

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРЕЛЬСКОГО ЗАОНЕЖЬЯ

© В.В.Платонов, А.А.Хадарцев, А.Ю.Швыкин,  
Д.В.Прокопченков, В.А.Проскураков, Т.В.Честнова

Тулский государственный педагогический университет им. Л.Н.Толстого  
Тулский государственный университет  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступило в Редакцию 25 апреля 2006 г.

*Действием различных реагентов выполнена окислительная деструкция органической массы шунгитовой породы Зажогинского месторождения Карельского Заонежья. Состав полученных продуктов изучен методами ИК Фурье спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Набор идентифицированных соединений отражает строение и происхождение макромолекулярной сетки и подвижной фазы шунгита.*

Окислительная деструкция достаточно широко используется для установления особенностей химического состава и структурной организации макромолекул различных каустоблюитов [1–9]. В данном сообщении приводятся результаты изучения химического состава органической массы (ОМ) шунгитовой породы (ШП) Зажогинского месторождения Карельского Заонежья с привлечением метода окислительной деструкции под действием различных реагентов.

### Экспериментальная часть

Исходную ШП, размолотую в шаровой мельнице до 70–90 мкм, загружали в емкость из фторопласта и в течение 6 ч при 20°C тщательно перемешивали с 40%-ной фтороводородной кислотой. Полученную массу методом декантации многократно промывали дистиллированной водой до pH ~7, фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера, сушили до постоянной массы при 100°C, после чего методом термогравиметрии в полученном продукте, обогащенном ОМ, определяли содержание ОМ ШП. Согласно данным элементного анализа в результате обработки исходной ШП водным раствором HF содержание ОМ ШП в обогащенной ШП по сравнению с исходной увеличилось с 30.21 до 82.00 мас%. Элементный состав ОМ ШП (мас% daf): С 95.45, Н 0.30, N 0.60, O+S 3.65.

Окисление ОМ ШП щелочным раствором пероксодисульфата аммония проводили следующим образом. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл с механической мешалкой и термометром загружали 10 г обогащенной ШП и 50 мл водного раствора NaOH (16 мас%). Полученную суспензию нагревали до 60°C при интенсивном перемешивании, после чего к ней через третье горло колбы небольшими порциями добавляли 5 г сухого  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . При этом наблюдалось

интенсивное вспенивание реакционной массы вследствие выделения аммиака и кислорода. Через 1 ч температуру повышали до 90°C, добавляли еще 5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и перемешивали при 90°C в течение 2 ч, после чего к реакционной смеси добавляли третью порцию  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (5 г). После этого реакционную массу при перемешивании выдерживали при 90°C еще 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, фильтровали под вакуумом на фильтре Шотта № 4, промывали остаток обогащенной ШП дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы и взвешивали. Масса полученного остатка составила 8.50 г.

Фильтрат коричневого цвета, объединенный с промывными водами, четырежды экстрагировали в делительной воронке дихлорметаном (ДХМ) (4×50 мл). Объединенные экстракты сушили над безводным  $\text{MgSO}_4$ , после чего растворитель отгоняли на водяной бане. Остаток растворяли в небольшом количестве хлороформа, количественно переносили во взвешенный бюкс, после чего  $\text{CHCl}_3$  удаляли в сушильном шкафу при 70°C. Полученный экстракт сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы и взвешивали. Выход ДХМ экстракта составил 0.04 мас% от ОМ ШП.

Оставшийся фильтрат красно-бурого цвета подкисляли HCl с массовой долей 34.6% до pH 2–3. При этом наблюдалось интенсивное выделение  $\text{CO}_2$ , а раствор приобрел светло-бурю окраску. Его упаривали досуха на водяной бане, полученный остаток тщательно перетирали в агатовой ступке с ацетоном и выдерживали в закрытом бюксе 3 ч. Ацетоновый экстракт темно-оранжевого цвета отделяли декантацией, твердый остаток дополнительно экстрагировали 2 раза ацетоном при температуре кипения послед-

него в колбе с обратным холодильником. Из объединенных ацетоновых экстрактов отгоняли ацетон. Полученный коричнево-бурый остаток растирали в бюксе со смесью ДХМ и диэтилового эфира ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) (1:1 об.). При этом наблюдалось его частичное растворение. Раствор отделяли от осадка декантацией, количественно переносили во взвешенный бюкс и упаривали до постоянной массы. Выход ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжки светло-желтого цвета из ацетонового экстракта составил 1.07 мас% ОМ ШП. Коричнево-бурый остаток ацетонового экстракта, нерастворимый в смеси ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$ , сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Его выход на ОМ ШП составил 7.77 мас%. Для выполнения хромато-масс-спектрометрии (ХМС) ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжку из ацетонового экстракта и его остаток подвергали метилированию эфирным раствором diazometана.

Все полученные продукты были исследованы методами ИК Фурье-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии [10–14].

