

А. Н. ЕГОРЬКОВ, Л. В. ГРИГОРЬЕВА, В. А. ПРОСКУРЯКОВ

АЦИКЛИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ ОЗОНИРОВАНИЯ КЕРОГЕНА ГРИНРИВЕРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

A. N. YEGORKOV, L. V. GRIGORYEVA,
V. A. PROSKURYAKOV

ACYCLIC ISOPRENOIDS FROM GREEN RIVER KEROGEN OZONIZATION

Изучение ациклических изопреноидных соединений, обнаруженных в продуктах уксуснокислотного озонирования керогена ряда горючих сланцев (ГС), стало основанием для предложенного в [1] общего механизма превращения фитола при керогенообразовании. В соответствии с ним, фитол частично претерпевает аллильную перегруппировку и вступает в полимеризацию, причем полимеризация неперегруппированного фитола осуществляется с одновременной миграцией двойной связи к углеводородному концу молекулы. Это подтверждается тем, что в нейтральных продуктах озонирования обнаружен лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой (4-ТМГД) кислоты, а среди водонерастворимых кислот — ациклические изопреноидные монокарбоновые кислоты с характерным концентрационным профилем.

Естественен вопрос: как соотносится описанный механизм с путями превращения фитола при керогенообразовании самых различных ГС? В частности, оказалось, что в случае перелюбских ГС (Волжский мегабассейн) изопреноидные кислоты озонирования представлены лишь двумя изопреноидами — C_{11} и C_{16} [2], которые образуются при окислительном разрыве фитольной цепи у третичных атомов углерода. Вместе с тем концентрация лактона 4-ТМГД-кислоты в нейтральных продуктах была очень высока. Судя по такому составу изопреноидных продуктов, превращение фитола при образовании керогена перелюбских ГС целиком протекало через аллильную перегруппировку, то есть имел место вырожденный путь предложенного механизма.

Однако наиболее интересны в этом плане, несомненно, американские эоценовые ГС месторождения Грин-Ривер. Именно в их продуктах окислительной деструкции были впервые идентифицированы ациклические изопреноидные кислоты [3], присутствие которых подтверждено во многих исследованиях [4—8].

Так, из продуктов окисления хромовой кислотой выделены изопреноидные кислоты C_{14} — C_{22} (кроме C_{18}) [3, 4]. Окисление щелочным раствором перманганата калия дало в одном случае кислоты C_9 , C_{12} , C_{14} — C_{17} и C_{19} — C_{22} [5], в другом (более поздняя и детализированная работа) — только C_{14} — C_{17} [6], низкотемпературное озонирование в метаноле и метилхлориде — C_{14} — C_{17} и C_{19} — C_{22} [7], окисление бихроматом натрия в уксусной кислоте — C_{14} — C_{17} , C_{19} — C_{21} [8].

Однако получить представление об истинных концентрационных профилях изопреноидных кислот, рассмотренных в перечисленных работах, довольно затруднительно, поскольку разные авторы приводят не всегда совпадающие концентрационные максимумы: C₁₆ [3, 4], C₁₆—C₁₇ [7], C₁₅—C₁₆ [8], — что может быть связано как со способом окисления, так и со способом разделения продуктов, при котором не исключено фракционирование компонентов. Таким образом, нельзя с уверенностью судить, насколько адекватно полученные профили отражают строение структур керогена, продуцирующих при окислении изопреноидные кислоты.

Исходя из того, что изопреноидные кислоты уксуснокислотного озонирования керогена дают много информации, располагая которой можно делать выводы о механизме превращения фитола, логично предположить, что, исследуя соответствующие кислоты гринриверских ГС, можно установить, соответствует ли путь превращения фитола при керогенообразовании этих сланцев пути, описанному в [1]. Хотя водонерастворимые кислоты уксуснокислотного озонирования керогена гринриверских ГС изучались и раньше, задача идентификации в них изопреноидных кислот не ставилась [9].

Публикуемая статья имеет целью восполнить этот пробел.

