

А. Н. ЕГОРЬКОВ, И. П. СОЛОВЕЙЧИК, В. Ф. ТИМОФЕЕВ

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ ОЗОНИРОВАНИЯ КЕРОГЕНА ПУЛЬСКОГО СЛАНЦА

При окислительной деструкции керогена горючих сланцев образуются главным образом продукты кислотного и (или) полифункционального характера. Их разделение и идентификация позволяют в той или иной мере составить представление об исходной структуре керогена. Выделение из продуктов деструкции нейтральных соединений неокислотного характера (углеводородными растворителями) и анализ их чаще всего не проводятся из-за малого выхода таких веществ.

Однако в нейтральных продуктах окисления и озонирования керогена обнаружены метилкетоны изопреноидного строения C_{13} , C_{18} [1—4], C_{23} и тритерпанон [1], которые свидетельствуют об участии в образовании керогена биогенного материала — хлорофилла, терпеноидов и т. п. Такая информация весьма важна, поскольку способствует более глубокому пониманию генезиса керогена сланцев. Состав нейтральных продуктов окисления отражает участие в нем прежде всего изопреноидного материала, а по их выходу можно судить и о степени этого участия.

В настоящей работе изучались нейтральные продукты озонирования сланца месторождения Пула (ВНР). Ярво выраженная алифатическая природа и альгвовое происхождение [5—7] подтверждают предположение о заметной доле фитогенной изопреноидной составляющей в структуре этого сланца. При озонировании керогена в ледяной уксусной кислоте получали высокий выход водонерастворимых продуктов, из которых выделяли нейтральную фракцию. Получение и состав концентрата пульского сланца, методика озонирования, выход и элементный состав его продуктов описаны в [7, 8].

При ступенчатом озонировании в ледяной уксусной кислоте кероген пульского сланца деструктируется практически полностью, причем в растворимые в реакционной среде продукты переходит свыше 90% углерода керогена, а в водонерастворимые — 88,5%. Нейтральные продукты выделяли из растворимой в ацетонитриле фракции водонерастворимых продуктов гексаном, после чего объединенную гексановую вытяжку промывали 5-процентным раствором соды для удаления попутно извлекаемых гексаном высших кислот. Использованный прием представляет собой модификацию липидологической методики [9], примененной ранее для извлечения эфиров высших кислот из этерифицированных водонерастворимых продуктов озонирования керогена [7, 8].

Несмотря на очень высокий выход при озонировании керогена пульского сланца водонерастворимых продуктов, выход гексанового экстракта был мал — 0,2% на кероген. (Было взято 2,5 г концентрата с зольностью 3,9% и получено 5 мг гексанового экстракта.) Компонентный состав нейтральных продуктов определяли капиллярной газовой хроматографией в сочетании с масс-спектрометрией. Газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-42»: пла-

менно-ионизационный детектор, капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 50 м и внутренним диаметром 0,2 мм, фаза OV-7, программирование температуры колонки от 140 до 260°C со скоростью 2 К/мин, температура испарителя — 300°C, скорость газоносителя азота — 0,6 мл/мин. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре «Хьюлетт-Паккард 5995»: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, капиллярная кварцевая колонка с близкой по полярности фазой SE-54. Масс-спектральный анализ позволил установить строение всех соединений, присутствующих в значительной концентрации.

