

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Г.Н. Гордадзе
М.В. Гируц
В.Н. Кошелев

Органическая геохимия углеводородов

Книга 1



РГУ нефти и газа
им. И.М.Губкина

**Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц,
В.Н. Кошелев**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

*Допущено Учебно-методическим объединением
вузов Российской Федерации
по образованию в области прикладной геологии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 130101
«Прикладная геология»*



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР**

**РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
2012**

УДК 553.982(075.8)
ББК 26.30
Г67

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *О.П. Паренаго*,
доктор геолого-минералогических наук, профессор *Е.Г. Журавлев*

Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н.
Г67 Органическая геохимия углеводов: Учеб. пособие для вузов: В 2 кн. – М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – Кн. 1. – 392 с.: ил.
ISBN 978-5-91961-064-9

В книге 1 содержатся сведения о составе, строении и закономерностях распределения насыщенных и ароматических углеводов нефтей и конденсатов. Освещаются вопросы стереохимии и относительной термодинамической устойчивости углеводов различного типа строения, содержащихся в нефтях. Рассмотрено лабораторное моделирование процессов нефтеобразования и пути генезиса как легких нефтяных углеводов, так и углеводов-биомаркеров. Довольно большое внимание уделяется углеводам алмазоподобного строения.

В книге 2 проведена геохимическая (генетическая) типизация нефтей и конденсатов различных нефтегазоносных бассейнов России. Даны примеры использования распределения углеводов-биомаркеров и других углеводов на молекулярном уровне в нефтях и рассеянном органическом веществе пород, а также в продуктах мягкого термолiza и термокатализа органического вещества в нефтегазопромысловых и нефтегазопромысловых (резервуарной) геохимии.

Для студентов, обучающихся по специальности «Прикладная геология» и направлению «Химическая технология», аспирантов, обучающихся по отраслям «Наук о Земле» и специальностям «Нефтехимия» и «Экология», специализирующихся в области нефтегазопромысловых и нефтегазопромысловых (резервуарной) геохимии. Пособие будет полезно для работников нефтяной и газовой промышленности.

Данное издание является собственностью РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и его воспроизведение (воспроизведение) любыми способами без согласия университета запрещается.

ISBN 978-5-91961-064-9

© Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., 2012

© Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012

© Голубев В.С., оформление серии, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Верная разгадка происхождения нефти в природе имеет для нас не только научно-теоретический интерес, но и первостепенное практическое значение.

И.М. Губкин

Свойства нефти зарождаются в организмах.

В.Н. Вернадский

Состав нефти – ключ к познанию ее естественной истории.

Н.Б. Вассоевич

Органическая геохимия – сравнительно молодая научная дисциплина, занимается изучением органического вещества земной коры на современном – молекулярном уровне.

Формально органическая геохимия как самостоятельное научное направление оформилась в 1962 г., когда в Милане состоялся первый Международный конгресс по органической геохимии. Конгрессы регулярно проводятся в различных странах с целью наиболее широкого привлечения ученых и популяризации новой геохимической информации. Официальный печатный орган – журнал «Organic Geochemistry» («Органическая геохимия»), издаваемый с 1979 г., но многочисленные статьи этого профиля уже печатаются и в других геолого-геохимических журналах. Вместе с тем, только в 1978 г. в названии учебника для геологов нефтяников появляется слово «геохимия» (А.А. Карцев «Основы геохимии нефти и газа»). Затем, в 1993 г. вышел в свет учебник профессоров ГАНГ имени И.М. Губкина А.А. Бакирова, М.В. Бордовской, В.И. Ермолкина и др. «Геология и геохимия нефти и газа», в 2000 г. вышел учебник профессоров МГУ им. М.В. Ломоносова О.К. Баженовой, Ю.К. Бурлина, Б.А. Соколова и В.Е. Хайна «Геология и геохимия нефти и газа» (в 2012 г. вышло 3-е издание этого учебника), в 2002 г. вышло учебное пособие профессора РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина В.А. Чахмахчева «Геохимические исследования и методы при поисках и разведке нефти и газа», а совсем недавно (в 2012 г.) вышел в свет учебник В.И. Ермолкина и В.Ю. Керимова «Геология и геохимия нефти и газа».

В связи с тем, что поиски нефти становятся все более трудными, от геолога и геохимика требуется знание органической геохимии углеводородов, углеводородного состава нефти, относительной термодинамической устойчивости углеводородов разного класса, происхождения углеводородов нефти, а также применения закономерности распределения углеводородного состава в нефтях и рассеянном органическом веществе (РОВ) пород на молекулярном уровне в нефтегазопромысловых и нефтегазопромысловых (резервуарной) геохимии.

