

ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ

Н.Н. Рокосова

Рассмотрены превращения структурных элементов липидов микроорганизмов в процессах образования сапропелитового органического вещества – природного полимерлипидного материала.

Хорошо известно, что в моделировании процессов образования органической массы сапропелитов применяются подходы, связанные с реакциями полимеризации полиеновых кислот и алкадиенов, а также каротиноидов. В качестве модельных структурных элементов органической массы сапропелитов обычно рассматриваются ненасыщенные жирные кислоты или их многокомпонентные смеси. Чем выше степень ненасыщенности жирных кислот, тем выше скорость их окисления. Многочисленные данные свидетельствуют, что окисление кислот осуществляется по свободнорадикальному механизму [1].

Отрыв атома водорода от структурного элемента реагирующего соединения можно изобразить следующим образом:

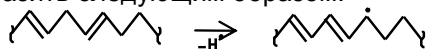


Рисунок 1

Следует отметить, что отрыв атома водорода от углеродного атома, находящегося в α -положении по отношению к двойной связи является предпочтительным. Энергия разрыва такой С-Н-связи составляет всего 77 ккал/моль. Наибольшая энергия требуется при разрыве С-Н-связи в нормальных алкановых структурных элементах (93 ккал/моль). Энергия отрыва Н-атома непосредственно у углеродного атома с двойной связью составляет примерно 89 ккал/моль.

Сшивание кислот происходит в результате отрыва атомов водорода от соответствующих структурных элементов и рекомбинации появившихся при этом свободных радикалов с образованием новых связей между структурными элементами. Для таких прямоцепных структурных элементов можно представить образование радикальных пар, и в данной работе под ними подразумеваются два близко расположенных свободнорадикальных структурных элемента:

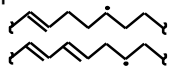


Рисунок 2

Радикальные пары образуются за счет того, что первичный, оторванный от цепи водородный атом выбивает атом водорода со-

седней цепи с образованием молекулярного водорода. Возникающие радикальные структурные элементы могут распределяться сначала не попарно, а беспорядочно и затем «мигрировать» вдоль цепей путем ряда последовательных переносов по цепочке до тех пор, пока не сблизятся настолько, что смогут рекомбинировать с образованием поперечной связи:

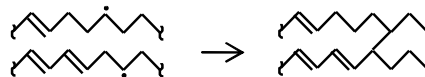


Рисунок 3

Миграция радикала в органической массе также может осуществляться путем последовательных отрывов атома водорода между различными несвязанными структурными элементами.

В образовавшемся радикальном структурном элементе свободная валентность может быть насыщена вследствие возникновения двойной связи при отрыве второго атома водорода от соседнего звена той же самой структуры:



Рисунок 4

Механизм образования двойной связи можно представить как результат взаимодействия двух свободных валентностей в одной макромолекуле (так как радикальный структурный элемент – возбужденная частица, свободные валентности могут мигрировать вдоль молекулярной цепи). Рекомбинация радикалов двух соседних структурных элементов ведет к образованию поперечной связи, «встреча» двух свободных валентностей в одном структурном элементе – к образованию двойной связи. В соответствии с таким механизмом более вероятным является образование двойных связей в середине молекулярных цепочек, чем в концевых и боковых группах.

При атаке свободными радикалами структурного элемента, имеющего двойную связь примерно в середине цепи, присоединение радикала по двойной связи затрудня-

ется по стерическим причинам. У такого структурного элемента более вероятен отрыв атома водорода с присоединением его к свободному радикалу. Образовавшийся свободнорадикальный структурный элемент может преобразовываться в структурный элемент с двумя двойными связями:



Рисунок 5

Отрыв водорода будет легче всего происходить от атома углерода, соседнего с двойной связью (связь в аллильном положении), так как известно, что энергия связи C-H в этом случае меньше, чем энергия связи C-H в насыщенной углеродной цепи; это благоприятствует образованию сопряженных двойных связей. В общем случае двойные связи могут образовываться в относительно далеко отстоящих частях полимерной молекулы. Последующая миграция двойных связей по цепи может происходить при помощи свободных радикалов. Образование двойных связей увеличивает склонность структурных элементов к окислению.

