

К. УРОВ

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОПРЕНОИДНЫХ АЛКАНОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

K. ÜROV. PÕLEVKIVIOLI ISOPRENOIDSETE ALKAANIDE TEKKIMISE MEENHANISMIST
 K. UROV. MECHANISM OF THE FORMATION OF SHALE OIL ISOPRENOIC ALKANES

(Представил О. Эйзен)

В смоле полукоксования дебитуминированного сланца Селенняхского месторождения Северо-Восточной Якутии, кероген которого содержит значительное количество изопреноидных структурных элементов, наряду с алифатическими углеводородами (УВ) нормального строения установлено присутствие насыщенных регулярных изопреноидных УВ C_{12} — C_{20} (64,3% от количества *n*-алканов C_{12} — C_{20} , 39,1% от общего содержания *n*-алканов). На рис. 1 приведено распределение *n*-алканов, *n*-1-алкенов и изопреноидных УВ исследовавшейся смолы по длине цепи (начиная с C_{12}), из которого явствует, что концентрация изопреноидов изменяется в своеобразном ритме.

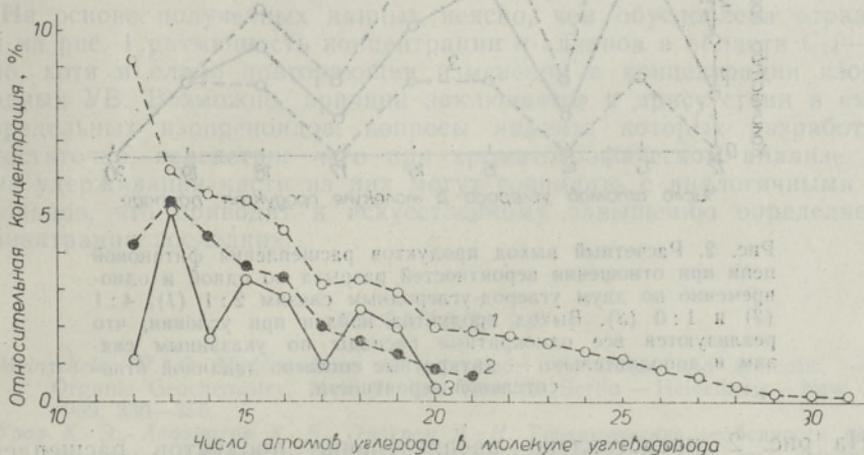
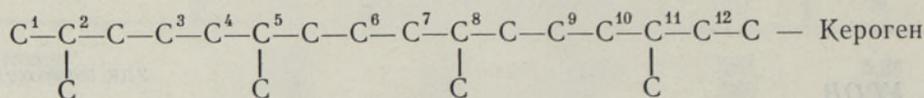


Рис. 1. Распределение *n*-алканов, *n*-1-алкенов и изопреноидных алканов (начиная с C_{12}) в смоле полукоксования селенняхского сланца. 1 — *n*-алканы, 2 — *n*-1-алкены, 3 — изопреноидные алканы. Концентрация дана относительно суммы концентраций соединений перечисленных групп.

Или алкильные заместители изопреноидного строения в керогене имеют соответствующую длину, или состав изопреноидных УВ в смоле полукоксования обусловлен особенностями термической деструкции фитольной части хлорофилла (основного источника изопреноидных участков керогена и в каком-то виде включенной в его структуру). — во всяком случае вопрос сводится к деструкции цепи iC_{20} соответственно на стадии образования керогена либо при его термическом разложении.

Представим изопреноидный структурный элемент керогена в виде насыщенного фитильного радикала, посредством углерод-углеродной связи связанного с циклическим остовом керогена (селенняхский сланец претерпел заметный катагенез, и сохранение в его составе сложноэфирных и алифатических непредельных связей маловероятно):



Предположим в качестве правдоподобного варианта, что термически наиболее лабильными углерод-углеродными связями в основной цепи являются связи 3, 6 и 9, соответствующие деполимеризации фитана как природного полимера, связи 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10 и 11 при третичных атомах углерода и связь 12, находящаяся в β -положении к циклическому ядру керогена и которая при существенной ароматизации последнего (и это имеет место в данном случае) расщепляется легче, чем следующая α -связь.

