

А. Н. ЕГОРЬКОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Согласно давно высказанному и широко распространенному в настоящее время мнению, происхождение материнского вещества керогена ряда горючих сланцев, в том числе кукерсита, преимущественно липидное, а первоначальной стадией его образования является полимеризация ненасыщенных жирных кислот [1, 2]. Развитие такого взгляда привело даже к попытке синтезировать кероген при полимеризации элеостеариновой кислоты [3].

Вместе с тем, прямые доказательства природы керогена, полученные химическим путем, вплоть до недавнего времени отсутствовали, так как в продуктах деструкции не были идентифицированы соединения, несущие в своей структуре в качестве фрагмента полный структурный скелет однозначно устанавливаемого предшественника. Наличие же лишь косвенных доказательств преимущественного липидно-полимеризационного происхождения керогена оставляет возможность даже в современных работах выводить происхождение материнского вещества керогена из других классов природных веществ [4, 5], а также и вовсе отвергать его высокополимерный характер [5].

Видимо, первым идентифицированным в продуктах окислительной деструкции керогена соединением, для которого оказалось возможным однозначно указать и биологический предшественник, и, что не менее важно, путь, по которому этот предшественник превращался, стал лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты [6]. В ряде керогенов структуры, продуцирующие его при озонировании, возникают в результате аллильной перегруппировки и полимеризации фитола. Полимеризацией с одновременной миграцией двойной связи (МДС) в фитоле, не претерпевшем аллильной перегруппировки, удалось объяснить и возникновение при озонировании этих же керогенов изопреноидных монокарбоновых кислот [7]. В результате поиска в продуктах окислительной деструкции различных керогенов других столь же информативных соединений в составе водонерастворимых продуктов озонирования керогена кукерсита был обнаружен целый ряд соединений — производные пальмитиновой и главным образом стеариновой кислот, со всей очевидностью указывающих на ненасыщенные жирные кислоты как на один из основных типов биологических предшественников керогена кукерсита [8].

Несмотря на то, что при этом путь от исходных ненасыщенных жирных кислот к структурам керогена кукерсита, продуцирующим при озонировании идентифицированные соединения, детально рассмотрен не был, оказалось совершенно очевидным, что путь этот включает полимеризацию с одновременной МДС, то есть аналогичен пути, который приводит к образованию изопреноидных монокарбо-

вых кислот при превращении фитола. Разумеется, отличие исходного материала в случае ненасыщенных жирных кислот порождает свои особенности протекания процесса, однако возникновение практически всех идентифицированных компонентов водонерастворимых продуктов озонирования керогена кукурсита может быть объяснено в рамках этого механизма.

Предмет настоящей работы — рассмотрение пути превращения ненасыщенных жирных кислот при образовании керогена кукурсита, приводящего к структурам, которые при озонировании продуцируют кислоты, идентифицированные в работе [8].

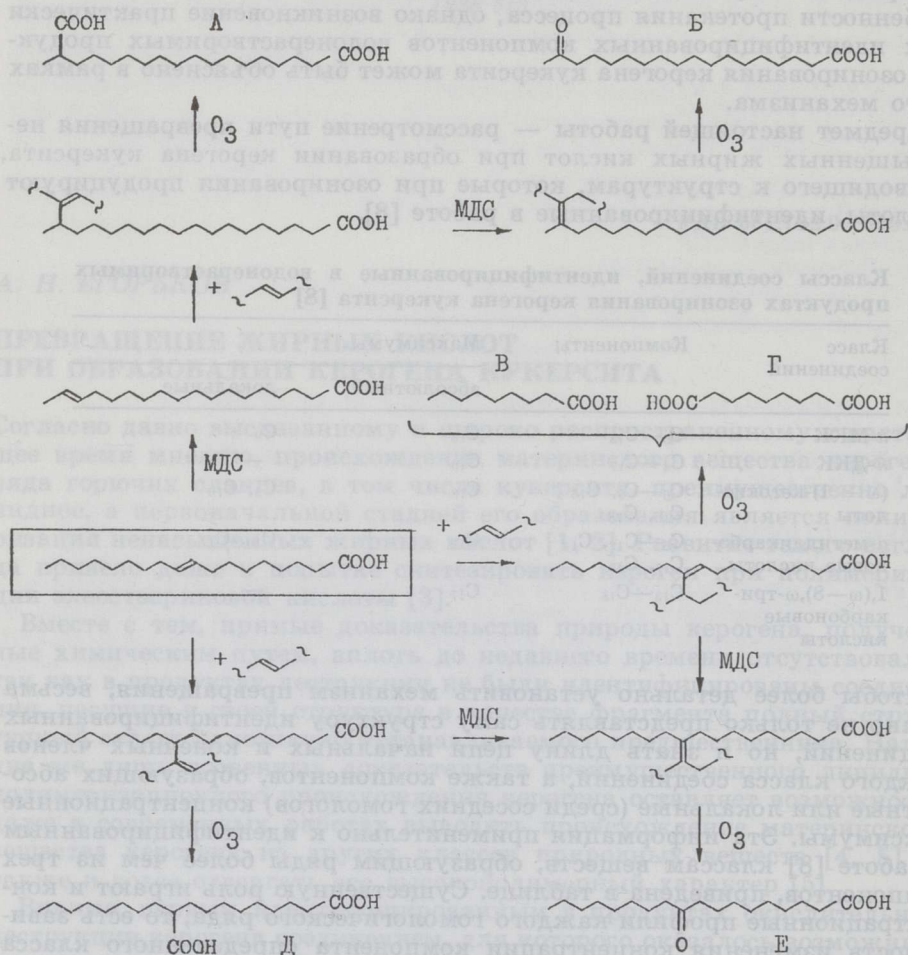
Классы соединений, идентифицированные в водонерастворимых продуктах озонирования керогена кукурсита [8]