Молекулы кислорода окружающей среды являются активными бирадикалами. Они отрывают от метиленовых групп атомы водорода. Наличие ионов металлов переменной валентности, повышенная температура и действие различных энергетических излучений инициируют реакции образования свободных радикалов. Окисление структурных элементов описывается перекисной теорией. Окисление большинства структурных элементов начинается с образования перекисных функциональных групп, в которых атомы кислорода еще остаются связанными между собой. Энергия диссоциации связи между атомами O в молекуле кислорода велика (117 ккал) в сравнении с энергией диссоциации такой связи в перекисях (30-40 ккал). Поэтому перекиси относительно легко претерпевают различные превращения, приводящие к разрыву связи кислород-кислород и образованию устойчивых продуктов окисления, например структурных элементов с карбонильными группами (схемы 6-8):

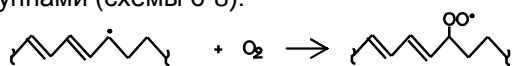


Рисунок 6

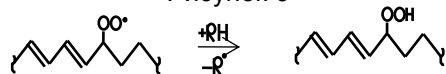


Рисунок 7

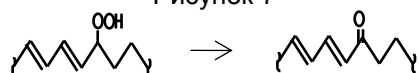


Рисунок 8

В присутствии кислорода и воды в составе структурных элементов появляются перекисные, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, эфирные группы. К примеру, радикальные структурные элементы могут реагировать с другими радикалами с образованием структурных элементов с гидроксильными или перекисными функциональными группами:

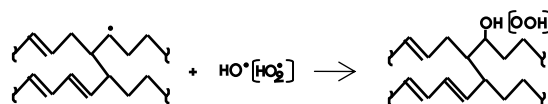


Рисунок 9

Структурные элементы, содержащие гидроксильные группы, могут реагировать снова с образованием поперечносшивающих простых эфирных связей. Таким образом, кроме структурных элементов с гидроперекисными группами, первичными продуктами окисления могут быть и структурные элементы, связанные простыми эфирными связями. При взаимодействии с кислородом радикалы гибнут с превращением в структурные элементы с карбонильными группами. Возможен такой механизм окисления, когда кислород присоединяется по двойным связям с образованием, в конечном счете, структурных элементов с кетонными группами. Отрыв водорода от структурных элементов происходит там, где энергия C-H связи наименьшая, т. е. в местах разветвлений, а также у тех углеродных атомов, которые соседствуют с двойными связями; в последнем случае должны образовываться группы C=O, сопряженные с C=C-связями.

В слабощелочных или в слабокислых средах реакционноспособные фрагменты липидов, содержащие карбонильную группу, могут реагировать с образованием углерод-углеродной связи. Эта реакция носит название альдольной конденсации [2]. Присоединение происходит таким образом, что α-углеродный атом одного структурного элемента связывается с атомом углерода карбонильной группы другого структурного элемента. Механизм реакции, катализируемый основанием, следующий.

На первой стадии гидроксил-ион отрывает протон от α-углеродного атома и образуется енолят-анион:

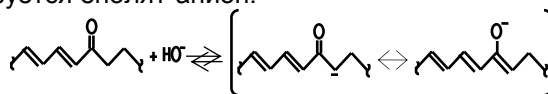


Рисунок 10

Затем, на второй стадии, этот анион присоединяется к карбонильной связи. Возможное существование двух резонансных

форм енолят-аниона позволяет предположить, что присоединение может происходить по двум направлениям: атака аниона приводит либо к образованию углерод-углеродной связи, в результате чего получается альдол, либо к образованию связи углерод-кислород и получению α -оксифирного структурного элемента. Хотя образование эфирной связи возможно с позиции рассмотрения механизма реакции, но оно оказывается маловероятным с точки зрения термодинамики. Так, например, для ацетальдегида суммарное значение ΔH (для газовой фазы), вычисленное по энергиям связей для образования альдоля равно -4 ккал, а для образования эфира оно составляет $+20,1$ ккал. Таким образом, присоединение енолят-аниона происходит по углеродному атому карбонильной группы и образуется алколят-ион:

