

А. Н. ЕГОРЬКОВ

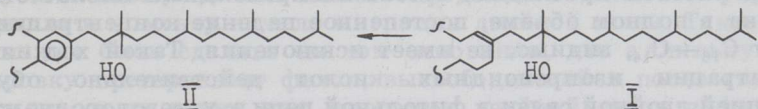
ПРЕВРАЩЕНИЕ ФИТОЛА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КЕРОГЕНА

Изучение генезиса горючих ископаемых связано с установлением путей превращения исходного материнского вещества, причем сланцы для этой цели, согласно распространенному мнению [1], являются одним из наиболее информативных объектов, так как в значительной степени сохраняют особенности исходного биогенного материала. Частной проблемой генезиса выступает установление путей превращения отдельных компонентов материнского вещества, таких как, например, фитол — ненасыщенный изопреноидный спирт C_{20} , боковая цепь хлорофилла. Характерное изопреноидное строение фитола выдвигает его как объект, на котором лучше, чем на каком-либо другом, можно проследить его превращения при керогенообразовании, что в конечном итоге позволит приблизиться к пониманию общих процессов генезиса керогена. О присутствии фитола в материнском веществе керогена свидетельствует обнаружение в продуктах окисления сланцев разного происхождения различными окислителями изопреноидных монокарбоновых кислот с максимальным содержанием кислоты C_{16} и изопреноидных метилкетонов C_{13} и C_{18} [2—8] с преобладанием последнего, а также установление тождественности их стереостроения стереостроению фитола [9]. В настоящее время накоплено достаточно данных для формирования реальных представлений о путях превращения фитола, рассмотрение которых является предметом настоящей работы.

А. Л. Бёрлинггейм и Б. Р. Симоне [2—4], исследуя продукты окисления гриниверского сланца хромовой кислотой, установили наличие в их составе изопреноидных монокарбоновых кислот с максимальным содержанием кислоты C_{16} и изопреноидных метилкетонов C_{13} , C_{18} и C_{23} с преобладанием C_{18} , причем последний из приведенных кетонов присутствовал в наименьшей концентрации. На основании преобладания указанных соединений авторы предполагают возможность аллильной перегруппировки фитола и вовлечение концевой двойной связи в полимеризацию, в результате чего оба атома углерода, несшие концевую двойную связь, становятся составной частью матрицы керогена [3, 4].

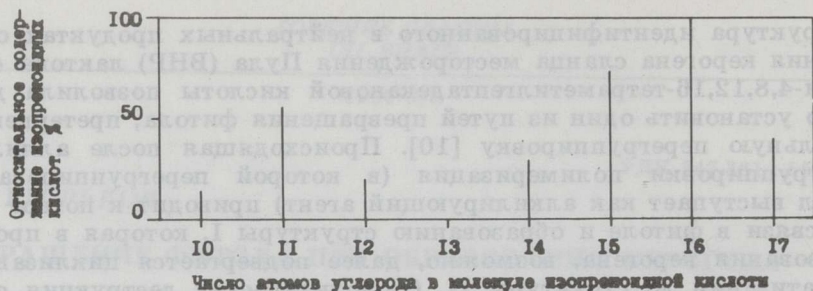
М. Л. Дж. Ван ден Берг с соавторами [5—7] на основании изучения продуктов низкотемпературного озонирования гриниверского и мессельского (ФРГ) керогена предполагает различную связь фитола с матрицей керогена, допуская сохранение двойной связи в исходном положении или ее миграцию вдоль цепи к углеводородному концу. При озоноллизе двойной связи в исходном положении образуется кетон C_{18} , а в сдвинутом на один шаг положении — кислота C_{16} . В продуктах низкотемпературного озонирования мессельского керогена обнаружены, кроме того, изопреноидные альдегиды C_{11} и C_{16} [6, 7], что привело авторов к выводу о сохранении в фитольном остатке двойной связи, ее вероятном сдвиге и стабилизации у третичного атома углерода [6] или же участии в образовании керогена еще иного изопреноидного предшественника с другим положением двойной связи [7]. Изопреноидные кислоты в этих продуктах также имели максимальное содержание кислоты C_{16} .

Структура идентифицированного в нейтральных продуктах озонирования керогена сланца месторождения Пула (ВНР) лактона 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты позволила достоверно установить один из путей превращения фитола, претерпевшего аллильную перегруппировку [10]. Происходящая после аллильной перегруппировки полимеризация (в которой перегруппированный фитол выступает как алкилирующий агент) приводит к потере двойной связи в фитоле и образованию структуры I, которая в процессе образования керогена, возможно, далее подвергается циклизации и ароматизации до структуры II. Озонолитическая деструкция структуры I ведет к разрыву двойной связи с образованием кетона, дальнейшее окисление которого с разрывом одной из α -связей у карбонила приводит к образованию 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, а после самопроизвольной лактонизации — указанного лактона.