Состав использованного концентрата ГС приведен в [10]; озонирование, включающее 10 ступеней, и разделение продуктов проведены по методике [11]. В растворимые продукты переведено 79,5 % углерода исходного керогена, в нерастворимом остатке сохранилось 1,6 %. Выход концентрата метиловых эфиров водонерастворимых кислот составил 5,0 % на исходный кероген. Жидкостной хроматографией на силикагеле по описанной ранее методике [2, 10] (элюент — смесь гексана с бензолом (65 : 35 по объему)) из концентрата выделяли фракцию, содержащую кетоны и метиловые эфиры монокарбоновых кис-

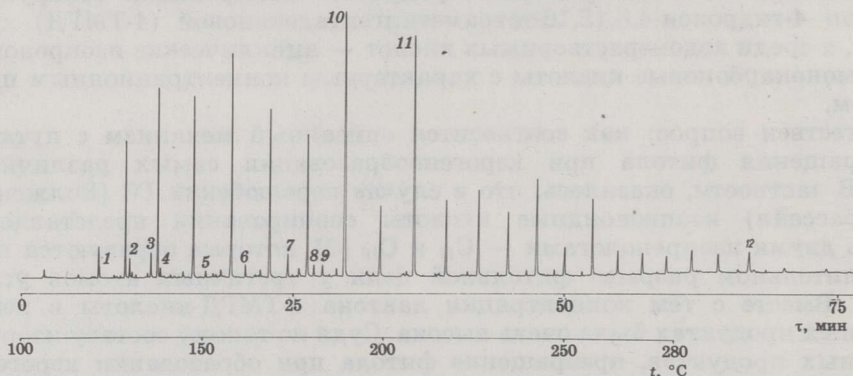


Рис. 1. Хроматограмма фракции кетонов и метиловых эфиров монокарбоновых кислот: 1 — метил-3,7-диметилгоктоаноат, 2 — метил-4,8-диметилнонаноат, 3 — 6,10-диметилундеканон-2, 4 — метил-5,9-диметилдекааноат, 5 — метил-2,6,10-триметилундекааноат, 6 — метил-3,7,11-триметилдодеканоат, 7 — метил-4,8,12-триметилтридекааноат, 8 — 6,10,14-триметилпентадеканон-2, 9 — метил-5,9,13-триметилтетрадекааноат, 10 — метилпальмитат, 11 — метилстеарат, 12 — метилмелиссинат

Fig. 1. Gas chromatogram of the fraction containing ketones and monoacid methyl esters: 1 — methyl 3,7-dimethyloctanoate, 2 — methyl 4,8-dimethylnonanoate, 3 — 6,10-dimethylundecan-2-one, 4 — methyl 5,9-dimethyldecanoate, 5 — methyl 2,6,10-trimethylundecanoate, 6 — methyl 3,7,11-trimethyldodecanoate, 7 — methyl 4,8,12-trimethyltridecanoate, 8 — 6,10,14-trimethylpentadecan-2-one, 9 — methyl 5,9,13-trimethyltetradecanoate, 10 — methyl palmitate, 11 — methyl stearate, 12 — methyl melissinate

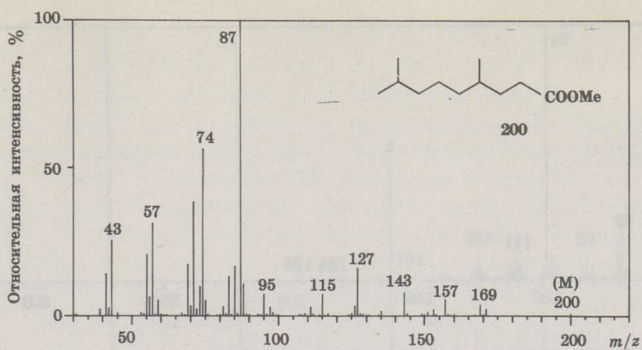


Рис. 2. Масс-спектр компонента 2 (метил-4,8-диметилнонаноат) хроматограммы, приведенной на рис. 1 (прибор JEOL D-300, 70 эВ)

Fig. 2. Mass spectrum of component 2 (methyl 4,8-dimethylnonanoate) from the chromatogram in Fig. 1 (JEOL D-300, 70 eV)

лот. Её компонентный состав изучали при помощи газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-42»: кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м и внутренним диаметром 0,249 мм, фаза SE-52; линейная скорость гелия 30 см/с, температура испарителя 320 °С; температурный режим колонки см. на рис. 1.

На фоне общего преобладания *n*-монокарбоновых кислот (из которых на хроматограмме цифрами обозначены лишь C₁₆, C₁₈ и C₃₀ — пики 10—12) заметны изопреноидные кетоны C₁₃ и C₁₈ и эфиры изопреноидных кислот C₁₀—C₁₂ и C₁₄—C₁₇. Идентификация проведена по времени удерживания и при помощи хромато-масс-спектрометрии. При масс-спектральной идентификации метиловых эфиров изопреноидных кислот не встречается особых трудностей, так как даже все члены каждой изопренологической группы, несущие ближайший к метоксикарбонилу метил в положении от α до δ, дают в масс-спектрах разные базовые ионы, соответственно с *m/z* 88, 101, 87 и 74 [3]. Это, в частности, иллюстрирует и масс-спектр компонента 2 (метил-4,8-диметилнонаноат), приведенный на рис. 2.

