

УДК 66.092.3:547.461:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАСЫЩЕННЫХ ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЯМР¹³C*

Т. И. Пех, Э. И. Мянник, А. С. Фокина,
А. Х. Тат, А. О. Мянник

Во фракциях метиловых эфиров, выделенных из сложной смеси про-
дуктов окисления керосина кукерсита, установлено присутствие пяти
насыщенных трикарбонных кислот (ТНК) от C₆ до C₁₂. Применение
ЯМР¹³C дало возможность показать, что ТНК C₆-C₁₁ представляли

Во фракциях метиловых эфиров, получаемых из сложной смеси про-
дуктов окисления керосина кукерсита, газожидкостной хроматографией и
химическими методами установлено наличие пяти насыщенных ТНК от
C₆ до C₁₂. Применение ЯМР¹³C позволило установить, что ТНК C₆-C₁₁
представлены 12 ТНК ряда C_nH_{2n-1}(COOH)³, где n равно от 3 до 8.

Физические методы анализа для непосредственного изучения весьма
сложного по химической структуре ископаемого органического вещества
твердых горючих ископаемых могут явиться практически только вспомо-
гательным средством при установлении химического строения низкомо-
лекулярных структурных элементов, полученных из фосфорилированного
макромолекулярного вещества керосина кукерсита в мягких условиях
окислительной деструкции, весьма эффективно как по реактиватам, так
и по затратам времени для их получения. Для этого требуется соответст-
вующая подготовка исследуемых соединений, пригодные для последующего
анализа или разделения либо на индивидуализируемые соединения, либо на
узкие двух-трехкомпонентные фракции. Однако это становится особенно
Из неоднократно публиковавшихся данных известно, что при окисли-
тельном деструкции керосина кукерсита как основным продук-
тами окисления являются насыщенные α, ω -дикарбонные кислоты
(ДНК). Сообщалось также, что наряду с компонентами нормального строе-
ния в них содержится α -метилизопремер [1], в среднем в количестве 5% и
основным компонентом n -строения. Кроме того, было установлено наличие
терифталевой кислоты в количестве десятых долей процента и в составе
фракции ДНК C₈-C₁₀ было показано наличие пропантрикарбонной кисло-
ты (ПТК) [2].

В более высокомпонентных метиловых эфирах путем их ректификации
и последующего препаративного разделения доказано присутствие томо-
лов ПТК с длиной углеводородной цепи C₈-C₁₂. Газохроматогра-

* Кислоты получены из продуктов окисления керосина кукерсита азотной кис-
лотой и кислородом воздуха.

Химические сдвиги измеряли относительно внутреннего стандарта — дикробонового кислот (табл. 2), являющихся как бы базовыми веществами для получения расчетных химических сдвигов метиловых эфиров изомерных ТМК присоединением дополнительной метоксиметильной

* Диметиловый эфир метилмалоновой кислоты.

n	-COO-	-OCH ₃	α-CH ₂	β-CH ₂	γ-CH ₂	δ-CH ₂
0	163,1	53,1	40,8	—	—	—
1	172,8	52,0	46,0 (CH)	28,8	20,4	—
2	172,7	51,3	46,0 (CH)	28,8	20,4	—
3	173,1	51,0	32,8	24,6	28,9	—
4	173,2	51,0	33,3	24,6	28,9	—
5	173,2	51,1	33,6	24,6	28,9	—
6	172,2	51,1	30,8	25,0	29,1	29,1
7	173,3	51,1	33,7	25,0	29,4	29,4
8	173,2	50,9	33,7	25,0	29,4	29,4

Химические сдвиги ¹³C (δ^{ТМК}) диметиловых эфиров алифатических дикробоновых кислот ряда (CH₂)_n(COOCH₃)₂

Таблица 2

№ соединения	R	-COO-	-OCH ₃	№ соединения	R	COO-	-OCH ₃
1	H	163,3	49,9	8	н-но-C ₄ H ₉	172,5	50,6
2	CH ₃	170,9	50,8	9	трет-C ₄ H ₉	177,8	51,2
3	C ₂ H ₅	173,9	50,5	10	н-но-C ₅ H ₁₁	173,1	50,6
4	н-C ₂ H ₅	173,3	50,7	11	C ₆ H ₅	166,6	51,6
5	н-C ₃ H ₇	173,1	50,6	12	о-C ₆ H ₄ OH	159,3	51,5
6	н-C ₃ H ₇	173,1	50,6	13	о-C ₆ H ₄ COOCH ₃	167,9	52,3
7	н-но-C ₃ H ₇	176,5	50,8				

Химические сдвиги ¹³C (δ^{ТМК}) карбоксиметильной группы в метиловых эфирах карбоновых кислот R COOCH₃