В случае структуры II озонирование сразу же ведет к образованию 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, которая далее замыкается в лактон. Судя по высокому содержанию этого лактона в нейтральных продуктах озонирования, сравнимому с содержанием кетона C_{18} [10], превращение фитола после аллильной перегруппировки, приводящее к структурам I и II, является преобладающим. О типичности такого превращения свидетельствует тот факт, что указанный лактон обнаруживается в продуктах озонирования ряда сланцев [8, 11, 12], однако в части этих работ, выполненных с участием автора настоящей статьи, на момент их написания он еще не был идентифицирован. При газожидкостной хроматографии с использованием капиллярных колонок со слабополярными фазами (OV-7, OV-17, SE-52, SE-54) этот лактон выходит вблизи диметилового эфира *n*-дикарбоновой кислоты C_{17} и на соответствующих хроматограммах обозначен: для уртабулакского сланца — 29 [8], карпатского менилитового — 30 [11]. Присутствие лактона 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты, таким образом, характерно для сланцев, сильно различающихся по отношению Н/С в керогене: пульского — 1,72 [13], уртабулакского — 1,29 [8], карпатского менилитового — 1,11 [11], то есть путь, приводящий к его возникновению, является типичным для фитола при керогенообразовании вообще, а использование для изучения природы керогена озонирования в уксусной кислоте позволяет обнаруживать его в составе продуктов.

Заключение о путях превращения фитола, не претерпевшего аллильную перегруппировку, можно сделать на основании составов изопrenoидных кислот, которые для различных сланцев при использовании различных методов окисления оказываются сходными. Характерным для них является плавное падение концентрации кислот с уменьшением длины цепи начиная с кислоты C_{16} , причем кислота C_{15} по концентрации мало уступает кислоте C_{16} , в то время как с увеличением длины цепи концентрация изопrenoидных кислот после C_{16} существенно падает [2, 3]. То же явление наблюдается и при озонировании различных сланцев в уксусной кислоте [8, 12]. На рисунке приведено относительное (кислота C_{16} — 100 %) содержание изопrenoидных монокрбоновых кислот озонирования марокканского сланца месторождения Тимахди, рассчитанное с привлечением данных работы [12]. И здесь видно постепенное падение концентрации кислот с убыванием длины цепи, нарушаемое отсутствием кислоты C_{13} и повышенной концентрацией кислоты C_{11} . Хотя несовершенство

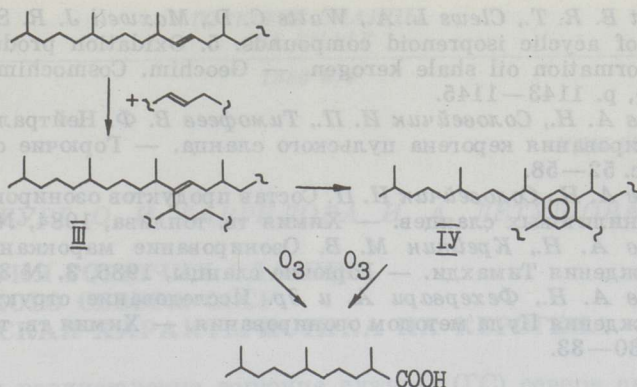


Относительный состав изопреноидных монокарбоновых кислот озонирования сланца месторождения Тимахди (Марокко) в уксусной кислоте

использованных методик не дает возможности во многих опубликованных работах проследить состав изопреноидных кислот окисления керогена в полном объеме, постепенное падение концентрации кислот в ряду $C_{16}—C_{14}$, видимо, не имеет исключения. Такой ход изменения концентрации изопреноидных кислот действительно обусловлен миграцией двойной связи в фитольной цепи к углеводородному концу, однако, если бы превращение фитола по этому пути ограничивалось только этим процессом, то в продуктах низкотемпературного озонирования обнаруживались бы альдегиды изопреноидного строения не только C_{11} и C_{16} , но и, например, C_{15} , учитывая высокую концентрацию кислоты C_{15} относительно C_{16} , а кроме того, преобладание кислот C_{11} и C_{16} было бы более ярко выражено вследствие стабилизации положения двойной связи у третичного атома углерода. Несмотря на то, что состав изопреноидных кислот может быть несколько искажен эвентуальным участием в образовании керогена, помимо фитола, других изопреноидных предшественников, представляется очевидным, что с миграцией двойной связи конкурирует другой процесс, затрудняющий сдвиг двойной связи в крайнее положение, но вместе с тем приводящий к сохранению и фиксации в фитольной цепи «уязвимых мест» (vulnerable sites), разрыв цепи у которых ведет при окислении к образованию изопреноидных кислот. Именно конкурирующее протекание процессов обуславливает постепенное снижение концентрации изопреноидных кислот начиная с кислот C_{16} , на которое накладываются дополнительные явления, упомянутые выше: стабилизация положения двойной связи у третичного атома углерода и участие иных изопреноидных предшественников.