При окислении ОМ ШП азотной кислотой в трехгорлую колбу емкостью 50 мл с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали 10 г обогащенной ШП и через капельную воронку при осторожном перемешивании постепенно добавляли 23 мл водного раствора  $\text{HNO}_3$  с массовой долей 50%. После добавления  $\text{HNO}_3$  реакционную смесь при интенсивном перемешивании медленно нагревали до  $60^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 3 ч. При этом наблюдалось небольшое вспенивание реакционной массы и выделение оксидов азота. Через 3 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали на фильтре Шотта № 4. Остаток обогащенной ШП многократно промывали дистиллированной водой до pH  $\sim 7$ , высушивали до постоянной массы и взвешивали. Его масса составила 8.25 г.

Фильтрат на водяной бане упаривали досуха с получением твердого продукта оранжево-бурого цвета. Его тщательно растирали в агатовой ступке с хлороформом, смесь количественно переносили в бюкс с притертой крышкой и оставляли при комнатной температуре на 3 сут. Затем хлороформный раствор желтого цвета декантацией отделяли от нерастворившегося твердого остатка, последний дважды декантацией промывали хлороформом и из объединенных хлороформных вытяжек отгоняли растворитель на водяной бане. Окончательно экстракт сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход хлороформного экстракта составил 0.16 мас% от ОМ ШП. Для выполнения ХМС полученный экстракт метилировали эфирным раствором diazometана, что вызвало появление характерного запаха сложных эфиров карбоновых кислот. Продукты метилирования растворяли в ДХМ, полученный раствор выпаривали с получением игольчатых кристаллов желтого цвета, для которых были выполнены ИК Фурье-спектроскопия и ХМС [10–14].

Для окисления ОМ ШП перманганатом калия в щелочной среде в трехгорлую колбу емкостью 50 мл с механической мешалкой, обратным холодильником и термометром вносили 12 г обогащенной ШП, 12 г  $\text{KMnO}_4$  и 50 мл 6 м. водного раствора  $\text{NaOH}$ . Реакционную смесь при умеренном перемешивании нагревали до  $90^\circ\text{C}$  и затем продолжали перемешивать при этой температуре в течение 3 ч. По истечении указанного времени реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали под вакуумом на фильтре Шотта № 4, промывали остаток обогащенной ШП дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы и взвешивали. Масса полученного остатка составила 11.52 г. Фильтрат темно-оранжевого цвета нейтрализовали 3 м.  $\text{HCl}$  до pH  $\sim 7$ . Раствор приобрел желтый цвет, и выпал желтый осадок.

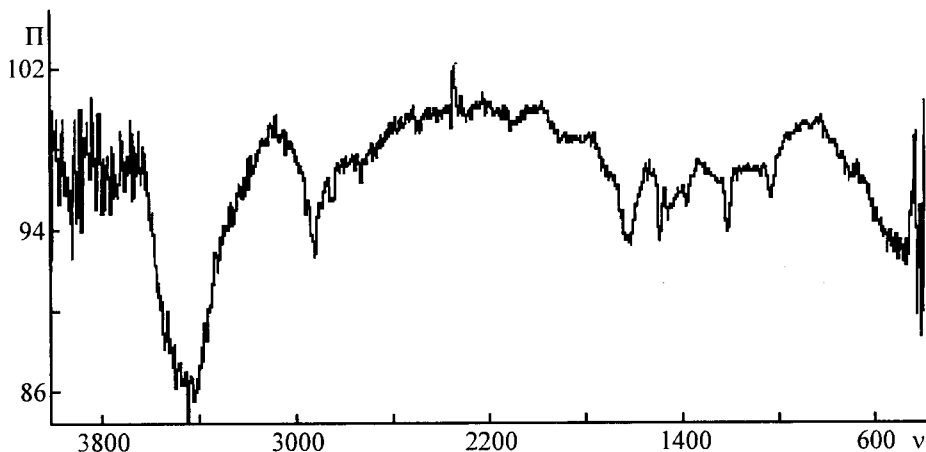


Рис.1. ИК Фурье-спектр ДХМ экстракта щелочной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

П – пропускание (%),  $\nu$  – волновое число ( $\text{cm}^{-1}$ ); то же для рис. 3, 4, 6, 8, 9.

Раствор и осадок без разделения 4 раза экстрагировали в делительной воронке хлороформом (4×50 мл). Объединенные хлороформные экстракты сушили над безводным  $MgSO_4$ , после чего хлороформ отгоняли из них на водяной бане. Окончательно полученный экстракт сушили в вакуумном шкафу в бюксе до постоянной массы. Выход хлороформного экстракта составил 0.10 мас% от ОМ ШП. Его химический состав был охарактеризован ИК Фурье-спектроскопией [10–13].