Органическая геохимия углеводородов, наряду с геологией и геофизикой становится неотъемлемой частью всех поисково-разведочных программ, поскольку эти методы недорогие и действительно окупают затраты на них, способствуя открытию новых залежей и своевременному отказу от исследования неперспективных районов. Для успешного применения методов органической геохимии при поисках нефти необходимо, чтобы геохимик и геолог работали в тесном контакте друг с другом.

В настоящее время, когда огромное значение для существования Земли имеет экология, проблемы этого направления стали включать в органическую геохимию, ибо изменение среды существования человека связано с влиянием органических соединений, как естественных, так и технически создаваемых, и с продуктами их разрушения. Во всем мире создаются различные экологические организации, и с этой целью привлекаются специалисты-геохимики, владеющие методами органической геохимии.

Мы полностью солидарны с доцентом МГУ им. Ломоносова А.Н. Гусевой, согласно которой «... Развитие органической геохимии и в фундаментальном и в прикладном аспектах требует подготовки специалистов очень широкого профиля, чего до сих пор нет, во всяком случае, в нашей стране ни в одном учебном заведении. По-видимому, это возможно пока только путем переподготовки специалистов как геологического, так и химического профиля на современной экспериментальной и компьютерной базе, с помощью которой можно моделировать природные процессы» (А.Н. Гусева, В.В. Малышев «Органическая геохимия – наука XXI века» // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. – 1995. – № 2). Это было сказано в конце XX века. Уже более 10 лет мы находимся в XXI веке, и практически ничего не сделано в этом направлении. Более того, даже курсу химии нефти и газа на геологических факультетах не уделяется должное внимание. Как уже указывалось, без знания того, из каких углеводородов состоит нефть, как они образовались, как они преобразуются в процессе созревания органического вещества, какова относительная термодинамическая устойчивость углеводородов разного класса и т.д., невозможно корректно применить закономерности распределения углеводородов в нефтегазопроисходительной и нефтегазопромысловой геохимии.

В России провели всего два специализированных научных совещания по вопросам в этой области (в Новосибирске): в 1999 г. по органической геохимии нефтепроизводящих пород и в 2010 г. под руководством академика РАН А.Э. Конторовича и член-корр. РАН В.А. Каширцева («Успехи органической геохимии»). Справедливости ради надо сказать, что при жизни проф. Б.А. Соколова в Московском государственном университете регулярно проводились Международные конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа», а в томском Институте химии нефти СО РАН проф. Л.К. Алтуниной регулярно проводятся Международные конференции «Химия нефти и газа». Регулярно проводятся конференции по происхождению нефти и в Институте проблем нефти и газа под руководством академика РАН А.Н. Дмитриевского. На этих конференциях, как правило, всегда были представлены доклады по фундаментальным и прикладным аспектам органической геохимии.

Настоящее учебное пособие написано химиками-геохимиками, т.е. химиками, уважающими геологию. Поэтому вполне естественно, что основное внимание уделяется химическим процессам, происходящим при образовании и эволюции углеводородов нефти. Обсуждаются вопросы стереохимии и относительной термодинамической устойчивости углеводородов различного типа строения, содержащихся в нефтях. Рассматривается моделирование процессов нефтеобразования и пути генезиса нефтяных углеводородов-биомаркеров, а также углеводородов алмазоподобного строения. Приводятся примеры корреляций в системах нефть–нефть и нефть–РОВ пород с использованием распределения углеводородов на молекулярном уровне как в нефтях и РОВ пород, так и в продуктах мягкого термоллиза и термокатализа органического вещества (предшественников углеводородов нефти), керогена, смол и асфальтенов.

При написании пособия в основном использованы оригинальные материалы и разработки авторов, а также отечественные и зарубежные работы.

Авторы будут весьма признательны за критические замечания и пожелания. Просьба направлять их по адресу: 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 65, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, кафедра органической химии и химии нефти.

ВВЕДЕНИЕ

...По сути дела эта отрасль науки (органическая геохимия) является логическим продолжением хорошо известной химии природных биологических соединений...