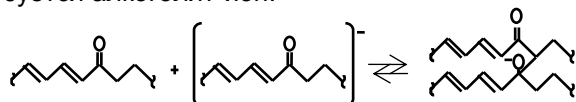


Рисунок 11

На третьей стадии алколят-ион отщипывает протон от молекулы воды, при этом образуется оксикетонный структурный элемент и регенерируется гидроксил-ион:



Рисунок 12

Одним из основных условий прохождения реакции является наличие в молекуле α -водородного атома.

(-Оксикарбонильные структурные элементы, получающиеся в результате альдольной конденсации, очень легко дегидратируются с образованием двойной углерод-углеродной связи между (- и (-углеродными атомами:

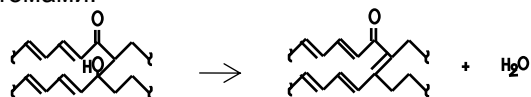


Рисунок 13

Легкость осуществления реакции элиминирования воды и ее направленность обусловлены тем, что получающийся алкеновый структурный элемент обладает высокой устойчивостью, поскольку двойная углерод-углеродная связь в нем сопряжена с двойной связью углерод-кислород карбонильной группы.

Другой важной реакцией поликонденсации структурных элементов липидов с участием енолят-анионов является реакция Михаэля [3]. Это реакция нуклеофильного присоединения карбаниона к двойной углерод-

углеродной связи (,-непредельного карбонильного структурного элемента. Нуклеофильный агент должен быть достаточно кислым, обычно он содержит группу $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}-$, связанную с двумя электроноакцепторными заместителями, которые способствуют делокализации отрицательного заряда аниона. На первой стадии с помощью основания происходит отрыв протона от структурного элемента, выступающего нуклеофильным агентом, и генерируется карбанион:

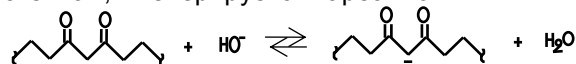


Рисунок 14

На второй стадии карбанион атакует непредельный карбонильный структурный элемент и образуется промежуточный анион. Как правило, нуклеофильные реагенты присоединяются к сопряженной системе таким образом, чтобы образовался наиболее устойчивый промежуточный анион:

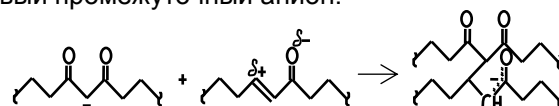


Рисунок 15

Присоединение происходит по концевому атому сопряженной системы, т.е. в данном случае по β -углеродному атому, что обеспечивает возможность участия электроотрицательного кислорода в делокализации отрицательного заряда. Склонность α,β -непредельных структурных элементов к реакциям нуклеофильного присоединения определяется не только присутствием электроноакцепторной карбонильной группы, активирующей двойную углерод-углеродную связь по отношению к этой реакции, но и наличием сопряженной системы, допускающей образование резонансно-стабилизированного аниона:

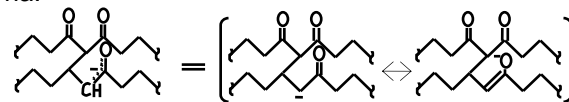


Рисунок 16

Далее промежуточный анионный структурный элемент превращается в поликарбонильный фрагмент:

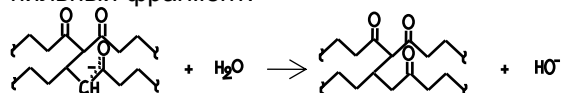


Рисунок 17

Обнаружение в продуктах пиролитического разложения органической массы сапропелитов полициклических нафтоновых и нафтоароматических соединений с большой долей вероятности свидетельствует о проте-

кании реакций конденсации по Михаэлю в природных условиях.