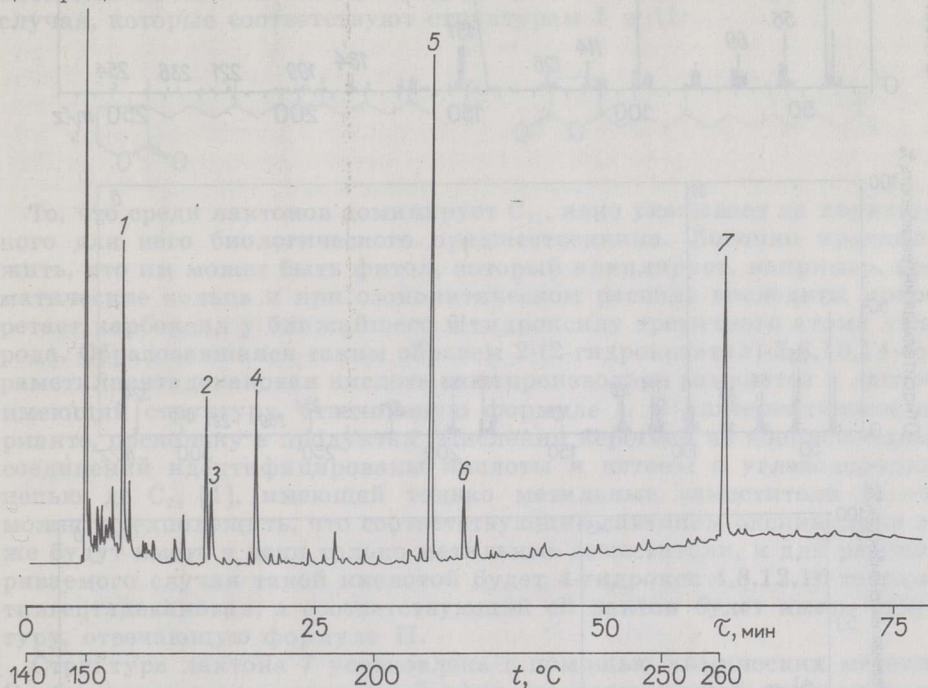


Рис. 1

Хроматограмма нейтральных продуктов озонирования керогена пульского сланца

На рис. 1 хроматографические пики 1 и 4 принадлежат алифатическим альдегидам нормального строения — соответственно пеларгоновому C_9 и тридецилальдегиду C_{13} . Образование их указывает на то, что соответствующие им пеларгоновая и тридекановая кислоты, концентрация которых в составе водонерастворимых кислот озонирования керогена пульского сланца повышена [7], образуются при озонолитическом разрыве двойной связи или ароматического кольца, несущего алифатический заместитель нормального строения C_8 и C_{12} соответственно. При этом исходными биологическими веществами, продуцирующими структуры, которые при озонировании дают идентифицированные альдегиды, являются, судя по всему, непредельные кислоты жиров.

Пики 2 и 5 соответствуют изопреноидным метилкетонам — 6,10-диметилундеканону-2 и 6,10,14-триметилпентадеканону-2. Масс-спектры этих веществ хорошо совпадают с приведенными ранее [1]. Характерно, что, как и при окислении других сланцев [1—4], в полученных нами продуктах сохраняется преобладание 6,10,14-триметилпентадеканона-2, причину чего многочисленные исследователи видят в его образовании из фитола при окислительном разрыве в последнем двойной связи [1, 2, 4].