Ал.А. Петров

Целью научной дисциплины «Органическая геохимия углеводородов» является изучение (на молекулярном уровне) особенностей состава и строения органических молекул земной коры, морей и океанов. При этом если биогеохимия – это геохимия живого вещества, то органическая геохимия изучает мертвое органическое вещество, захороненное в осадках и осадочных породах. Исследуются как «современные» соединения, так и соединения, образовавшиеся сотни миллионов лет тому назад. Как отмечал проф. Ал.А. Петров, «...(она) использовала всю современную методологию своей предшественницы (химии природных биологических соединений), т.е. молекулярный уровень исследований с определением не только структуры, но и пространственной конфигурации изучаемых молекул, а также современные достижения аналитической и органической химии».

Целью настоящего пособия является объяснение основных принципов органической геохимии углеводородов и эффективное использование их вместе с геологическими и геофизическими данными при поисках нефти и газа.

Идентификация в нефтях, углях, сланцах, других горючих ископаемых большого числа реликтовых углеводородов (биомаркеров) – соединений, сохранивших основные черты строения исходных биоорганических молекул, безусловно, является одним из важнейших достижений органической геохимии второй половины XX века.

По мнению проф. С.Г. Неручева, «...Сегодня сама жизнь заставляет нас активизировать нефтепоисковые работы и, соответственно, исследования в области органической геохимии. Без таких исследований нельзя понять условия образования месторождений нефти и газа, выполнить их прогноз. Сейчас для успешных поисков необходимо знать, как и из чего в данных конкретных условиях образовались нефть и газ, как они перемещаются в недрах и формируют залежи и как при этом изменяется их углеводородный состав на молекулярном уровне».

Успехи органической геохимии связаны с широким применением наиболее современных методов анализа, таких как высокоэффективная газовая и жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия,

спектры ЯМР на ядрах ^{13}C . Особых успехов органическая геохимия добилась в изучении таких сложных объектов, как, например, изопреноидные алканы, прегнаны, стераны, терпаны, адамантаноиды и т.д., различных каустобиолитов (нефти, угля, сланцев, а также РОВ пород).

Известно, что природные биологические соединения являются высокостереоспецифичными – термодинамически слабо устойчивыми; поэтому исследователи, работающие в этой области, не смогли пройти мимо широкого круга стереохимических превращений, связывающих своеобразие пространственного строения углеводородов нефти с их биологическими предшественниками. Химическая эволюция биоорганических соединений в земной коре обычно подчинена термодинамически контролируемым закономерностям изменения особенностей пространственного строения, причем главной реакцией является в данном случае реакция эпимеризации одного или ряда хиральных центров исходных биологических молекул. Отсюда становится ясным, почему большое внимание в данной книге мы уделили свойствам именно диастереомеров, а не энантиомеров и изучению особенностей оптической изомерии.

Лаборатория геохимии нефти и рассеянного органического вещества ИГиРГИ (Москва), основанная проф. Ал.А. Петровым в 1959 г. (с 1965 г. один из авторов работал под его руководством, а с 1991 г., после его ухода на пенсию, заведовал этой лабораторией около 18 лет), имеет богатые традиции в исследовании химического состава и строения углеводородов нефти, химии процессов нефтеобразования, изучении связи между строением и свойствами различных индивидуальных углеводородов, а также по синтезу модельных углеводородов и теоретическим аспектам каталитических процессов нефтеобразования. Под руководством Ал.А. Петрова лаборатория геохимии нефти стала ведущим центром нашей страны по различным аспектам органической геохимии. Использование современной научной аппаратуры позволило лаборатории стать одной из ведущих лабораторий мира. Вот уже более 20 лет мы являемся продолжателями идей Ал.А. Петрова и занимаемся не только изучением нефтей, но и РОВ пород. В настоящее время эти исследования продолжают в лаборатории химии углеводородов нефти (научный руководитель доктор геолого-минералогических и кандидат химических наук, проф. Г.Н. Гордадзе) на кафедре органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина под руководством доктора химических наук, проф. В.Н. Кошелева, где методом хромато-масс-спектрометрии проводятся интенсивные исследования наряду с УВ-биомаркерами и преобразованных углеводородов – адамантанов, диамантанов и триамантанов в РОВ пород, нефтях и конденсатах. Большое внимание мы уделяем лабораторному моделированию процессов нефтеобразования путем изучения углеводородного состава в продуктах мягкого термоллиза и термокатализа некоторых кислородсодержащих соединений – предшественников нефтяных углеводородов, а также керогена, асфальтенов, смол нефтей и РОВ пород.