В ИК Фурье-спектре (рис. 1) ДХМ экстракта щелочной фракции пероксодисульфатного окисления ОМ ШП идентифицированы полосы поглощения (п.п.) следующих структурных фрагментов ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ):

- алканы  $\nu_{CH_3}$  (2960.0, 2876.0);  $\nu_{CH_2}$  (2921.9, 2848.6);  $\nu_{CH}$  (третичный; 2896.9);  $\delta_{-CH_2-}$  (1465.7);  $\delta_{C-CH_3}$  (антисимметричные; 1450.0);  $\delta_{C-(CH_3)_2}$  (1386.6–1380.0, 1370–1365.0);  $\rho_{CH_2}$  (750.0–713.5);
- алкены  $\nu_{CH=CH-}$  (3047.2–3010.0);  $\delta_{-CH=CH-}$  (внеплоскостные; 970.0–960.0);  $\delta_{-CH=CH-}$  (плоскостные; 1310.0–1290.0);  $\delta_{C=C}$  (несопряженные; 1680.0–1620.0);  $\delta_{C=C}$  (сопряженные с бензольными кольцами; 1620.0);
- ароматические циклы  $\nu_{C-H}$  (3030.0, 3047.2);  $\nu_{C=C}$  (плоскостные колебания скелета; 1580.0, 1550.6, 1530.0, 1510.0, 1600.0); сопряженные кольца (1580.0, 1450.0, 1465.7); ароматические циклы, в основном конденсированные (1620.0, 1680.0, 1580.0–1550.6, 1550.6–1465.7);
- циклические ангидриды карбоновых кислот (1822.5, 1784.0);  $\nu_{O-H}$  (фенолы, спирты; 3656.7–3595.0);  $\nu_{O-H}$  (фенолы; 1216.9, 1410.0–1310.0);  $\delta_{O-H}$  (первичные спирты; 1039.5, 1050.0, 1350.0–1260.0);  $\delta_{O-H}$  (плоскостное; 1386.6);  $\delta_{O-H}$  (внеплоскостное; 690.3, 650.0); карбоновые кислоты (3000.0–2500.0, 1620.0, 1465.7, 1386.6, 1300.0–1200.0); амиды кислот (3000.0–3251.7, 3265.2, 1620.0, 3411.8, 3442.6, 3465.8, 1216.9, 1280.0); кетоны (1730.0, 1720.0); простые алифатические

(1125.0), ароматические и арилалкиловые эфиры (1083.8–1039.4);

- пиррольные, индольные, пиридиновые, пиперидиновые, хинолиновые гетероциклы (3319.2–3384.7, 3367.4, 3490.8, 1465.7, 1498.5, 1216.9, 1280.0, 713.5, 750.0).

Методом ХМС (рис. 2) в составе данного экстракта идентифицированы: алканы гептадекан, октадекан, эйкозан, трикозан, тетракозан, гексакозан, гептакозан; алкены – 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозагексаен-2,6,10,14,18,22.

В ИК Фурье-спектре остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония (рис. 3) обнаружены п.п. следующих структурных фрагментов ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ):

- алканы  $\nu_{CH_3}$  (2958.5, 2873.6);  $\nu_{CH_2}$  (2925.7, 2854.4);  $\delta_{C-H(-CH_2-)}$  (1465.0);  $\delta_{C-H(C-CH_3)}$  симметричные; 1380.0–1370.0);  $\rho_{-(CH_2)_4}$  (маятниковые; 750.0–720.0);
- алкены  $\nu_{CH=CH-}$  (3031.8–3006.7);  $\delta_{CH=CH-}$  (внеплоскостные; 979.7–960.4);  $\nu_{CH=CH_2}$  (винил; 3093.5–3078.1, 3031.8–3006.7);  $\rho_{-CH=CH_2}$  (сопряженная с бензольным кольцом; 1633.5);
- фенолы, спирты  $\nu_{O-H}$  (несвязанная группа  $-OH$ ; 3650.0–3590.0); внутримолекулярная водородная связь (3579.5–3444.5); хелатные соединения (3203.5–2500.0);  $\delta_{O-H}$  и  $\nu_{C-O}$  (первичные спирты; 1050.0, 1350–1260.0; 1236.2); фенолы  $\nu_{O-H}$  (1236.2, 1410.0–1310.0); ароматические и другие простые эфиры с группой  $=C-O-$  (1270.0–1236.2); насыщенные кетоны с открытой цепью ( $-CH_2-CO-CH_2-$ ; 1728.0–1700.0); дикетоны (1633.5–1540.0); хиноны (1655.0–1633.5); карбоновые кислоты ( $\nu_{C=O}$ ) – ненасыщенные алифатические (1728.0–1700.0), ароматические (1700.0–1728.0); ненасыщенные (1728.0–1717.0); ацетаты (1250.0–1236.2);
- пиррольные, индольные, пиридиновые, пиперидиновые, хинолиновые гетероциклы (3303.7–3384.7,