Таблица 1

фический анализ (колонка эффективности около 40 000 тг) показал, что препаративно выделенные фракции представляют смеси нескольких соединений, вероятно отщепляющихся положением третьей -COOH-группы. Для определения структуры индифференциальных соединений в узких фракциях упомянутых метиловых эфиров ТМК (МТМК) наиболее эффективным оказался метод ЯМР, в особенности ЯМР¹³C. Как показали результаты анализа некоторых фракций МТМК, протоновые спектры дают отрицательную информацию, достаточную лишь для подтверждения наличия метильных групп в исследуемых соединениях. В литературе имеется много данных о зависимости сдвигов ¹³C карбоксильных групп и насыщенности атомов углерода от строения молекулы соединения [3-5]. Однако зависимость химических сдвигов групп -COOCH₃ от разветвления в алифатической цепи изучена еще мало. Поэтому представлялось бы измерять химические сдвиги ¹³C метоксиметильной группы в ряде метиловых эфиров карбоновых кислот (табл. 1). Спектры снимали на универсальном спектрометре по методике [6].

группы. Химические связи афинов ТКЗ измеряли относительно другого внутреннего стандарта — хлористого метана. Все химические связи переведены в ТКЗ-шкалу по отношениям $\delta_{\text{ТКЗ}} = 67,2 - \sigma_{\text{электрон}} + \delta_{\text{ТМЗ}} = 54,0 - \sigma_{\text{электрон}}$.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что химические сдвиги метоксикарбонильного углеродного атома меняются в зависимости от разветвления в присоединяющей группе R таким же образом, как это наблюдается у муравьиных углеродных атомов. При переходе от метилового эфира муравьиной кислоты к эфиру уксусной кислоты (соединения 1, 2 в табл. 1) наблюдается параматный сдвиг в 7,6 м.д., как это обычно бывает при введении метильного заместителя. В эфире пропионовой кислоты имеется дополнительный параматный сдвиг за счет β -эффекта метильной группы. Этот процесс продолжается в соединениях 7 и 9 (см. табл. 1). При переходе от эфира пропионовой кислоты к эфиру изомасляной кислоты (соединения 3, 4) наблюдается повышение экранирования метоксикарбонильного углеродного атома за счет 1,4-взаимодействия с метильными группами. Дальнейшее углубление аниотической цепи (соединения 5, 6) практически не меняет экранирование метоксикарбонильного атома углерода, но увеличение экранирования наблюдается при возможности дополнительного 1,4-взаимодействия (соединение 8). Дополнительная метильная группа в 8-положении к метоксикарбонильной группе (соединение 10) не оказывает влияния на химический сдвиг последнего. При ароматических заместителях (соединения 11—13) на сдвиг метоксикарбонильной группы дополнительное влияние оказывают эффекты сопряжения. Как видно из табл. 2, при переходе от эфира муравьиной кислоты к эфиру малоновой кислоты в метоксикарбонильной группе наблюдается приращение такой же сдвиг, как при переходе от эфира муравьиной кислоты к эфиру уксусной кислоты. Дальнейшее добавление метиленовых групп между метоксикарбонильными атомами не оказывает существенного влияния на величину химических сдвигов.

Химические сдвиги метоксильных углеродных атомов меняются настолько мало, что их нельзя, как правило, использовать в качестве внутреннего стандарта.

Химические связи метоксильных углеводных атомов меняются настолько мало, что их нельзя, как право, использовать в качестве вступительного стандарта.

Далее приводится описание анализа отдельных фракций.

1. Триметиловый эфир 1,2,3-пропантрикарбонной кислоты. Опре-
нение структуры этой кислоты проводено нами раньше по спектрам ЯМР
и ^{13}C [2]. Сравнение измеренных химических сдвигов со сдвигами ди-
метилового эфира глутаровой кислоты дает эффект метоксикарбонильной
группы в α -положении 17,7 мд, в β -положении — 2,3 мд и на находящуюся
в γ -положении — COOCH_3 -группу — 1,6 мд.

2. Триметиловый эфир 1,2,4-бутантрикарбонной кислоты. Хорошее

Химические сдвиги ^{13}C (δ_{TMS}) триметильных эфиров трикарбоновых кислот, выделенных из продуктов окисления керогена азотной кислотой и кислородом воздуха