Класс соединений	Компоненты	Максимумы	
		абсолютный	локальные
<i>n</i> -МКК	C ₆ —C ₁₈	C ₁₃	C ₉
<i>n</i> -ДКК	C ₄ —C ₁₇	C ₁₀	—
(ω — 1)-кетокислоты	C ₆ —C ₉ , C ₁₅ C ₁₆ , C ₁₈	C ₁₈	C ₉ , C ₁₆
α -метилдикарбоновые кислоты	C ₆ —C ₁₂ , C ₁₄ C ₁₇ , C ₁₉	C ₁₉	C ₁₀ , C ₁₇
1, (ω —8), ω -трикарбоновые кислоты	C ₁₃ —C ₁₈	C ₁₇	—

Чтобы более детально установить механизм превращения, весьма важно не только представлять саму структуру идентифицированных соединений, но и знать длину цепи начальных и конечных членов каждого класса соединений, а также компонентов, образующих абсолютные или локальные (среди соседних гомологов) концентрационные максимумы. Эта информация применительно к идентифицированным в работе [8] классам веществ, образующим ряды более чем из трех компонентов, приведена в таблице. Существенную роль играют и концентрационные профили каждого гомологического ряда, то есть зависимость изменения концентрации компонента определенного класса от роста длины цепи. Все эти параметры, а также структура идентифицированных в работе [8] основных примесных к *n*-монокарбоновым (*n*-МКК) и *n*-дикарбоновым (*n*-ДКК) кислот: 13-карбоксипальмитиновой, 10-кетостеариновой, 10-карбоксистеариновой, 10-карбокси-17-кетостеариновой и 10,17-дикарбоксистеариновой (производные стеариновой кислоты, кроме 10-карбокси-17-кетостеариновой, сопровождаются меньшими количествами гомологов — производных пальмитиновой кислоты), биологическим предшественником которых были ненасыщенные жирные кислоты, дают возможность представить основные пути превращения ненасыщенных жирных кислот так, как это изображено на схемах I и II. Схема I показывает пути превращения мононенасыщенной кислоты на примере олеиновой, а схема II — пути превращения кислоты с двумя двойными связями на примере линолевой. Пользуясь схемой превращений этих кислот, можно вывести все основные типы идентифицированных соединений, однако схемы во избежание громоздкости ограничены путями, которые приводят к образованию лишь основных продуктов.

В нижней части схемы I показаны пути образования двух из основных примесных к *n*-МКК и *n*-ДКК кислот — 10-карбоксистеариновой (Д) и 10-кетостеариновой (Е). Видно, что в первом акте полимеризации двойная связь может сохраняться в цепи кислоты, однако может и исчезать, если сохраняется вторая реагирующая двойная связь.