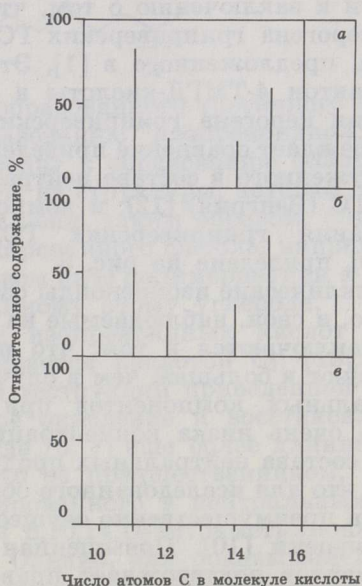


Рис. 3. Относительное распределение изопреноидных кислот озонирования керогена: а — гринриверских ГС, б — тимахдита [1], в — перелюбских ГС [2]

Fig. 3. Distribution patterns of the isoprenoid acids from ozonization of different kerogens: а — Green River (USA), б — Timahdit (Morocco) [1], в — Perelyub (U.S.S.R.) [2]

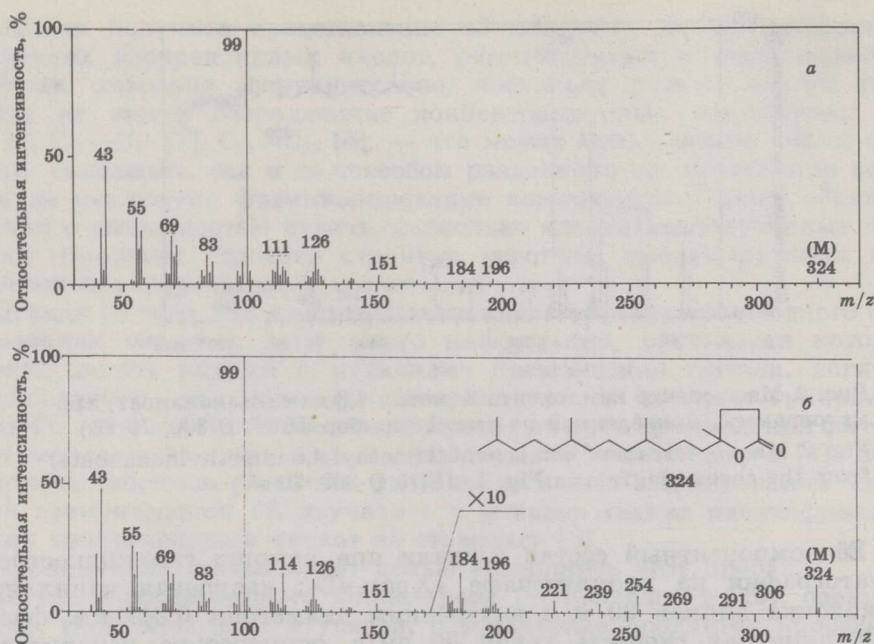


Рис. 4. Масс-спектры: а — компонента 4 хроматограммы, приведенной на рис. 5; б — лактона 4-ТМГД-кислоты, идентифицированного в продуктах озонирования керогена пульских ГС [12] (прибор «Хьюлетт-Паккард 5995», 70 эВ). В масс-спектре а приведены только ионы с интенсивностью более 1 %

Fig. 4. Mass spectra of component 4 from the chromatogram in Fig. 5 (a) and of 4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid lactone from neutral ozonization products of Pula (Hungary) kerogen [12] (b). In the first spectrum only peaks with an intensity of more than 1 % are taken. Hewlett-Packard 5995, 70 eV

Сравнение концентрационных профилей изопреноидных кислот озонирования керогена гринриверских ГС (рис. 3а) и тимахдита (Марокко) (рис. 3б) сразу же выявляет их полное подобие и позволяет прийти к заключению о том, что превращение фитола при образовании керогена гринриверских ГС также происходило в рамках механизма, предложенного в [1]. Это тем более очевидно ещё и потому, что лактон 4-ТМГД-кислоты в продуктах уксуснокислотного озонирования керогена гринриверских ГС тоже идентифицирован [10], в чем убеждает сравнение приведенных на рис. 4 масс-спектров лактона, обнаруженного в составе нейтральных продуктов озонирования пульских ГС (Венгрия) [12], и компонента 4 нейтральных продуктов озонирования гринриверских ГС, хроматограмма которых, взятая из [10], приведена на рис. 5.