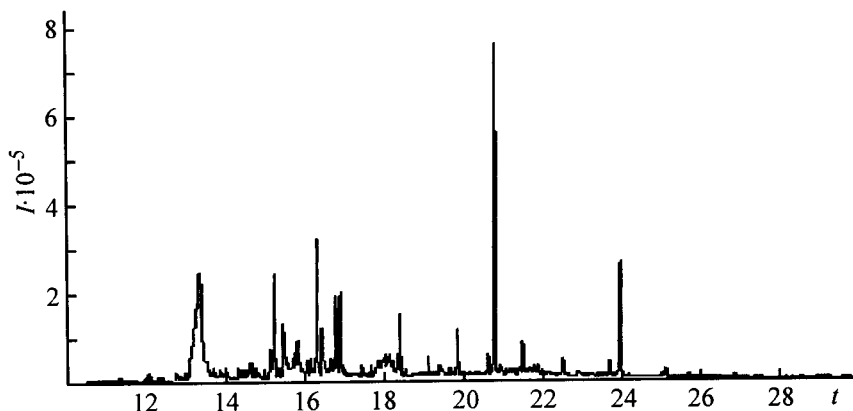


Рис. 2. Хроматограмма ДХМ экстракта щелочной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

$I$  – интенсивность (мкВ),  $t$  – время (мин); то же для рис. 5, 7.

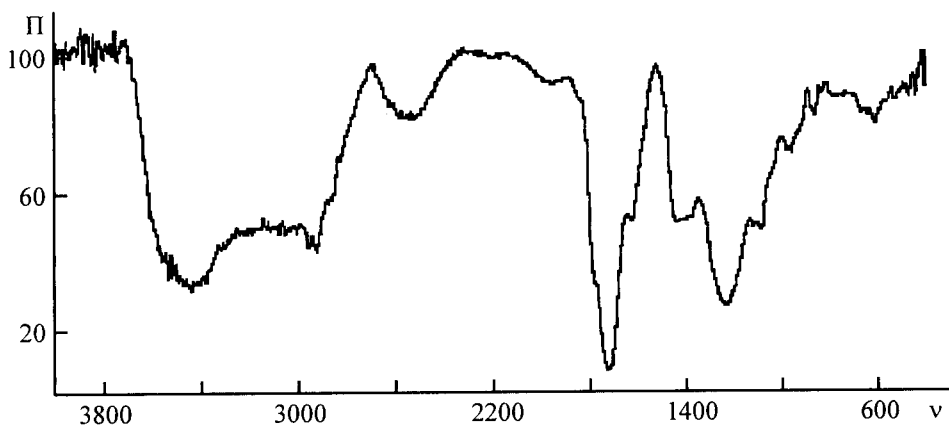


Рис. 3. ИК Фурье-спектр остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

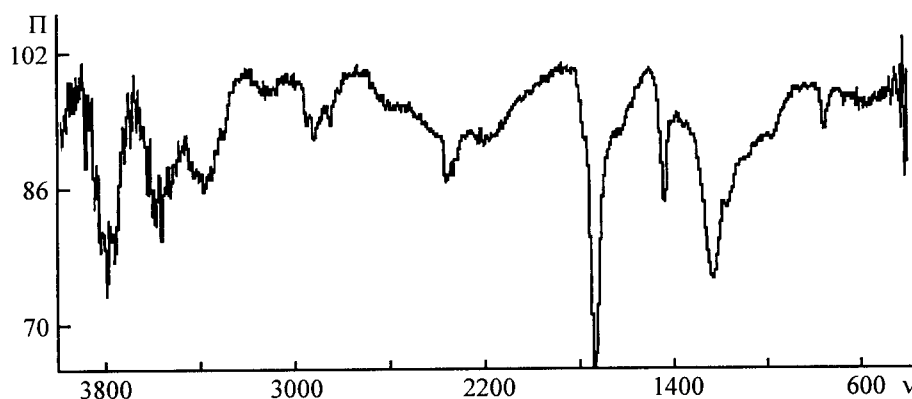


Рис. 4. ИК Фурье-спектр метилированного остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

3323.0, 3475.4, 3498.5, 3006.7, 3031.8, 1633.5, 3054.9–3006.7, 1000.0–960.4, 1438.7, 1236.2, 744.4, 767.5); амиды ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) (3498.5, 3409.8) – первичные амиды, свободная группа  $-\text{NH}_2$ ; (3172.6, 3350.0) – связанная группа  $-\text{NH}_2$ ; вторичные амиды (3444.5–3409.8, 3323.0–3265.2, 3172.6–3134.0); серосодержащие группы  $-\text{S}-\text{H}$  (2622.9–2541.9),  $-\text{S}-\text{S}-$  (406.8–524.5),  $-\text{SO}_2-\text{OH}$  (1085.7).