С Х Е М А I

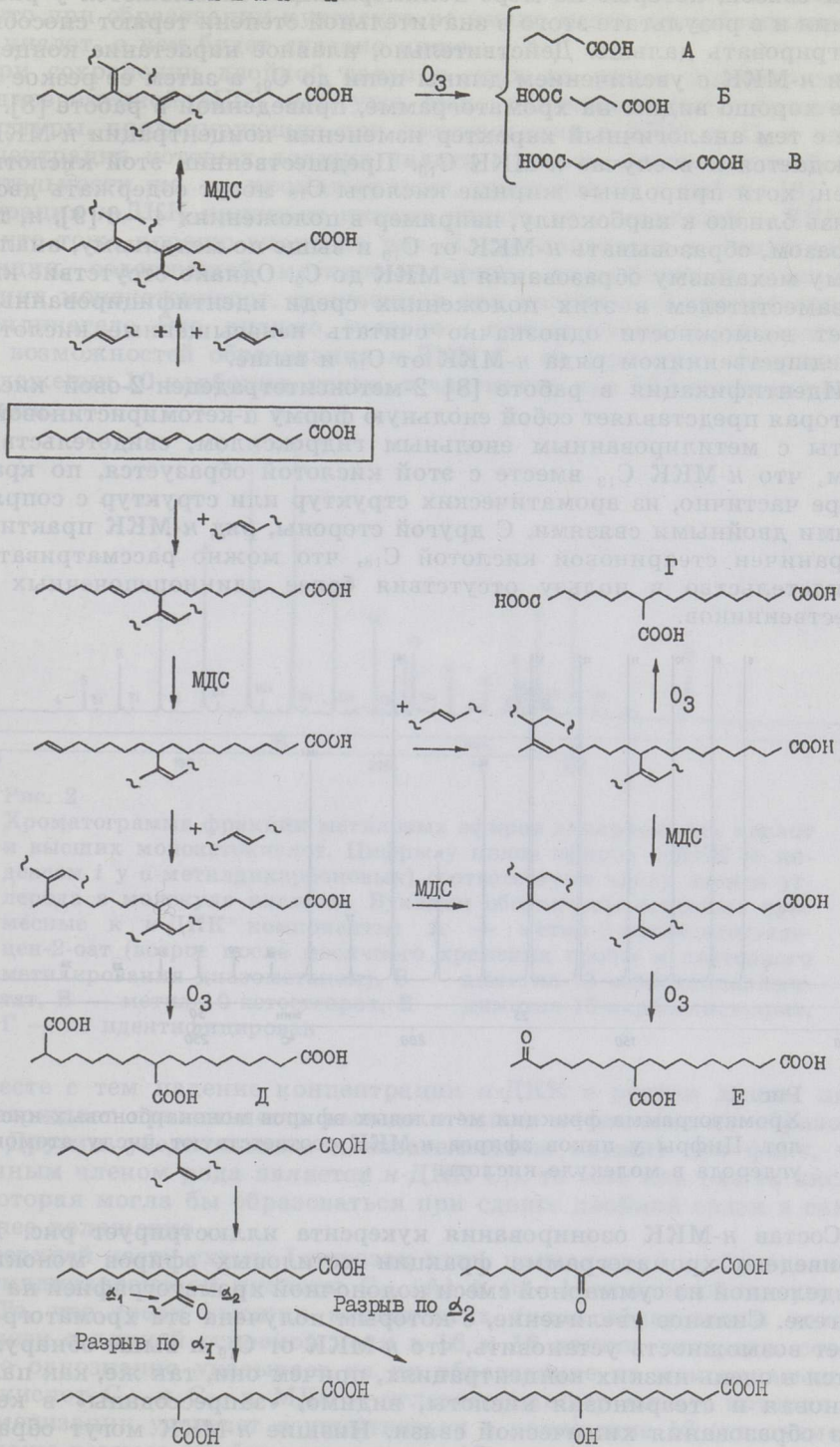


Структура, образовавшаяся при уходе двойной связи из цепи кислоты, при озонировании дает кетон, который затем при окислительном разрыве одной из α -связей окислится в 10-карбоксистеариновую кислоту, а при разрыве другой α -связи — в 10-оксистеариновую кислоту и далее в 10-кетостеариновую.

Нижняя часть схемы I показывает, что образование 10-кетостеариновой кислоты (E) возможно и непосредственно из структуры, получившейся в результате МДС, последний сдвиг которой осуществился уже после акта полимеризации. При этом двойная связь попадает в устойчивое положение у двух разветвлений, что препятствует ее дальнейшему сдвигу.