Процессом, конкурирующим с миграцией двойной связи, по всей видимости, является полимеризация, на возможность протекания которой указывает превращение перегруппированного фитола. Однако в рассматриваемом случае она протекает так, что в качестве алкилирующего компонента выступает другое неопредельное соединение, а двойная связь в фитольной цепи сохраняется, и ее положение стабилизируется в результате приобретения разветвления одним из атомов углерода, несущих эту связь. Последовательность превращений показана на схеме, представленной на с. 355. В первом акте такой реакции образуется структура III, которая по мере дальнейшего преобразования материнского вещества подвергается циклизации и, возможно, ароматизации до структуры IV по аналогии с превращением структуры I в структуру II. Окисление структур III, IV и промежуточных способно привести к образованию изопреноидных кислот, на схеме — кислоты C_{14} .

Превращение фитола по двум разным направлениям (аллильная перегруппировка и миграция двойной связи) наводит на мысль о том, что при керогенообразовании эти процессы протекают одновременно с гидролизом хлорофилла, а преимущественное превращение фитола



по тому или иному из них может определяться степенью гидролиза хлорофилла к моменту начала миграции двойной связи. Такое заключение может быть сделано на том основании, что аллильную перегруппировку претерпевает фитол, высвободившийся после гидролиза хлорофилла, в то время как миграция двойной связи в фитольной цепи формально возможна и без предварительного гидролиза. С ростом степени гидролиза хлорофилла, следовательно, растет вероятность превращения фитола посредством аллильной перегруппировки. Окислительные методы исследования керогена, однако, не дали пока информации о временном соотношении процессов гидролиза хлорофилла и миграции двойной связи, поэтому на схеме связь (или ее отсутствие) фитольной цепи с матрицей керогена по месту ее первоначального присоединения к хлорофилльному ядру не показана.

Превращение фитола при керогенообразовании, таким образом, в свете накопленных данных по составу продуктов окислительной деструкции керогена может быть объяснено на основании представлений о конкурентном протекании гидролитических, изомеризационных и полимеризационных процессов, причем механизмы полимеризации для подвергнувшегося аллильной перегруппировке и неперегруппированного фитола различны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuraš M. Přehled analýzy průmyslových uhlovodíkových směsí. 2. Tuhé uhlovodíkové směsi. — Ropa a uhlíe, 1978, 20, č. 2, s. 308—314.
2. Burlingame A. L., Simoneit B. R. Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River Formation (Eocene). — Science, 1968, 160, N 3827, p. 531—533.
3. Burlingame A. L., Simoneit B. R. High resolution mass spectrometry of Green River Formation kerogen oxidations. — Nature, 1969, 222, N 5195, p. 741—747.
4. 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, p. 191—201.
5. 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.
6. Van den Berg M. L. J., Mulder G. J., de Leeuw J. W., Schenck P. A. Investigation into the structure of kerogen. 1. Low temperature ozonolysis of Messel shale kerogen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 41, N 7, p. 903—908.
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. Егорьев А. Н., Новак Я., Чалек А. Озонирование сланца месторождения Уртабулак. — Химия тв. топлива, 1985, № 1, с. 108—111.

9. 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. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, 39, N. 5, p. 1143—1145.
10. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П., Тимофеев В. Ф. Нейтральные продукты озонирования керогена пульского сланца. — *Горючие сланцы*, 1986, 3 № 1, с. 52—58.
11. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Состав продуктов озонирования карпатских менилитовых сланцев. — *Химия тв. топлива*, 1984, № 3, с. 55—59.
12. Егорьков А. Н., Крейнин М. В. Озонирование марокканского сланца месторождения Тимахди. — *Горючие сланцы*, 1986, 3, № 3, с. 301—306.
13. Егорьков А. Н., Фехервари А. и др. Исследование структуры сланцев месторождения Пула методом озонирования. — *Химия тв. топлива*, 1985, № 1, с. 30—33.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета

Поступила в редакцию
19.03.1986

A. N. YEGORKOV

TRANSFORMATION OF PHYTOL DURING KEROGEN FORMATION

The isoprenoid compounds from oxidation and ozonization of different kerogens namely aldehydes, methylketones, monocarboxylic acids and 4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid lactone have a typical composition to conclude that the kerogen acyclic isoprenoid structures are predominantly of phytol origin. The nature of oxidative isoprenoids may be elucidated from a phytol transformation caused by simultaneous hydrolysis of chlorophyll, allyl rearrangement of a part of phytol, migration of the double bond in the phytol chain and polymerization. The polymerization mechanism of allyl rearranged phytol differs from that of non-rearranged one: in the first case phytol reacts as an alkylating agent, while the non-rearranged phytol keeps the double bond during the first stage of polymerization. Cyclization and partly aromatization seem to be the following processes.

Leningrad Leno Soviet Institute of Technology