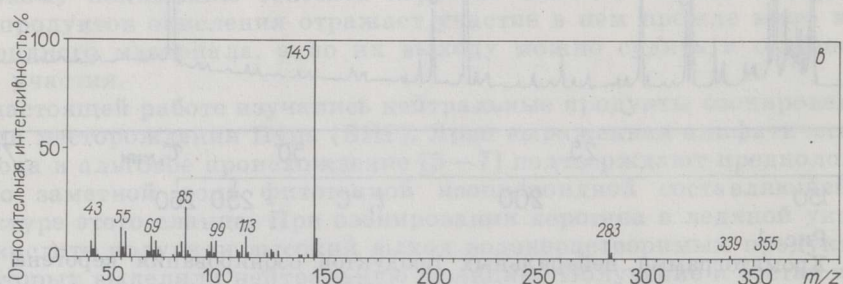
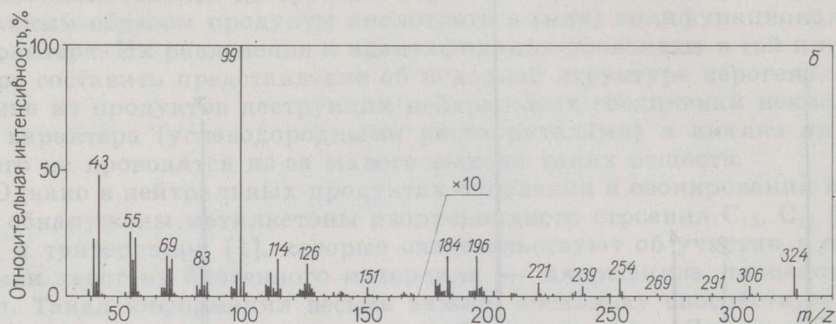
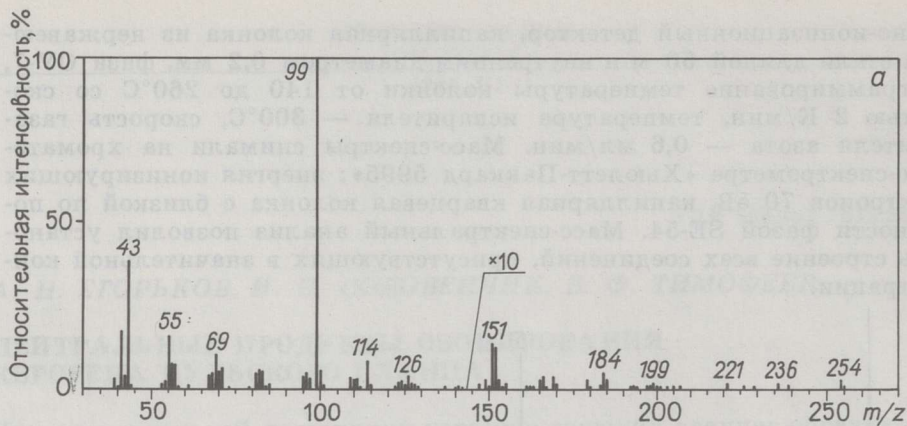
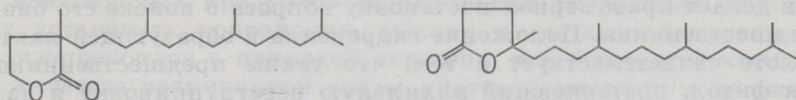


Рис. 2

Масс-спектры: *a* — компонента 6 (пик 6 на хроматограмме нейтральных продуктов — рис. 1) (лактон 4-гидрокси-4,8,12-триметилтридекановой кислоты, м. в. 254), *б* — компонента 7 (лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, м. в. 324), *в* — метилового эфира метоксикислоты, образовавшегося в результате воздействия метанольного раствора HCl на лактон 7 (метилвый эфир 4-метокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, м. в. 370)

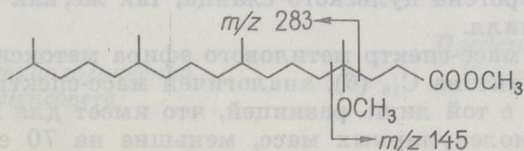
Из сравнения масс-спектров веществ, давших пики 3, 6 и 7 (масс-спектры последних двух приведены на рис. 2, *a*, *б*), видно, что они принадлежат к одному ряду, различаясь, как и рассмотренные выше изопреноидные кетоны, по молекулярной массе на 70 единиц, то есть на массу одного изопреноидного звена, и, следовательно, также имеют изопреноидное строение. Наиболее интенсивный ион масс-спектров этих веществ имеет значение m/z 99. Добавим, что в нейтральных продуктах окисления гриниверского сланца установлены вещества с таким же базовым ионом, принадлежащие к лактонам [1]. Лактонный характер соединений, масс-спектры которых приведены на

рис. 2, а—в, подтверждается в частности достаточной интенсивностью иона m/z 56. Принимая во внимание изопреноидный характер лактонов, значительно больше склонность к замыканию и устойчивость γ -лактонов по сравнению с δ -лактонами, а также зная их молекулярную массу (последний заметный ион, сопровождаемый ионом $M-18$), можно заключить, что это — γ -лактоны изопреноидных оксикислот C_{11} , C_{16} и C_{21} , имеющие в кольце два заместителя, один из которых — метил. Для присутствующего в наибольшей концентрации лактона C_{21} (пик 7) наиболее вероятными положениями заместителей в лактонном кольце представляются два рассмотренных ниже случая, которые соответствуют структурам I и II:



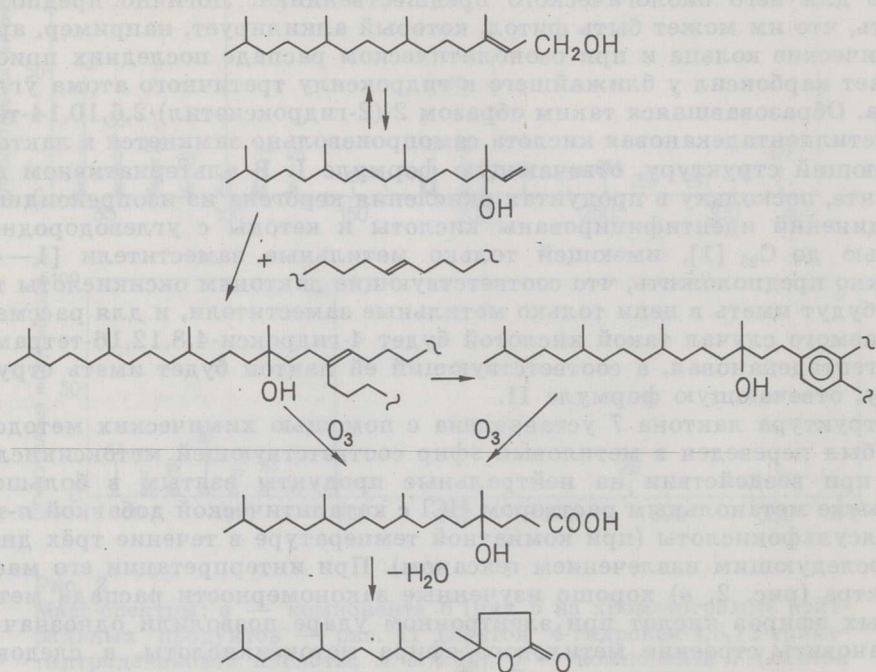
То, что среди лактонов доминирует C_{21} , явно указывает на характерное для него биологического предшественника. Логично предположить, что им может быть фитол, который алкилирует, например, ароматические кольца и при озонолитическом распаде последних приобретает карбоксил у ближайшего к гидроксилу третичного атома углерода. Образовавшаяся таким образом 2-(2-гидроксиэтил)-2,6,10,14-тетраметилпентадекановая кислота самопроизвольно замкнется в лактон, имеющий структуру, отвечающую формуле I. В альтернативном варианте, поскольку в продуктах окисления керогена из изопреноидных соединений идентифицированы кислоты и кетоны с углеводородной цепью до C_{23} [1], имеющей только метильные заместители [1—4], можно предположить, что соответствующие лактонам оксикислоты тоже будут иметь в цепи только метильные заместители, и для рассматриваемого случая такой кислотой будет 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановая, а соответствующий ей лактон будет иметь структуру, отвечающую формуле II.

Структура лактона 7 установлена с помощью химических методов. Он был переведен в метиловый эфир соответствующей метоксикислоты при воздействии на нейтральные продукты взятым в большом избытке метанольным раствором HCl с каталитической добавкой *n*-толуолсульфокислоты (при комнатной температуре в течение трёх дней с последующим извлечением гексаном). При интерпретации его масс-спектра (рис. 2, в) хорошо изученные закономерности распада метиловых эфиров кислот при электронном ударе позволили однозначно установить строение метилового эфира метоксикислоты, а следовательно, и исходного лактона. Видно, что, несмотря на отсутствие молекулярного иона, молекулярная масса соединения может быть установлена по наличию ионов m/z 339 ($M-31$) и m/z 355 ($M-15$) и составляет 370, то есть лактон действительно с раскрытием цикла превратился в метиловый эфир метоксикислоты. Наличие характерных ионов m/z 145 и 283 не оставляет сомнения в том, что соединение представляет собой метиловый эфир 4-метокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, который образует названные ионы при разрыве связи у атома углерода, несущего метоксил. Следовательно, исходное соединение 7