Если двойная связь в первом акте полимеризации сохраняется, в цепи кислоты образуются структуры, при озонировании продуцирующие *n*-МКК пеларгоновую C_9 (B) и *n*-ДКК азелаиновую C_9 (Г). Если полимеризация в этом случае конкурирует с МДС к углеводородному концу молекулы, то это приведет к образованию рядов *n*-МКК начиная от C_9 и ниже и *n*-ДКК от C_9 и выше, причем концентрация этих кислот для *n*-МКК должна падать с уменьшением длины цепи, а для *n*-ДКК, — наоборот, с ее увеличением. Это связано с тем, что при МДС с одновременной полимеризацией каждого более дальнего от исходного положения может достичь всё убывающее число двой-

С Х Е М А II



ных связей, которые по мере полимеризации оказываются у разветвления и в результате этого в значительной степени теряют способность мигрировать дальше. Действительно, плавное нарастание концентрации *n*-МКК с увеличением длины цепи до C_9 , а затем ее резкое падение хорошо видны на хроматограмме, приведенной в работе [8]. Вместе с тем аналогичный характер изменения концентрации *n*-МКК наблюдается и в случае *n*-МКК C_{13} . Предшественник этой кислоты неясен, хотя природные жирные кислоты C_{18} могут содержать двойную связь близко к карбоксилу, например в положениях 4—6 [9], и, таким образом, образовывать *n*-МКК от C_{10} и выше по механизму, аналогичному механизму образования *n*-МКК до C_9 . Однако отсутствие кислот с заместителем в этих положениях среди идентифицированных не дает возможности однозначно считать ненасыщенные кислоты C_{18} предшественником ряда *n*-МКК от C_{10} и выше.

Идентификация в работе [8] 2-метокситетрадецен-2-овой кислоты, которая представляет собой енольную форму α -кетомиристиновой кислоты с метилированными енольным гидроксилом, свидетельствует о том, что *n*-МКК C_{13} вместе с этой кислотой образуется, по крайней мере частично, из ароматических структур или структур с сопряженными двойными связями. С другой стороны, ряд *n*-МКК практически ограничен стеариновой кислотой C_{18} , что можно рассматривать как свидетельство в пользу отсутствия более длинноцепочечных предшественников.

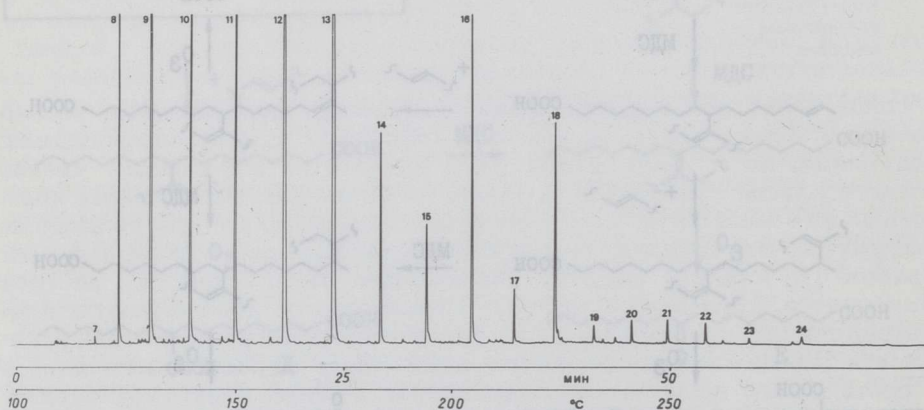


Рис. 1

Хроматограмма фракции метиловых эфиров монокарбоновых кислот. Цифры у пиков эфиров *n*-МКК соответствуют числу атомов углерода в молекуле кислоты

Состав *n*-МКК озонирования кукурсита иллюстрирует рис. 1, где приведена хроматограмма фракции метиловых эфиров монокарбоновых кислот, выделенной из суммарной смеси колоночной хроматографией на силикагеле. Сильное увеличение, с которым получена эта хроматограмма, дает возможность установить, что *n*-МКК от C_{19} и выше обнаруживаются в очень низких концентрациях, причем они, так же, как пальмитиновая и стеариновая кислоты, видимо, «запрессованы» в кероген без образования химической связи. Низшие *n*-МКК могут образовываться и в результате превращения кислот с двумя двойными связями (схема II, продукт А).

Очень важной особенностью монокарбоновых кислот озонирования керогена кукурсита является их полная принадлежность к нормальному ряду. Этот факт подтверждает правильность предложенного механизма описываемых превращений, по которому разветвленные монокарбоновые кислоты об-

разовываться не могут, а также является важным свидетельством того, что при образовании кукурсита не имело места декарбоксилирование кислот, о чем будет сказано ниже.