Диен-кетонные группировки в макромолекулах липидов могут подвергаться циклизации по механизму реакции Дильса-Альдера [4]. Это реакция присоединения α,β -непредельных структурных элементов к диеновым структурным элементам, в результате которой возникают связи между атомами С-1 и С-4 сопряженной диеновой системы и атомами углерода двойной связи карбонильного структурного элемента, и образуется шестичленный цикл:

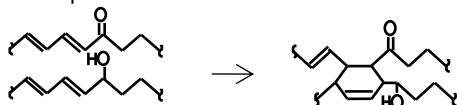


Рисунок 18

В дальнейшем возможно образование и сопряженного пятичленного цикла в результате альдольной конденсации. В случае же альдоля циклизация по механизму Дильса-Альдера сразу приводит к образованию структурного элемента, содержащего шести- и пятичленные циклы:

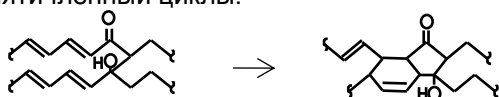


Рисунок 19

Реакция Дильса-Альдера получила признание в качестве одной из важнейших в синтезе природных соединений, и она отличается высокой стереоспецифичностью. Диен реагирует в такой форме, при которой его двойная связь находится в *s*-*цис*-конфигурации, поскольку продукт (шестичленный цикл) неизбежно должен иметь *цис*-конфигурацию. Шестичленный цикл с *транс*-конфигурацией двойной связи является высоконапряженной структурой и поэтому нестабилен. Присоединение происходит гораздо легче, если алкеновый структурный элемент (обычно его называют диенофилом) содержит электроноакцепторные группы (ОН, СООН, СОR и др.), а диеновый – электронодонорные. Например, когда диен активируется карбонильной группой, а диенофил – алкильной, реакция Дильса-Альдера идет в том же направлении, что и на схеме 18, хотя алкил является менее электронодонорным по сравнению с гидроксильной группой:

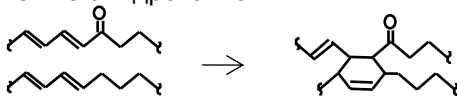


Рисунок 20

Считается маловероятным, что механизм этой реакции похож на обычные радикальные или полярные механизмы реакций.

Предполагается, что возникающие между диеном и диенофилом две связи образуются последовательно, а не одновременно. В пользу такого последовательного механизма свидетельствует ярко выраженное влияние заместителей (как в диене, так и в диенофиле) на скорость реакции и на ориентацию присоединения. Предполагается, что исходные структурные элементы вначале взаимно ориентируются и их взаимодействие приводит сначала к образованию одной связи. Это создает в структурном элементе два радикальных центра, в дальнейшем между ними также возникает связь. Ориентация заместителей осуществляется таким образом, что образуется наиболее стабильный радикал, как в диеновом, так и в диенофильном структурном элементе.

Если в реакцию Дильса-Альдера вступают вместо 1,3-диенов ($-C=C-C=C-$) соединения с фрагментами $-C=C-C=O$, то образуются как углерод-углеродные, так и простые эфирные связи. В результате могут образовываться структурные элементы с пирановыми фрагментами (I):

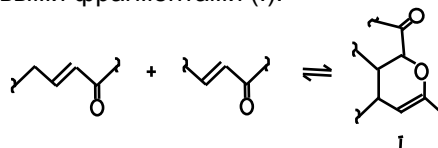


Рисунок 21

Известно, что пираны – структурные фрагменты многих природных соединений. Под действием окисляющих агентов, например молекулярного кислорода, пирановые производные способны превращаться в пироксониевые, т.е. в пирилиевые соли [5].

Пирилиевые соли – весьма реакционно-способные соединения, поэтому в природных условиях пироксониевые фрагменты могут выступать в качестве интермедиатов в процессах формирования разнообразных гетероциклических структурных элементов органической массы сапропелитов [6].