Значительное место в настоящем пособии занимают исследования, посвященные относительной термодинамической устойчивости диасте-

реомеров (эпимеров). Это обусловлено главным образом тем, что из всех физико-химических свойств именно относительная термодинамическая устойчивость диастереомеров наиболее тесно связана с характерными особенностями их пространственного строения. Одновременно определенное внимание в пособии уделяется и относительным термодинамическим устойчивостям структурных изомеров алканов и цикланов.

Все эти исследования имеют прикладное значение в нефтяной геохимии.

Предлагаемое читателю пособие состоит из двух книг. Каждая книга состоит из двух частей.

В первой части содержатся сведения о составе, строении и закономерностях распределения насыщенных и ароматических углеводородов нефтей. Высокий уровень знания состава нефтей необходим не только для геохимических исследований, но и для исследований в области нефтехимии. Здесь авторы полностью разделяют мнение такого крупного био- и геохимика, как М. Кальвин, который в монографии «Химическая эволюция» справедливо отметил: «...состав нефти необходимо знать очень точно вплоть до мельчайших деталей» (Кальвин М. «Химическая эволюция». – М.: Мир, 1971. – 240 с.).

Рассмотрение цикланов (нафтенов) – наиболее интересного и характерного для нефтей класса углеводородов, начинается с простейших моноциклических углеводородов и заканчивается сложными полициклическими молекулами – стеранами и терпанами.

Несмотря на то, что в нефтегазопроисковой геохимии пока не применяются закономерности распределения диастереомеров алифатических углеводородов, мы сочли нужным уделить определенное внимание также такому малоисследованному вопросу, как относительная термодинамическая устойчивость диастереомеров алифатических углеводородов с несколькими асимметрическими атомами углерода в молекуле. Тем более, что наличие диастереоизомеров обуславливается появлением хирального центра в боковой алифатической цепи стеранов и гомогпанов C_{31} – C_{35} (в отличие от гопана C_{30}).

Рассматриваются также углеводороды алмазоподобного строения (адамонтаноиды).

Вторая часть посвящена лабораторному моделированию процессов нефтеобразования. Делается попытка выявления источников и путей образования углеводородов различного класса в природе. Приводятся данные по углеводородам, генерирующимся в результате термолитического разложения керогена, асфальтенов, смол органического вещества пород и нефтей, а также термолитического и термокатализа некоторых кислородсодержащих предшественников нефтей. Большое внимание уделяется геохимическим проблемам нефтеобразования, в частности, составу исходной биомассы, керогена, роли геологических факторов и пр.

В третьей части рассмотрено применение углеводородов, как легких, так и высокомолекулярных (*n*-алканы, изопрены, сесквитерпаны, стераны, терпаны, адамонтаноиды) в нефтегазопроисковой геохимии. Приводятся углеводородные коэффициенты, определяющие источники образо-

вания нефти и ее возраст, тип исходного органического вещества, фациальную обстановку в диагенезе, степень термической зрелости, степень биodeградации, миграции и др.

В четвертой части рассмотрена геохимическая (генетическая) типизация нефтей различных нефтегазоносных провинций (НГП) России, приводятся конкретные примеры использования углеводородных показателей в нефтегазопроисковой и нефтегазопромысловой геохимии. Даются примеры того, какие выводы возможно сделать, базируясь на закономерностях распределения углеводородов-биомаркеров и адамантанов при корреляциях в системах нефть-нефть и нефть-РОВ. Приводятся примеры выявления вероятных нефтематеринских толщ различных НГП России. В заключение приводятся примеры применения закономерностей распределения углеводородов в нефтегазопромысловой геохимии.

Часть I

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

Углеводороды являются важнейшей составной частью любой нефти. Их содержание в среднем составляют 70 % (мас.) в различных нефтях, а в газовых конденсатах достигает почти 100 % [Петров Ал.А., 1974; 1984; Рябов В.Д., 2009; Гордадзе Г.Н. и др., 2010; Соболева Е.В. и Гусева А.Н., 2010].

Углеводороды нефти – это сложные и чрезвычайно разнообразные по своему составу и строению органические молекулы, хранящие информацию о составе и строении соединений, составляющих липидную основу древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений. Особенно большое значение имело открытие так называемых реликтовых углеводородов, или биологических меток (хемофоссилий), – соединений, сохранивших основные черты строения, свойственные исходным биологическим молекулам. Суммарная концентрация таких соединений достигает в ряде нефтей 35–40 %, а число таких углеводородов превышает цифру 700. Именно этим, реликтовым углеводородам и будет уделено основное внимание в настоящей работе. В ней изложены общие представления об особенностях стереохимии насыщенных углеводородов и о стереохимической номенклатуре, использованной в этой книге. Здесь рассматриваются некоторые общие свойства углеводородов нефтей, вопросы гомологичности углеводородов нефти и относительной термодинамической устойчивости углеводородов различного класса.