В ИК Фурье-спектре метилированного остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония (рис. 4) идентифицированы п.п. следующих структурных фрагментов ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):

– алканы  $\nu_{\text{CH}_3}$  (2952.7, 2873.7);  $\nu_{\text{CH}_2}$  (2923.8, 2850.5);  $\delta_{\text{CH}_2}$  (1440.0);  $\delta_{\text{C}-\text{CH}_3}$  (антисимметричные; 1450.0);  $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$  (1359.6, 1380.0, 1370–1365.0);  $\rho_{\text{CH}_2}$  маятниковые; 752.0–720.0);

– алкены  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  (3049.2–3010.0);  $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$  (внеплоскостные; 983.5–960.0);  $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$  (плоскостные; 1325.0–1290.0);  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  (несопряженные; 1680.0–1630.0, 1645.1);  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  (сопряженные с бензольными кольцами; 1630.0);

– ароматические циклы  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  (3022.2, 3049.2, 3064.6, 3080.0), в основном конденсированные (1630.0, 1645.1, 1580.0–1560.0, 1440.6), замещенные алкильными цепями (1230.4, 1178.3, 1020.0, 1050.0);  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (плоскостные колебания скелета; 1580.0, 1560.0, 1440.6);  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  (внеплоскостные; 725.1–720.0, 856.2–800.0, 900.0–856.2);

– спирты, фенолы  $\nu_{\text{O}-\text{H}}$  (несвязанная  $-\text{OH}$ ; 3647.1–3591.1); внутримолекулярная водородная связь (3568.0–3448.4); хелатные соединения (3195.7–2500.0);  $\delta_{\text{O}-\text{H}}$  (фенолы; 1230.4, 1410.0–1310.0);  $\delta_{\text{O}-\text{H}}$  и  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  (первичные спирты; 1050.0, 1359.6–1230.4, 1260.0); ненасыщенные кетоны с открытой цепью ( $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ; 1280.0–1230.4); diketоны (1630.0–1540.0); хиноны (1645.1–1630.0); карбоновые кислоты ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) – насыщенные алифатические (1737.6–1700.0), ароматические (1700.0–1680.0); сложные эфиры ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) нормальные насыщенные (1750.0–1737.6), ненасыщенные (1737.6–1720.0), ацетаты (1260.0–1230.4);

– пиррольные, индольные, пиридиновые, пиперидиновые, хинолиновые, тиофеновые гетероциклы (3022.2, 3064.6–3000.9, 3000.9–3049.2, 1645.1, 3307.6–

3394.4, 3352.0, 3473.5, 3409.8, 1440.6, 1230.4, 752.1); первичные амины (3195.7, 3352.0, 3487.0, 3409.8); вторичные амины (3448.4–3409.8, 3320.0–3270.0, 3195.7–3126.3); серосодержащие группы –S–H (2621.0–2530.3), –S–S– (410.7–528.3).

Методом ХМС (рис. 5) в составе метилированного остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония идентифицированы: алканы – додекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, октадекан, эйкозан, докозан, тетракозан, гептакозан, октакозан; алкены – тетрадецен-1, гексадецен-1, октадецен-1, нонадецен-1, 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозагексаен-2,6,10,14,18,22; циклоалканы – циклодекан; сложные метиловые эфиры предельных, непредельных карбоновых и поликарбоновых кислот – гексадекановой, 14-метилпентадекановой, октадецен-7-овой и октадецен-9-овой, тетраметильный эфир бензолтетракарбоновой и гексаметильный эфир бензолгексакарбоновой кислот.

В ИК Фурье-спектре метилированной ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжки из ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония

сульфатом аммония (рис. 6) идентифицированы п.п. ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

– алкены  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (3045.3–3001.0);  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  (внеплоскостные; 983.5–960.0);  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  (плоскостные; 1320.0–1290.0);

– ароматические  $\nu_{\text{C}=\text{H}}$  (3031.8), в основном конденсированные (3031.8–3080.0, 1643.1, 1442.5, 1178.3–1100.0, 720.0–757.9), нафтеновые (2925.7, 2954.6, 1442.5, 983.5) и ароматические циклы (720.0–825.4) – плохо разрешенный триплет;

– фенольные и спиртовые (3633.6–3580.0, 3211.2–3250.0, 1410.0–1310.0, 1242.0–1178.3), хиноидные (1643.1, 1660.0, 1680.0); кетонные (1720.0–1739.6, 1178.3); карбоксильные группы алифатических и ароматических кислот (1705.0–1739.6, 3580.0–3500.0, 3519.8, 3546.8, 1800.0–1739.6, 1359.6–1242.0, 1080.0–1178.3);

– пиррольные, индольные, пиридиновые, хинолиновые, фурановые гетероциклы (3170.0–3134.0, 1560.0, 1410.0–1310.0, 1178.3–1242.0, 720.0, 757.9, 825.4, 3300.0–3355.8, 3431.0, 3473.5, 1411.7); сопряженные пиррольные циклы порфиринов, хлорофиллов

