed mainly from oxyaromatic and hydrocarbon parts.

The derivatives of alicyclic and acyclic compounds also belong to the composition of kerogen, but to a lesser extent than those of kerogen kukersite. The corresponding research work is being carried on.