является лактоном 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты и имеет структуру, отвечающую формуле II. В альтернативном варианте метилового эфира 2-(2-метоксиэтил)-2,6,10,14-тетраметилпентадекановой кислоты базовый ион масс-спектра будет образован в результате перегруппировки Мак-Лафферти и будет иметь значение m/z 146. Любое другое исходное положение заместителей в γ -лактонном кольце или δ -лактонное кольцо также не приведут к совместному образованию в масс-спектре базового иона m/z 145 и наиболее интенсивного среди ионов больших масс иона m/z 283. Предложенная для лактона 7 структура II является, таким образом, единственно возможной.

Высокая концентрация лактона C_{21} (7) в составе нейтральных продуктов делает правомерной постановку вопроса о поиске его биогенного предшественника. Положение гидроксила в образующей лактон оксикислоте свидетельствует о том, что таким предшественником является фитол, претерпевший аллильную перегруппировку и дальнейшее преобразования в соответствии с приведенной схемой:



Разумеется, предложенная схема не исчерпывает всех возможных путей превращения фитола в лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты. Нельзя, например, исключить алкилирование перегруппированным фитолом ароматических структур, возможное, очевидно, на стадии катагенетического преобразования. Важно, однако, что повышенную концентрацию лактона C_{21} можно легко объяснить его возникновением из фитола и таким образом прийти к выводу о том, что главным источником ациклических изопреноидных структур керогена пульского сланца, так же, как и других сланцев, был хлорофилл.

По характеру масс-спектр метилового эфира метокси кислоты, образовавшейся из лактона C_{16} (6), аналогичен масс-спектру, приведенному на рис. 2, в, с той лишь разницей, что имеет для ионов больших масс значения молекулярных масс, меньшие на 70 единиц, то есть

на массу одного изопреноидного звена. Значит, вещества, которым соответствуют пики 3 и 6, являются лактонами 4-гидрокси-4,8-диметилнонановой и 4-гидрокси-4,8,12-триметилтридекановой кислот. Наличие этих лактонов подтверждает участие в образовании керогена помимо фитола и других биопродуктов с более короткой цепью и аналогичным положением двойной связи, претерпевающих превращения по сходному механизму. Следовательно, постоянно наблюдаемое в продуктах окисления присутствие изопреноидного кетона C_{13} [1—3], в большей степени связано с окислительным, в частности озонолитическим, разрывом двойной связи в сесквитерпеноидном аналоге фитола (тетрагидрофарнезоле), чем с окислительной деструкцией фитола.

Можно предполагать, что определение выхода и компонентного состава нейтральных продуктов озонирования различных сланцев позволит установить корреляцию выхода и состава обнаруживаемых в них изопреноидов с природой керогена, тем более, что использование в качестве реакционной среды уксусной кислоты и достигаемая при этом глубокая деструкция керогена дают для этого хорошие возможности. Они позволяют выделять в составе нейтральных продуктов лактоны изопреноидных оксикислот, которые дают информацию о путях превращения изопреноидных биогенных веществ при образовании керогена.

Авторы благодарят сотрудника Венгерского научно-исследовательского института нефти и природного газа д-ра А. Фехервари за предоставленный образец концентрата пульского сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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. meeting org. geochem. / Eds. B. Tissot, F. Bienner. Paris, 1973, p. 191—201.
2. *Van den Berg M. L. J., de Leeuw J. W., Schenck P. A.* Constitutional analysis of kerogens and lignite by ozonization. — *Ibid.*, p. 163—178.
3. *Van den Berg M. L. J., Mulder G. J., de Leeuw J. W., Schenck P. A.* Investigations into the structure of kerogen. 1. Low temperature ozonolysis of Messel shale kerogen. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, 41, N 7, p. 903—908.
4. *Simoneit B. R. T., Clews L. A., Watts C. D., Maxwell J. R.* Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. 5. Oxidation products of Green River Formation oil shale kerogen. — *Ibid.*, 1975, 39, N 8, p. 1143—1145.
5. *Hetényi M., Grasselly G., Pápay L.* Geochemical characterisation of the kerogen of the Hungarian oil shale. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 196—197.
6. *Hetényi M., Sirokmán K.* Structural information on the kerogen of the Hungarian oil shale. — *Acta Mineral.-Petrogr. Szeged*, 1978, 23, N 2, p. 211—222.
7. *Егорьков А. Н., Фехервари А., Барлаи Й. и др.* Исследование структуры сланцев месторождения Пула методом озонирования. — *Химия тв. топлива*, 1985, № 1, с. 30—33.
8. *Егорьков А. Н., Соловейчик И. П.* Озонирование керогена параибского сланца. — *Химия тв. топлива*, 1983, № 5, с. 48—52.
9. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. / Ред. С. Сиггя. — М., 1974.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступила в редакцию
20. 06. 1985