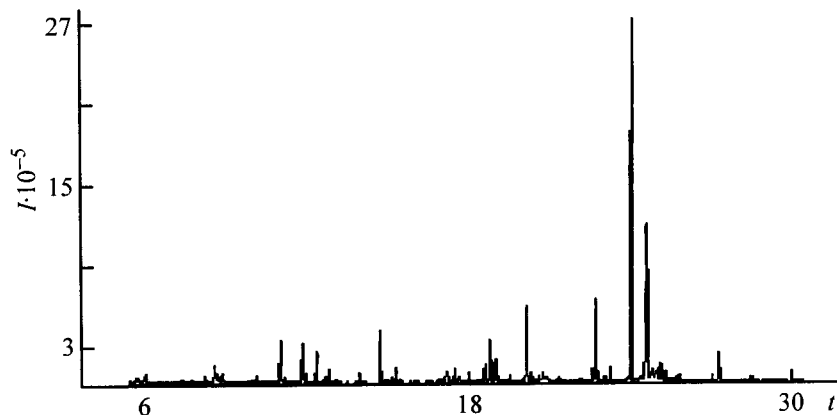


Рис. 5. Хроматограмма метилированного остатка ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

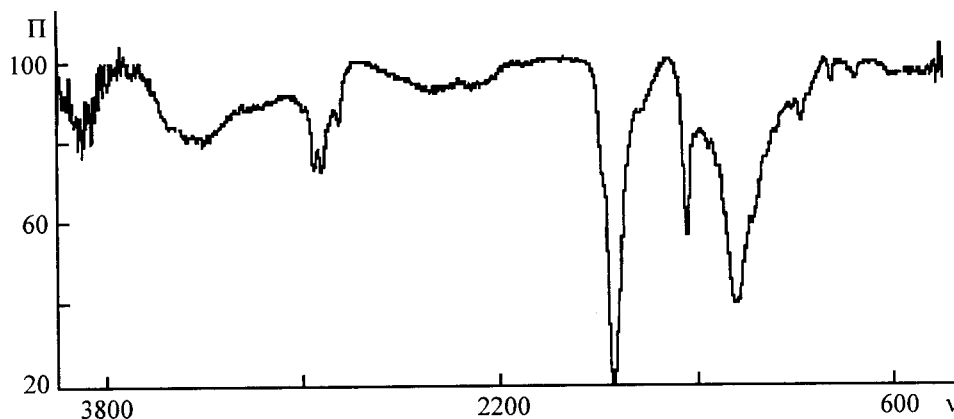


Рис. 6. ИК Фурье-спектр метилированной ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжки из ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

(3519.8, 3487.0, 3134.0, 3045.3, 1560.0, 1018.2, 700.0–757.9); сульфиды и дисульфиды (1411.7, 1359.6, 588.1, 472.4, 451.2, 428.0).

Методом ХМС (рис. 7) в составе метилированной ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжки из ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  идентифицированы: алканы – додекан, тетрадекан, гексадекан, октадекан, эйкозан, тетракозан, гептакозан, нонакозан; сложные метиловые эфиры моно-, ди- и поликарбоновых кислот – тетрадекановой, гексадекановой, диметиловые эфиры пропандиовой и бутандиовой кислот, тетраметиловый эфир тиофентетракарбоновой кислоты, гексаметиловый эфир бензолгексакарбоновой кислоты.

В ИК Фурье-спектре метилированного хлороформного экстракта продуктов окисления ОМ ШП (рис. 8) 50%-ной  $\text{HNO}_3$  идентифицированы п.п. следующих структурных фрагментов ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):

– алканы  $\nu_{\text{CH}_3}$  (2948.9, 2889.1);  $\nu_{\text{CH}_2}$  (2920.0, 2848.6);  $\delta_{\text{CH}_2}$  (1459.9);  $\rho_{(\text{CH}_2)_n}$  (775.2);

– алкены  $\nu_{-\text{CH}=\text{CH}-}$  (3060.7–2995.9);  $\delta_{-\text{CH}=\text{CH}-}$  (внеплоскостные; 979.7);  $\delta_{-\text{CH}=\text{CH}-}$  (плоскостные; 1310.0–

1290.0);  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  (несопряженные; 1680.0–1606.5, 1637.3); – ароматические кольца ( $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ), в основном конденсированные (3000.0, 3060.7, 3024.1);  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  (внеплоскостные; 775.2, 842.7); нафтеновые (2920.0, 2948.9, 1459.9, 979.7) и гидроароматические циклы (775.2, 842.7, 979.7);