При сохранении двойной связи в цепи во время полимеризации и одновременной МДС, как уже было отмечено выше, образуются структуры, продуцирующие при озонировании *n*-ДКК от C_9 и выше, концентрация которых должна падать с ростом длины цепи. В действительности же, на хроматограмме, приведенной в работе [8], концентрация *n*-ДКК начинает плавно падать со следующей *n*-ДКК — C_{10} , что тоже хорошо видно на рис. 2, где приведена хроматограмма фракции, содержащей метиловые эфиры дикарбоновых кислот и высших монокетокислот, полученная при колоночной хроматографии на силикагеле. Это, видимо, связано с существованием дополнительных возможностей образования *n*-ДКК C_{10} из структур, содержащих в положении 10 карбонил, таких, в частности, как 10-кетостеариновая кислота.

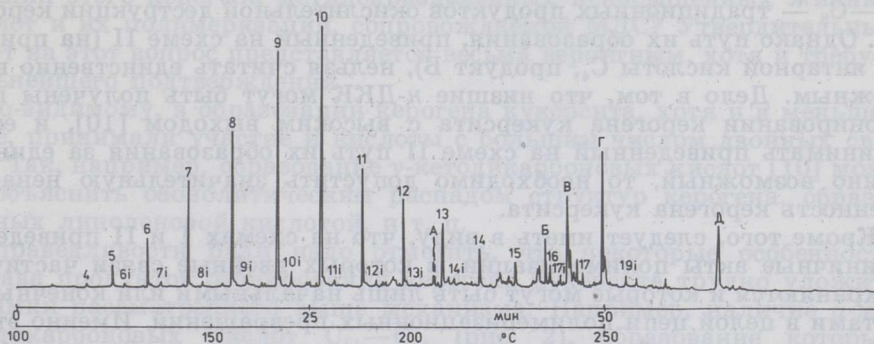


Рис. 2

Хроматограмма фракции метиловых эфиров дикарбоновых кислот и высших монокетокислот. Цифры у пиков эфиров *n*-ДКК (с индексом *i* у α -метилдикарбоновых) соответствуют числу атомов углерода в молекуле кислоты. Буквами обозначены основные примесные к *n*-ДКК компоненты: А — метил-2-метокситетрадецен-2-оат (возрос после месячного хранения пробы и повторного метилирования диазометаном), Б — диметил-13-карбоксипальмитат, В — метил-10-кетостеарат, В — диметил-10-карбоксистеарат, Г — не идентифицирован

Вместе с тем падение концентрации *n*-ДКК с ростом длины цепи подтверждает правильность вывода о таком механизме их образования. Другим убедительным доказательством служит тот факт, что конечным членом ряда является *n*-ДКК C_{17} , то есть как раз та кислота, которая могла бы образоваться при сдвиге двойной связи в самое крайнее положение.

В верхней части схемы I показан путь, приводящий к образованию α -метилдикарбоновой кислоты C_{19} (А) и ($\omega-1$)-монокетокислоты C_{18} (Б). То, что среди высших кислот этих типов обнаружены только гомологи с длиной основной цепи в 16 и 18 атомов углерода, совершенно однозначно указывает на их образование из мононенасыщенных кислот C_{16} и C_{18} и МДС к углеводородному концу, которая до полимеризации успевает осуществиться в положение 16 (на схеме I) или даже в самое крайнее положение 17.

В нижней части схемы II показан путь образования 10,17-дикарбоксистеариновой (Д) и 10-карбокси-17-кетостеариновой (Е) кислот, которые принадлежат к ряду главных примесных к *n*-МКК и *n*-ДКК компонентов [8]. Этот путь совершенно аналогичен показанному в нижней части схемы I.

Наличие в исходной кислоте двух двойных связей при конкурирующей миграции дальней от карбонила двойной связи и сохранении ее в цепи кислоты при полимеризации дает возможность для образования трикарбоновых кислот с положением карбоксилон 1, ($\omega-8$), ω . На схеме II приведен путь образования 1,6,14-тетрадекантрикарбоновой кислоты (Г), которая в этом ряду кислот обнаруживается в наибольшей концентрации. Из исходной линолевой кислоты по такому механизму может образоваться ряд трикарбоновых кислот $C_{13}-C_{18}$, что точно соответствует экспериментально установленному ряду [8].