NEUTRAL OZONIZATION PRODUCTS OF PULA SHALE KEROGEN

The neutral ozonization fraction of Pula (Hungary) shale concentrate extracted with hexane from an acetonitrile solution of waterinsoluble products (0.2%) was investigated by using gas chromatographic and mass spectrometric methods. All components with sharp chromatographic peaks were identified and consisted of normal aliphatic aldehydes C9 and C13, isoprenoid methylketones C13 and C18 and lactones derived from isoprenoid gamma-hydroxyacids C11, C16, C21. The identified isoprenoid compounds originate in different biogenic isoprenoid precursors having taken part in kerogen genesis, but the maxima of ketone C18 and lactone C21 suggest chlorophyll to be the main source of acyclic isoprenoids in the Pula shale kerogen.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology

1. Simonsen B. R. T. Barthelemy A. A. Kerogen derived from the oxidative degradation of Green River kerogen of shale kerogen. - Adv. Org. Geochem. 1973. Proc. 6th Intern. meeting on kerogen. Eng. H. Tissot. 1. Biennet, Paris, 1973, p. 181-184.
2. Van der Berg M. J. J. de Leeuw J. W., Schenk P. A. Constitutional analysis of kerogen and lignite by ozonization. - Ibid., p. 185-178.
3. Van der Berg M. J. A., Minner G. J., de Leeuw J. W., Schenk P. A. Investigations into the structure of kerogen. I. low temperature ozonolytic investigations into the structure of kerogen. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 41, N 7, p. 803-805.
4. Simonsen B. R. T., Elias L. A., Bolt C. B., Mitchell A. R. Petrologic-microscopic studies of acyclic isoprenoid compounds. B. Oxidation products of Green River kerogen of shale kerogen. - Ibid., 1978, 39, N 8, p. 1143-1148.
5. Hattani M., Gerasimov G., Popy E. Geochemical characterization of the kerogen of the Hungarian oil shale. - B. and III. Hosszon. kozm. Felekez. kerogen szimpozium: az orosz kerogen: 1982, c. 106-107.
6. Hattani M., Gerasimov G., Popy E. Structural information on the kerogen of the Hungarian oil shale. - Acta Mineral. Petrogr. 1978, 28, N 2, p. 211-217.
7. Gerasimov G., Popy E., Hattani M., Kozlov A. V. The structure of kerogen of the Hungarian oil shale. - B. and III. Hosszon. kozm. Felekez. kerogen szimpozium: az orosz kerogen: 1982, c. 108-109.
8. Hattani M., Gerasimov G., Popy E., Kozlov A. V. The structure of kerogen of the Hungarian oil shale. - B. and III. Hosszon. kozm. Felekez. kerogen szimpozium: az orosz kerogen: 1982, c. 110-111.
9. Hattani M., Gerasimov G., Popy E., Kozlov A. V. The structure of kerogen of the Hungarian oil shale. - B. and III. Hosszon. kozm. Felekez. kerogen szimpozium: az orosz kerogen: 1982, c. 112-113.
10. Hattani M., Gerasimov G., Popy E., Kozlov A. V. The structure of kerogen of the Hungarian oil shale. - B. and III. Hosszon. kozm. Felekez. kerogen szimpozium: az orosz kerogen: 1982, c. 114-115.