– фенолы, спирты (3635.5–3583.4, 3247.8–3203.5, 1410.0–1310, 1220.7–1089.6),  $\delta_{\text{O}-\text{H}}$  (спирты; 1419.4–1371.2, 1089.6); хиноны (1637.3, 1680.0); кетоны (1735.7, 1180.0); кислоты алифатические и ароматические (1735.7–1700.0, 3583.4–3500.0, 3514.0, 3521.7, 3529.4, 3566.0, 3583.4, 1800–1735.7, 1371.2–1220.7, 1220.7–1089.6);

– сложные эфиры ( $\nu_{\text{C}=\text{O}-\text{O}-}$ ) ацетатной группы, сопряженной с бензольным кольцом (1750.0–1735.7); простые эфиры  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  (симметричное; 1089.6) и  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  (асимметричное; 1220.7);

– пиррольные, индольные, хинолиновые, фурановые гетероциклы (3180.0–3105.1, 1580.0, 1410.0–1310.0, 1220.7–1089.6, 3379.0–3307.6, 3431.0, 3425.3, 3465.8, 3485.0, 1419.4, 1459.9); сопряженные пиррольные циклы порфиринов, хлорофиллов (3514.0, 3521.7, 3485.0, 3105.1, 3060.7, 3024.1, 1560.0, 1220.7, 700.0–775.2);

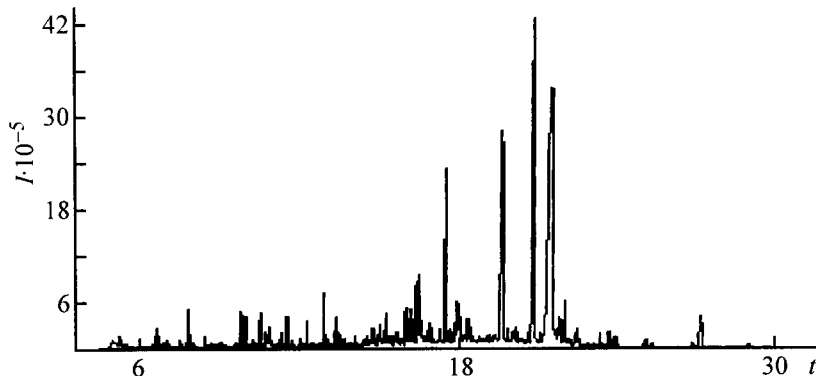


Рис. 7. Хроматограмма метилированной ДХМ- $\text{Et}_2\text{O}$  вытяжки из ацетонового экстракта кислотной фракции окислительной деструкции ОМ ШП пероксодисульфатом аммония.

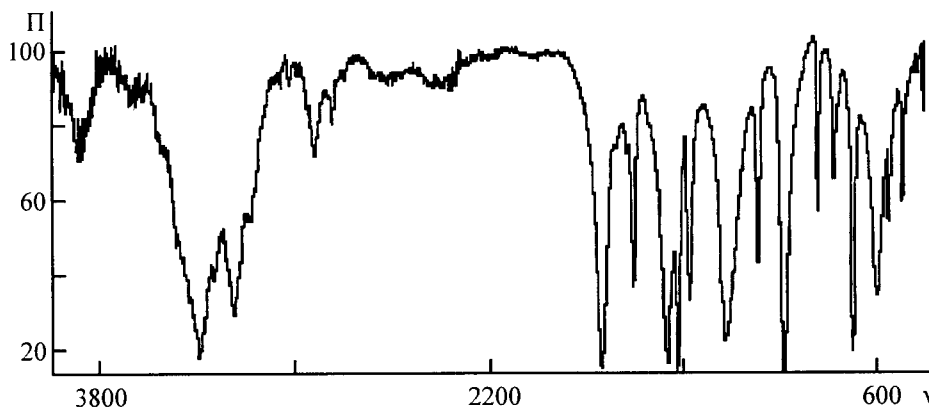


Рис. 8. ИК Фурье-спектр метилированного хлороформного экстракта окислительной деструкции ОМ ШП азотной кислотой.

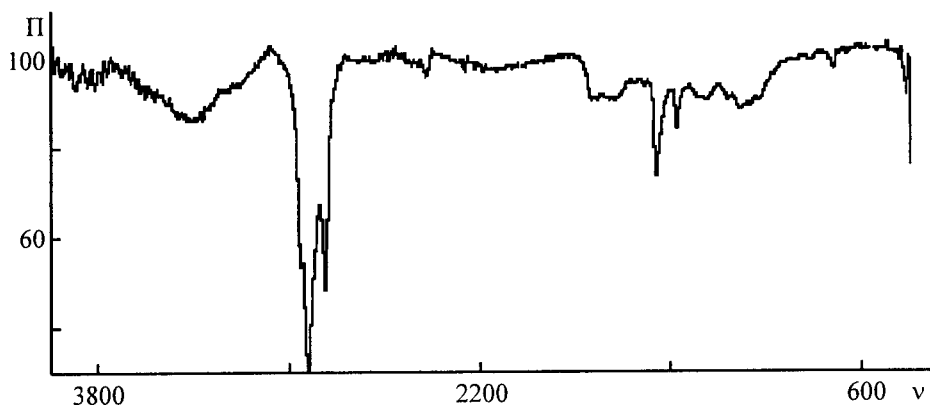


Рис. 9. ИК Фурье-спектр хлороформного экстракта окислительной деструкции ОМ ШП перманганатом калия в щелочной среде.