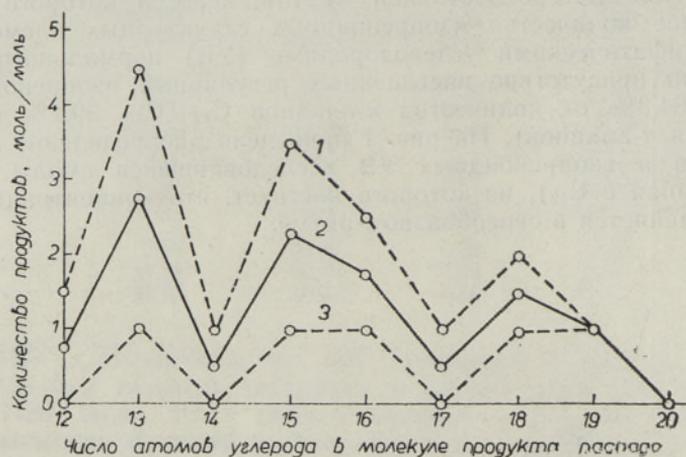


Рис. 2. Расчетный выход продуктов расщепления фитановой цепи при отношении вероятностей разрыва по одной и одновременно по двум углерод-углеродным связям 2:1 (1), 4:1 (2) и 1:0 (3). Выход продуктов найден при условии, что реализуются все однократные распады по указанным связям и дополнительно — двукратные согласно заданной относительной вероятности.

На рис. 2 представлено распределение продуктов расщепления фитановой боковой цепи по числу атомов углерода (в области $\text{C}_{12}-\text{C}_{20}$), найденное при допущении, что распад всех перечисленных выше связей равновероятен, но вероятность разрыва цепи по одной углерод-углеродной связи и одновременно (или последовательно, но в течение того же процесса) по двум связям различна. Распределение продуктов деструкции в случае, когда расщепление цепи по одной связи в четыре раза вероятнее, чем одновременный разрыв двух связей (что согласуется с имеющимися представлениями о химизме термолитиза при умеренной температуре в открытой системе), хорошо соответствует реальному распределению изопреноидных УВ в исследовавшейся смоле по длине цепи (рис. 1).

Рассмотрение других вариантов (равновероятный разрыв всех углерод-углеродных связей цепи, расщепление связей только при тре-

тичных атомах углерода, деполимеризация цепи на мономеры и др.) дало распределение продуктов разложения, явно отличающееся от фактического.

Таким образом, практически весь набор изопреноидных УВ сланцевой смолы можно объяснить расщеплением фитильного радикала по вышеперечисленным связям, а соответствие расчетных данных экспериментальным свидетельствует в пользу реального существования подобного механизма.

При оценке количества цепей изопреноидного строения в керогене следует, однако, учитывать, что в обычно идентифицируемых регулярных изопреноидных алканах C_{12} — C_{20} содержится при разложении по приведенной схеме лишь 45,7% углерода исходной цепи (46,4% содержится в низкокипящих продуктах C_5 — C_{11} , 7,9% в газах C_1 — C_4).

Причина относительно низкой концентрации изопреноидных алканов C_{12} и C_{17} в органическом веществе осадочных пород рассматривалась ранее [1]; считается, что это обусловлено трудностью образования указанных соединений — необходим одновременный разрыв двух углерод-углеродных связей фитановой цепи. Но минимум концентрации при iC_{14} в осадочном органическом веществе, который в действительности имеет место [2], таким образом объяснить нельзя. По данным настоящей работы, минимальные концентрации продуктов превращения цепи iC_{20} можно ожидать при числе атомов углерода 2, 4, 7, 9, 12, 14 и 17.

И, наконец, вследствие упрочнения α -связи между изопреноидной цепью и циклическим ядром керогена по мере ароматизации последнего в продуктах деструкции следует ожидать возрастания величины концентрационного отношения пристан : фитан, рассматриваемого в качестве геохимического диагностического признака.

На основе полученных данных неясно, чем обусловлена отраженная на рис. 1 ритмичность концентрации n -алканов в области C_{14} — C_{20} , явно, хотя и слабо повторяющая изменения в концентрации изопреноидных УВ. Возможно, причина заключается в присутствии в смоле непредельных изопреноидов, вопросы анализа которых разработаны недостаточно, вследствие чего при хроматографическом анализе времена удерживания части из них могут совпадать с аналогичными для n -алканов, что приводит к искусственному завышению определяемой концентрации последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meinschein, W. G. Hydrocarbons — saturated, unsaturated and aromatic. — In: Organic Geochemistry, Methods and Results. Berlin — Heidelberg — New York, 1969, 330—356.
2. Уров К. Э., Авазатов Х. Б., Листрем А. И. Геохимические особенности нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978, 133—140.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/IV 1983