В верхней части схемы II показан путь образования дальнейших продуктов. Если этот механизм осуществляется одновременно с миграцией дальней от карбонила двойной связи, которая, как видно на целом ряде рассмотренных выше примеров, гораздо более подвижна, то в результате будут образовываться гомологические ряды продуктов, из которых наибольший интерес вызывает ряд низших *n*-ДКК C_4-C_8 — традиционных продуктов окислительной деструкции керогена. Однако путь их образования, приведенный на схеме II (на примере янтарной кислоты C_4 , продукт Б), нельзя считать единственно возможным. Дело в том, что низшие *n*-ДКК могут быть получены при озонировании керогена кукурсита с высоким выходом [10], и если принимать приведенный на схеме II путь их образования за единственно возможный, то необходимо допустить значительную ненасыщенность керогена кукурсита.

Кроме того, следует иметь в виду, что на схемах I и II приведены единичные акты полимеризации, в которых двойные связи частично сохраняются и которые могут быть лишь начальными или конечными актами в целой цепи полимеризационных превращений. Именно этим объясняется низкий выход всех остальных продуктов, образующихся при распаде периферийных структур керогена. Так, концентрат метиловых эфиров этих кислот получен с выходом всего 3% на кероген [8]. Низшие же *n*-ДКК при окислительной деструкции получаются, видимо, в основном из насыщенных структур, которые образуются при многократной полимеризации, когда двойные связи «срабатываются», но на их месте остаются разветвления — места атаки окислительного агента.

При образовании структур керогена, продуцирующих низшие *n*-ДКК, может происходить миграция и ближней к карбоксилу двойной связи, но в силу большей подвижности дальней связи результатом МДС будет «разбегание» двойных связей и, как следствие, падение концентрации компонентов в ряду *n*-ДКК C_4-C_8 . В составе водонерастворимых продуктов уменьшение концентрации не проявляется, однако это связано с тем, что подавляющая часть низших *n*-ДКК переходит в состав водорастворимых продуктов, для которых зависимость как раз отчетливо видна [10, 11].

Такой путь образования *n*-ДКК подтверждается и тем, что *n*-ДКК сопровождают низшие α -метилдикарбоновые и ($\omega-1$)-монокетокислоты, которые образуются по вырожденному пути этого же механизма. В этом случае дальняя от карбоксила двойная связь успевает перед полимеризацией достичь крайнего положения, а в случае ($\omega-1$)-кетокислот — сделать еще один сдвиг после акта полимеризации в положении у двух разветвлений. Вследствие более длинного пути МДС эти классы веществ образуются в гораздо меньшей концентрации, чем *n*-ДКК. Ряды этих кислот в составе водонерастворимых продуктов имеют также характерные максимумы у кислот C_{10} и C_9 соответственно, что служит дальнейшим подтверждением механизма и соответствует случаю, когда мигрировать успевает только дальняя связь, а ближняя не сдвигается. Концентрационный профиль α -метилдикарбо-

новых кислот, как хорошо видно на рис. 2, имеет тот же характер, что и у профиля *n*-ДКК, с тем лишь отличием, что максимум приходится на кислоту, имеющую в основной цепи 9, а не 10 атомов углерода (причины этого указаны выше). Концентрация ($\omega-1$)-кетокислот, как видно на хроматограмме, приведенной в работе [8], тоже плавно возрастает до кислоты C_9 (8-кетопеларгоновая), после которой эти кислоты не обнаруживаются, вероятно, из-за очень низкой концентрации.

Как известно, низшие *n*-ДКК являются наиболее характерными продуктами окислительных деструкций различных керогенов, причем в случае озонирования, при котором не отмечен распад самих *n*-ДКК, уменьшение концентрации в ряду C_4-C_8 — явление типичное [10, 11]. Его постоянство позволяет поставить естественный вопрос: не является ли присутствие *n*-ДКК C_4-C_8 в убывающей концентрации, а тем более в сопровождении α -метилдикарбоновых кислот, в продуктах окисления керогена какого-либо сланца маркером участия в образовании этого керогена метиленразделенных ненасыщенных жирных кислот и их полимеризации, сопровождаемой МДС? Утвердительный ответ на этот вопрос представляется весьма вероятным, хотя и требует дальнейшего подтверждения.

По-видимому, в образовании керогена кукурсита, хотя и в меньшей мере, принимали участие и кислоты с большим числом двойных связей. Так, например, образование γ -кетодикарбоновых кислот [10] можно объяснить озонолитическим распадом структур керогена, образованных линоленовой кислотой, и т. п.