сульфиды и дисульфиды (1419.4, 1459.9, 1371.2, 593.9, 696.1, 491.7, 441.5, 426.1).

Методом ХМС в рассматриваемом экстракте продуктов окисления ОМ ШП 50%-ной азотной кислотой идентифицированы: эйкозан, пентакозан, октакозан, метиловый эфир гексадекановой кислоты, 2-метил-7-фенилиндол, 1,1-дициано-2-метил-4-(*n*-цианофенил)-пропен.

В ИК Фурье-спектре хлороформного экстракта продуктов окисления ОМ ШП щелочным раствором перманганата калия (рис. 9) обнаружены п.п. следующих структурных фрагментов ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):

– алканы  $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{a.s}}$  (2960.0);  $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$  (2865.0);  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{a.s}}$  (1461.8);  $\delta_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$  (1377.0);  $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a.s}}$  (2921.9);  $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$  (2850.5);  $\text{CH}_2$  (ножничное; 1461.8); маятниковые колебания  $\rho_{-(\text{CH}_2)_n}$  (728.9, 719.3);

– ароматические циклы (3030.0, 3060.0, 3097.4, 1540.9, 1506.2, 1558.3, 1654.7);

– спирты, фенолы (3583.4–3515.9);  $\nu_{\text{C-O}}$  (фенольный; 1220.0, 1261.2);  $\nu_{\text{O-H}}$  (спирт; 1040.0);  $\delta_{\text{O-H}}$  (1261.2); хиноны (1654.7–1680); diketоны (1710.6); карбоновые кислоты (3010.0–2500.0, 1710.6, 1461.8, 1300.0–1200.0);

– пиррольные, индольные, пиридиновые, хинолиновые гетероциклы (3328.8–3369.3, 3413.7, 3433.0, 3467.7, 1461.8, 1377.0, 1377.0–1261.2, 719.3, 728.9).

### Выводы

1. Обобщение всего комплекса полученных данных позволяет сделать вывод, что каждый из окислителей вызывает образование продуктов достаточно сложного состава, среди которых доминируют карбоновые кислоты, спирты, фенолы, кетоны и хиноны. Наряду с этими соединениями идентифицированы *n*-алканы, алкены и циклоалканы.

2. Можно предположить, что углеводороды, особенно алканы и алкены, а также алифатические предельные и непредельные карбоновые кислоты, идентифицированные хромато-масс-спектрометрией в метилированных экстрактах, являются соизвлеченными из сетчатой матрицы макромолекулы шунгита, т.е. компонентами подвижной фазы, отражающей липидный состав древних одноклеточных водорослей. Обнаружение бензолтетра- и бензолгексакарбоновой кислот указывает на высокую степень конденсации органической массы шунгитовой породы, при окислительной деструкции которой данные кислоты могли образоваться из пиреновых, короненовых и фуллереновых фрагментов ее макромолекулярной сетки.

3. Согласно полученным данным отдельные высококонденсированные ароматические фрагменты предположительно связаны между собой полиметиленовыми, циклоалкановыми, индольными, фурановыми, тиофеновыми и другими мостиками.

### Список литературы

- [1] Препаративная органическая химия / Под ред. Н.С.Вульфсона. М.: ГНТИХЛ, 1959. 888 с.
- [2] Hayatsu R., Winans R., Scott R.G. et al. // Fuel. 1978. V. 57. N 9. P. 541–548.
- [3] Studier M.H., Hayatsu R., Winans R. // Anal. Meth. Coal a. Coal Products. 1978. V. 2. P. 43–75.
- [4] Hayatsu R., Winans R., Scott R.G. et al. // Fuel. 1981. V. 60. № 1. P. 77–82.
- [5] Mayo F.R. // Fuel. 1975. V. 54. N 10. P. 273–275.
- [6] Heard J., Senftle F.E. // Fuel. 1984. V. 63. N 2. P. 221–226.
- [7] Шишков В.Ф., Рандин О.И., Тутурин В.В. // ХТТ. 1987. № 3. С. 44–48.
- [8] Olson E.S., Diehl J.W., Frochlich M.L. // Fuel. 1987. V. 66. N 7. P. 968–972.

- [9] Hayatsu R., Scott R.G., Botto R.E. // Fuel. 1986. V. 65. N 7. P. 901-908.
- [10] Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.
- [11] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практ. руководство. М.: Мир, 1965. 216 с.
- [12] Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
- [13] Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979. 264 с.
- [14] Чеммен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия. М.: Мир, 1988. 216 с.
-