В процессах гидротермального разложения углерод-углеродные структурные элементы с кислородсодержащими группами подвергаются расщеплению [7]. Например, альдольные или альдоксановые структуры подвергаются гидратации, а затем распадаются в водно-щелочных средах по механизму ретроальдольной реакции:

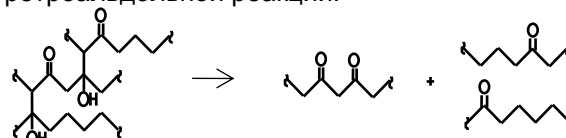
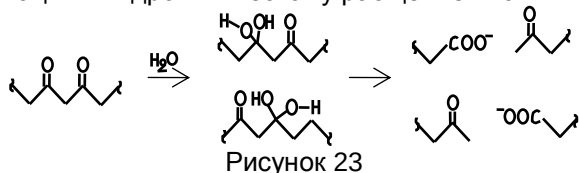


Рисунок 22

β -Оксикарбонильные структурные элементы в свою очередь подвергаются гидратации и гидролитическому расщеплению:



Таким образом, химизм процессов образования органической массы сапропелитов включает свободнорадикальное окисление, полимеризацию и конденсацию структурных элементов липидов с «концентрированием» кислородных функциональных групп около возникающих мостиковых углерод-углеродных связей. Реакционная способность таких мостиковых связей зависит от состава и распределения этих кислородсодержащих групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter N.A., Wujek D.G. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids, an expanded mechanistic study// J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P.2626-2629.
2. Nielsen A.T., Houlihan W.J. The aldol condensation. – N.-Y. 1968 (Organic reactions, v. 16).
3. Бергман Э.Д., Гинзбург Д., Паппо Р.

Реакция Михаэля// Органические реакции. Сб. 10 (пер. с англ.). – М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С.181-553.

4. Коновалов А.И., Киселев В.Д. Реакция Дильса-Альдера. Реакционная способность диен-диенофильных систем. Влияние внутренних и внешних факторов// Изв. АН. Серия хим. 2003. № 2. С. 279-297.
5. Дрыгина О.Р., Гарновский А.Д., Казанцев А.В. Взаимные превращения солей пирилия, пиранов, пионов и их раскрытых форм// Успехи химии. 1985. Т.54. Вып.12. С.1971-1996.
6. Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В., Усков С.И. Моделирование гетероциклических и ароматических структурных элементов органического вещества в связи с проблемой генезиса сапропелитового керогена// Материалы II Российского совещания по органической минералогии. – Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН. 2005. С.104-105.
7. Рокосов Ю.В., Бодоев Н.В., Сидельников В.Н., Рокосова Н.Н. О современных концепциях происхождения сапропелитового керогена в свете результатов гидротермального разложения модельного вещества и балхашита// Геохимия. 1996. №4. С.345-356.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Н. Рокосова, Ю.В. Рокосов

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения углеродных материалов с относительно высокой удельной поверхностью (1000-1600 м²/г) посредством нитрования или сульфирования структурных элементов органической массы сапропелитов и последующей ее термохимической активацией.

Модифицирование структурных элементов органической массы сапропелитов может осуществляться посредством введения дополнительных функциональных групп, содержащих кислород, азот или серу. Возможно также изменение степени ненасыщенности структурных элементов за счет инициирования реакций дегидрирования с образованием дополнительных двойных углерод-углеродных связей, либо, наоборот, за счет гидратации этих связей и уменьшением, таким образом, их числа.

Особенности модифицирования посред-

ством нитрования зависят как от используемых реагентов, так и от структурных элементов, участвующих в реакции. Наиболее распространенным реагентом является смесь азотной и серной кислот: HNO₃ (63-65%, d 1.35 г/мл) + H₂SO₄ (96%), или HNO₃ (98%, d 1.5 г/мл) + H₂SO₄ (96-100%) [1]. Для мало реакционноспособных структурных элементов используется HNO₃ (98%) + SO₃ (олеум). Для получения полинитропроизводных самым распространенными реагентами являются селитры (K(Na)NO₃) в концентрированной серной кислоте. При нитровании реакционно-