Таблица 3

Триметильные эфиры соединяющих кислот	Состав, %		—OCH ₃	Метоксикарбонильные атомы углерода					Метилсоединенные и метиленовые атомы углерода								
	по дан- ным	по данным хромато- графии		1(α)	n(ω)	2(β)	3(γ)	4(δ)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	
1,2,3-Пропантрикарбон- овой кис- лота	100	100	Эксп.	51,4	171,6	171,6	173,3	—	—	35,1	38,1	35,1	—	—	—	—	—
1,2,4-Бутантрикарбон- овой кис- лота	100	100	Раст.	51,2	171,9	172,7	174,4	—	—	35,5	40,4	27,0	31,0	—	—	—	—
1,2,5-Пентантрикарбон- овой кис- лота	67	65,5	Эксп.	51,1	172,0	173,1	174,7	—	—	35,6	42,3	26,9	31,6	—	—	—	—
1,3,5-Пентантрикарбон- овой кис- лота	33	34,5	Эксп.	51,1	173,3	173,3	—	175,0	—	35,5	40,9	31,2	22,5	33,3	—	—	—
1,2,6-Гексантрикарбон- овой кис- лота	40	40	Эксп.	51,1	172,0	173,0	174,7	—	—	31,2	27,2	44,7	27,2	31,3	—	—	—
1,3,6-Гексантрикарбон- овой кис- лота	60	60	Эксп.	51,1	172,2	173,0	—	175,2	—	36,1	41,1	29,8	26,4	24,9	33,5	—	—
1,2,7-Гептантрикарбон- овой кис- лота	50	47	Эксп.	51,1	172,0	173,1	174,8	—	—	31,5	27,3	44,8	31,3	22,7	33,5	—	—
1,3,7-Гептантрикарбон- овой кис- лота	25	53	Эксп.	51,1	173,3	173,1	—	175,5	—	35,5	41,1	31,6	26,7	28,9	24,8	33,5	—
1,4,7-Гептантрикарбон- овой кис- лота	25	—	Эксп.	51,1	173,1	173,1	—	175,5	—	31,6	27,3	44,9	31,4	26,8	24,8	33,5	—
1,2,8-Октантрикарбон- овой кис- лота	20	25,4	Эксп.	51,1	172,1	173,1	174,8	—	—	35,8	41,6	31,8	27,1	29,0	29,0	29,0	—
1,3,8-Октантрикарбон- овой кис- лота	60	74,6 (в сумме)	Эксп.	51,1	173,4	173,1	—	175,6	—	31,8	27,4	44,9	31,8	27,0	29,0	29,0	—
1,4,8-Октантрикарбон- овой кис- лота	20	—	Эксп.	51,1	173,1	173,1	—	175,6	—	31,4	27,3	45,2	31,7	27,1	29,0	29,0	—

1000

1000 - C-C-C - COOH

новых кислот. Следовательно, в данном случае спектры окисления 1,4,7-гептантрикарбоновых кислот, а также 1,3,8- и 1,4,8-октантрикарбоновых кислот, не было получено четкого распределения эфиров 1,3,7- и 1,4,7-гептантрикарбоновых кислот. Несомненно, на высокую эффективность капиллярной хроматографии в принятых условиях (колонка 40 м, диаметр 0,2 мм, жидкая фаза полипропиленгликоль) не было получено четкого распределения эфиров 1,3,7- и 1,4,7-гептантрикарбоновых кислот.

Следует, что присутствие эфиров октантрикарбоновых кислот. Из трех возможных изомеров больше всего (~6%) имеется эфиры 1,3,8-октантрикарбоновых кислот. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

4. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3. 5. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

6. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3. 7. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

8. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3. 9. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

10. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3. 11. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

12. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3. 13. Триметилэтиловые эфиры октантрикарбоновых кислот. Из спектров между которыми равно 2:3.

Поступила
18.1.1973

превосходит капиллярную хроматографию по разрешающей способности. При сравнении состава отдельных проанализированных фракций можно отметить, что в ТМЭ пентан- и гексан- и октантикарбонильных кислот в ТМЭ гексан- и октантикарбонильных кислот в большей степени, а в β -изомерных капиллярной хроматографии на полярной фазе время удерживания β -изомеров меньше, чем γ - и δ -изомеров. Выделенные и идентифицированные ТМК, по-видимому, образуются в результате окислительной деструкции элементов углевода ряда известных химических соединений, что обусловлено тем, что углевод алифатической С-С связи в керолене. Институт химии АН СССР

Институт химии АН СССР

- Институт химии АН СССР
1. А. И. Мянник, А. С. Фомина, Т. И. Пехк, А. О. Мянник. Химия ТВ. Топлива, № 3, 1971.
 2. А. И. Мянник, А. С. Фомина, Т. И. Пехк, А. О. Мянник. Химия ТВ. Топлива, № 3, 1971.
 3. J. B. Stothers, P. C. Lanterbury, Canad. J. Chem., 42, 1563, 1964.
 4. J. B. Stothers, P. C. Lanterbury, Canad. J. Chem., 42, 1563, 1964.
 5. R. Naegele, T. Pehk, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4304, 1969.
 6. E. Lippmaa, T. Pehk, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2984, 1964.
 7. D. M. Grant, E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2984, 1964.