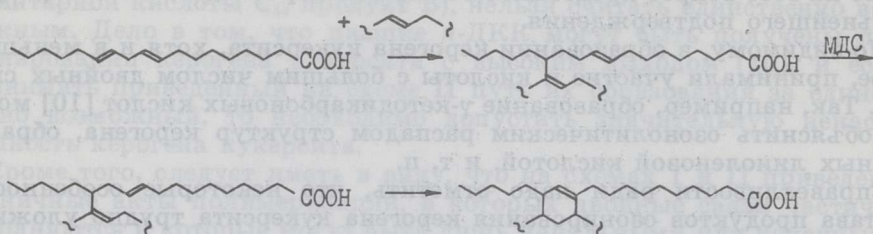
Справедливости ради надо отметить, что некоторые особенности состава продуктов озонирования керогена кукурсита трудно уложить в рамки рассмотренного выше механизма. Например, наличие α -метилдикарбоновых кислот $C_{11}-C_{14}$ (рис. 2), образование которых нельзя объяснить без допущения, что одна из двойных связей в молекуле исходной кислоты расположена близко к карбоксилу или же что МДС происходит в направлении к карбоксилу. Другой необъяснимой в рамках рассматриваемого механизма особенностью продуктов озонирования является отсутствие максимума, по крайней мере локального, в ряду *n*-ДКК у азелаиновой кислоты C_9 , которая, по схемам I и II, может образовываться несколькими способами. Пока ясно только то, что по составу продуктов можно судить лишь о первых этапах превращения жирных кислот при образовании керогена кукурсита, общая же картина, несомненно, сложнее.

Состав продуктов озонирования керогена кукурсита имеет еще одну важную особенность: во всех идентифицированных в работе [8] соединениях, которые несут полный структурный скелет исходной ненасыщенной кислоты, карбоксил этой кислоты сохранен. Это прямое свидетельство того, что при образовании керогена кукурсита, вопреки установленному мнению [2], декарбоксилирование кислот не происходит. Действительно, если бы оно было непременным атрибутом керогенообразования, то в продуктах озонирования обнаруживались бы, в частности, и разветвленные монокарбоновые кислоты, которые, однако, как совершенно очевидно из рис. 1, в этих продуктах полностью отсутствуют.

Несомненно, кероген кукурсита содержит и некоторую долю ароматических структур, что подтверждается обнаружением в продуктах его окисления и озонирования бензолкарбоновых [10, 12], а также щавелевой и пировиноградной кислот [11], причем источником последней являются ароматические структуры с метильным заместителем, поскольку пировиноградная кислота в продуктах озонирования всегда сопровождает щавелевую кислоту, подобно тому как α -метилдикарбоновые кислоты сопровождают *n*-ДКК, и выход пировиноградной кислоты значительно больше из более ароматизированных керогенов,

которые при озонировании продуцируют и больше щавелевой кислоты.

Заметная роль метила как заместителя ароматических структур керогена дает возможность предположить, что первоначальная циклизация (а затем и ароматизация) могла протекать с вовлечением двойных связей ненасыщенных кислот и одновременной МДС. Не предварительным ли сдвигом двойной связи к углеводородному концу молекулы исходной кислоты объясняется и наибольшая концентрация в составе алкилрезорцинов смолы кукурсита именно метилрезорцинов, в первую очередь 5-метилрезорцина? Вообще, всеобъемлющая роль МДС при образовании керогена дает широкие возможности для циклизации. Так, если дальняя от карбоксила связь в результате акта полимеризации фиксирована в цепи кислоты у разветвления, а ближняя способна мигрировать к ней до сопряженного состояния, то циклизация может осуществляться далее с участием еще одной двойной связи по реакции диенового синтеза. Нельзя, видимо, исключить и следующий путь циклизации:



Результат этой циклизации тот же, что и в реакции диенового синтеза, но сам диеновый синтез здесь осуществляется как бы в две стадии, разделенные МДС в цепи кислоты. Циклизация такого рода при дальнейшей ароматизации существенно не искажила бы состава и концентрационных профилей идентифицированных кислот, но дала бы новые возможности для их образования. Например, низшие *n*-ДКК, как это предположено в работе [10], могли бы частично образоваться из соединенных метиленовой цепью ароматических структур. Как видно, для объяснения ароматичности керогена совершенно необязательно привлекать участие терригенного материала.

Строение идентифицированных в работе [8] продуктов озонирования не только служит прямым доказательством липидно-полимеризационного характера керогена кукурсита, но и позволяет в общих чертах судить о составе исходных ненасыщенных жирных кислот. В нем преобладали кислоты с длиной цепи в 18 атомов углерода и одной или двумя двойными связями типа олеиновой и линолевой, подчиненную роль играли такие же кислоты с цепью в 16 атомов углерода, причем среди последних, например, особо заметна мононенасыщенная кислота с положением двойной связи 12, ведущая к образованию в продуктах озонирования 13-карбоксипальмитиновой кислоты в заметных количествах.