Ациклические изопреноиды озонирования гринриверских ГС имеют, однако, и свои, наблюдаемые на рисунках 1, 3, и 5, особенности, которые заключаются в том, что низшие изопреноидные кислоты присутствуют в большей, чем в случае тимахдита, концентрации, а среди нейтральных компонентов при максимальной концентрации кетона C_{13} очень низка концентрация лактона 4-ТМГД-кислоты. Особенности состава нейтральных продуктов послужили основой для вывода о том, что для исследованного образца гринриверских ГС превращение фитола преимущественно осуществлялось не по пути аллильной перегруппировки [10]. Повышенная концентрация низших изопреноидных кислот подтверждает правомерность такого заключения.

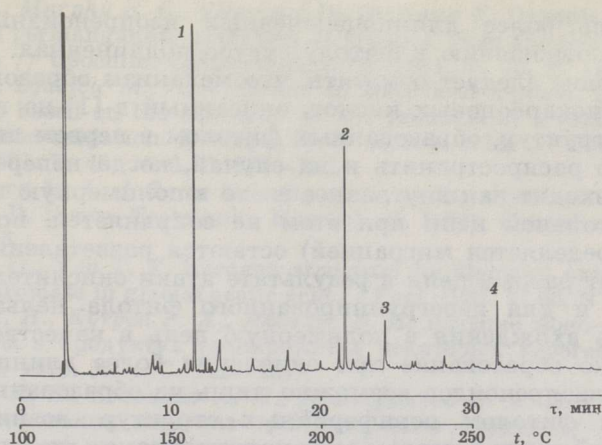
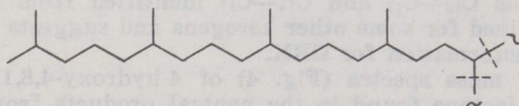


Рис. 5. Хроматограмма нейтральных продуктов озонирования керогена гринриверских ГС [10]: 1 — 6,10-диметилундеканон-2, 2 — 6,10,14-триметилпентадеканон-2, 3 — дибутилфталат, 4 — лактон 4-ТМГД-кислоты

Fig. 5. Gas chromatogram of neutral ozonization products from Green River kerogen [10]: 1 — 6,10-dimethylundecan-2-one, 2 — 6,10,14-trimethylpentadecan-2-one, 3 — dibutylphthalate, 4 — 4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid lactone

Принадлежность гринриверских ГС к тем сланцам, в кероген которых фитол входит в соответствии с установленным механизмом, позволяет объяснить и образование при его окислении изопреноидной кислоты C_{21} с цепью более длинной, чем у фитола. Структура, продуцирующая при окислении такую кислоту, образуется в результате аллильной перегруппировки фитола, алкилировании им неопределенной структуры (в которой двойная связь не имеет аллильного характера) и геохимического восстановления гидроксила:



Атака окислительным агентом вновь образованного третичного атома углерода способна привести к образованию изопреноидной кислоты C_{21} , точно так же, как она приводит к образованию обнаруживаемой в виде лактона 4-ТМГД-кислоты из структуры, которая сохранила гидроксильную группу. Прирост цепи, таким образом, обусловлен аллильным характером перегруппированного фитола, направляющего присоединение заместителя в первом акте полимеризации к крайнему, а не к наименее гидрогенизованному атому углерода.

Небезынтересно отметить, что ряд изопреноидных кислот битумоида гринриверских ГС тоже завершается кислотой C_{21} [13], путь образования которой также видится в деструкции приведенной выше структуры, сочетающей геохимическое окисление и восстановление.

Что касается обнаруживаемой иногда [5, 7] еще более длинноцепочной изопреноидной кислоты C_{22} , то её предшественником, равно как и предшественником идентифицированного в нейтральных продуктах окисления хромовой кислотой 6,10,14,18-тетраметилнонадекано-2 [14], фитол может и не быть. Однако, как показывает состав ациклических изопреноидов уксуснокислотного озонирования, воз-

можная роль более длинноцепочечных изопреноидных предшественников по отношению к фитолу сугубо подчиненная.

В заключение следует отметить, что механизм образования изопреноидных монокарбоновых кислот, описанный в [1] на примере периферийных структур, образованных фитолом в первом акте полимеризации, легко распространить и на случай, когда неперегруппированный фитол входит как внутреннее звено в полимерную цепь. Двойная связь в фитольной цепи при этом не сохраняется, но на её месте (которое определяется миграцией) остаются разветвления, у которых и происходит разрыв цепи в результате атаки окислительного агента. Разумеется, и для перегруппированного фитола нельзя исключить возможность вхождения в полимерную цепь в качестве внутреннего звена, однако образование при окислении более длинноцепочечных, чем фитол, изопреноидов возможно лишь из образованных перегруппированным фитолом периферийных структур, возникающих при уходе двойной связи в первом акте полимеризации из фитольной цепи.

SUMMARY

The fate of phytol during Green River kerogen (GRK) formation is under discussion while various oxidative methods used to study GRK afford, in most cases, isoprenoid acids of different composition. On the other hand, the distribution patterns of the isoprenoid acids derived from ozonization of some other kerogens are similar and suggest a common mechanism for phytol fossilization. The mechanism involves the allylic rearrangement of part of phytol and polymerization accompanied by the double bond migration to the hydrocarbon end of the molecule for non-rearranged phytol. To verify that the mechanism of phytol transformation for the GRK is the same, a study of the composition of acyclic isoprenoid acids from ozonization of GRK in glacial acetic acid was undertaken in this paper.

Isoprenoid monoacid methyl esters as well as isoprenoid ketones were demonstrated to have been collected in the fraction isolated from methylated water-insoluble products by extraction and liquid chromatography. The fraction was investigated by capillary gas liquid chromatography (Fig. 1) and components were identified by mass spectrometry. The mass spectrum of C_{11} isoprenoid acid methyl ester is shown in Fig. 2. The distribution pattern of the acyclic monocarboxylic acids C_{10} — C_{12} and C_{14} — C_{17} identified from GRK (Fig. 3) is similar to that obtained for some other kerogens and suggests the same mechanism of phytol transformation for GRK.

A comparison of mass spectra (Fig. 4) of 4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid lactone found in the neutral products from ozonization of some kerogens with a component of the neutral products from GRK ozonization (Fig. 5) shows that the lactone of 4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid is also present in the GRK ozonization products. The low concentration of lactone and higher concentration of lower isoprenoid acids in the GRK ozonization products indicate that for the GRK sample studied phytol was transformed predominantly as non-rearranged.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорьков А. Н. Превращение фитола при образовании керогена // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 4. С. 352—356.
2. Григорьева Л. В., Егорьков А. Н., Митера И. и др. Озонирование керогена перелюбского сланца // Химия тв. топлива. 1989. № 6. С. 83—90.
3. Burlingame A. L., Simoneit B. R. Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River Formation (Eocene) // Science. 1968. V. 160, № 3827. P. 531—533.
4. Burlingame A. L., Simoneit B. R. High resolution mass spectrometry of Green River Formation kerogen oxidations // Nature. 1969. V. 222. P. 741—747.

5. Djuričić M., Murphy R. C., Vitorović D., Biemann K. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River (Colorado) shale // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1971. V. 35. P. 1201—1207.
6. Amblès A., Djuričić M. V., Vitorović D. Nature of kerogen from the Green River shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxidation. Evidence from soluble acids // *Глас. хем. друш. Београд*. 1981. Т. 46, № 6. С. 275—283.
7. Van den Berg M. L. J. Some investigations on the chemical nature of kerogen // Ph. D. thesis. Technische Hogeschool, Delft. Culemborg : Drukkerij Princo, 1975.
8. Barakat A. O., Yen T. F. Kerogen structure by stepwise oxidation. Use of sodium dichromate in glacial acetic acid // *Fuel*. 1987. V. 66, N 5. P. 587—593.
9. Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов // *Химия тв. топлива*. 1979. № 4. С. 122—127.
10. Григорьева Л. В., Егорьков А. Н., Проскураков В. А. Нейтральные продукты озонирования керогена гринриверского сланца // *Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых*. Л., 1989. С. 75—79.
11. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца // *Химия тв. топлива*. 1983. № 5. С. 48—52.
12. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П., Тимофеев В. Ф. Нейтральные продукты озонирования керогена пульского сланца // *Горючие сланцы*. 1986. Т. 3, № 1. С. 52—58.
13. Robinson W. E. The origin, deposition, and alteration of the organic material in Green River shale // *Org. Geochem.* 1979. V. 1, N 4. P. 205—218.
14. Simoneit B. R. T., Burlingame A. L. Ketones derived from the oxidative degradation of Green River Formation oil shale kerogen // *Adv. org. geochem.*, 1973 : *Proc. 6th Intern. meet. org. geochem.* Paris: Technip, 1973. P. 191—201.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
10.11.89

*Leningrad Lenvoiet
Institute of Technology*

Received 10.11.89