Вопрос о том, являются ли жирные кислоты основным предшественником и других керогенов, может быть окончательно решен только тогда, когда будут однозначно определены пути образования продуктов деструкции и таким образом установлены типы биологических предшественников каждого отдельного керогена. К сожалению, превращения, которым подверглись все, кроме кукурсита, известные сланцы, по-видимому, значительно усложняют связь состава продуктов деструкции с материнским веществом керогена. Пока о степени участия ненасыщенных жирных кислот в образовании того или иного

керогена можно предположительно судить по выходу при его окислительной деструкции низших *n*-ДКК C_4-C_8 в убывающей концентрации, которые, предположительно, образуются по предложенному в данной статье и рассмотренному выше механизму.

Кукерсит — это единственный из обнаруженных к настоящему времени горючих сланцев, который дает столь информативный состав продуктов деструкции. Причиной этого служат специфические условия его образования: аллохтонность, в результате которой миграция материнского вещества к месту залегания сопровождалась одновременной естественной флотацией, приведшей, очевидно, к его обогащению жирнокислотным материалом, а также незатронутость тектоническими и катагенетическими процессами, которая обусловила лучшую сохранность в его керогене фрагментов исходного биологического материала [2]. Рассмотренный механизм позволил дополнить эти знания пониманием конкретных путей превращения жирных кислот при образовании керогена кукерсита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти. — М., 1935.
2. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—22.
3. Cane R. F. Constitution and synthesis of oil shale // 7th 1967 World Petrol. Congr. Proc., 1968. V. 3. P. 681—689.
4. Ivanov Ch. P., Stoyanova R. Zh. An attempt for elucidation of the possibility for kerogen formation from proteins during fossilization // Изв. Българ. АН. Химия. 1985. Т. 18, № 3. С. 467—487.
5. McKay J. F. A discussion of the chemical structure of the organic matter in Green River oil shale // Energy Sources. 1984. V. 7, N 2. P. 257—270.
6. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П., Тимофеев В. Ф. Нейтральные продукты озонирования керогена пульского сланца // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 1. С. 52—58.
7. Егорьков А. Н. Превращение фитола при образовании керогена // Там же. № 4. С. 352—356.
8. Егорьков А. Н., Митера И. Состав водонерастворимых кислот озонирования керогена кукерсита // Там же. 1988. Т. 5, № 2. С. 160—176.
9. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. — М., 1974.
10. Великова Т. Д., Егорьков А. Н. Состав водорастворимых продуктов глубокого озонирования керогена кукерсита // Химия тв. топлива. 1986. № 2. С. 82—88.
11. Егорьков А. Н., Митера И., Соловейчик И. П. Водорастворимые кислоты озонирования некоторых керогенов // Там же. 1982. № 3. С. 90—95.
12. Проскураков В. А., Петров А. А., Соловейчик З. В. Исследование двухосновных кислот, образующихся при окислении гдовских сланцев // Ж. прикл. химии. 1966. Т. 39, № 1. С. 144—151.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
10.10.1987

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

TRANSFORMATION OF FATTY ACIDS DURING KUKERSITE KEROGEN FORMATION

The paper deals with the transformation of unsaturated fatty acids, the main biological precursors of kukersite kerogen, into the acids identified in the kerogen ozonization products. The transformation mechanism of the former is analogous to that of phytol, involving polymerization accompanied by double bonds migration to the hydrocarbon end in the molecule of the starting acid.

The formation of *n*-dicarboxylic acids in the range C_4-C_8 , traditionally the main products of kerogen oxidative degradation, is explained by the divergence of double bonds in the chain of the starting polyunsaturated acid as a result of an enhanced migration ability of the double bond farther from the carboxylic group, and by simultaneous polymerization, leading to crosslinkages, the sites of attack of the oxidizing agent. By simultaneous polymerization and double bonds migration the component concentration in the C_4-C_8 range of *n*-dicarboxylic acids decreases with increasing chain length.

The unsaturated acids C_{18} with one or two double bonds are the most important components of starting acids of kerogen whereas similar acids C_{16} are of lower importance. The fact that all the ozonization compounds identified, bearing the whole carbon skeleton of the starting acid, keep the carboxylic functionality of the latter gives evidence of the absence of fatty acids decarboxylation during kerogen formation.

Leningrad Lensoviet
Institute of Technology