Все углеводороды нефтей можно условно разделить на две основные группы:

- преобразованные углеводороды, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам;
- реликтовые углеводороды (биомаркеры, биометки), или хемофоссилии.

К числу наиболее важных реликтовых углеводородов относятся: нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды – стераны, тритерпаны и пр.

Кроме гомологического ряда нормальных алканов можно выделить гомологические ряды 2-метилалканов, 3-метилалканов, 4-метилалканов и

т.п. Выделяются гомологические ряды 1-метил-2-алкилциклогексанов, 1-метил-3-алкилциклогексанов и т.д. Во всех случаях гомологический ряд образует единая для данной серии структурная группа, к которой добавлена алкильная цепь различной длины. Гомологичность реликтовых углеводородов нефтей связана с особенностями их образования путем равновероятной деструкции алифатической цепи соответствующих геополимеров (кероген).

Другим важным свойством реликтовых углеводородов является их высокая концентрация в нефтях, обычно значительно превышающая равновесные концентрации близких по строению изомеров.

Реликтовые углеводороды интересны еще и тем, что они являются источником образования определенной части глубоко преобразованных углеводородов нефтей и таким образом облегчают исследование этой трудно анализируемой части нефти.

Реликтовые углеводороды, как уже отмечалось, тесно связаны с исходными биологическими молекулами. Эта связь значительно облегчает исследование строения нефтяных углеводородов, так как гомологические серии имеют обычно характерные для исходных веществ черты строения, которые реализуются затем и в нефтяных производных.

Роль реликтовых углеводородов, особенно в геохимии нефти, трудно переоценить. Прежде всего, высокая концентрация их в нефтях является доказательством биоорганической природы нефтей. Кроме того, хемофоссилии используются как индикаторы условий осадконакопления для определения источников образования тех или иных месторождений. Биомаркеры используются для построения многочисленных корреляций в системах нефть–нефть и нефть–рассеянное органическое вещество пород, для оценки степени катагенного созревания рассеянного органического вещества и т.д. Широко применяются эти соединения в нефтегазопоисковой и нефтегазопромысловой (резервуарной) геохимии и при оценке перспектив нефтегазоносности различных регионов.

В свою очередь все реликтовые углеводороды нефтей могут быть разбиты на две основные группы:

- реликтовые углеводороды изопреноидного типа строения, как алифатического, так и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти;
- реликтовые углеводороды неизопреноидного типа строения, которые представлены главным образом алифатическими соединениями, имеющими *n*-алкильные или слабозветвленные цепи.

Глава 1

АЛКАНЫ

Рассмотрим некоторые закономерности распределения алканов в нефтях. Знание общих закономерностей распределения углеводородов, безусловно, будет способствовать правильной интерпретации данных по распределению алканов при корреляциях в системах нефть–нефть, нефть–органическое вещество пород.

Алканы принадлежат к числу важнейших и хорошо изученных углеводородов любой нефти. Интересно, что именно на базе этих углеводородов и возникла новая отрасль органической химии, называемая химией нефти, основоположником которой является известный немецкий химик К. Шорлеммер.

Какие же обстоятельства способствовали всестороннему изучению состава углеводородов ряда алканов в нефтях по сравнению, например, с другим важнейшим классом нефтяных углеводородов – циклоалканами (нафтенами)? Известно, что основная трудность исследования сложного химического состава нефтей обусловлена очень большим числом содержащихся в ней углеводородов. Так, например, для углеводородов состава C_{10} возможно существование 75 изомеров ряда алканов и около 250 моноциклических насыщенных углеводородов. Конечно, не все эти теоретически возможные изомеры реально присутствуют в нефтях, однако число их весьма велико.

1.1. АЛКАНЫ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Для удобства выделения отдельных нефтяных фракций и предварительного суждения о температурных пределах их выкипания в табл. I.1 приведены значения температур кипения нормальных алканов состава C_5 – C_{40} .

Если циклические углеводороды различного строения распределены (за небольшим исключением) в нефтях более или менее равномерно – это справедливо, во всяком случае, для углеводородов C_{10} и выше, то среди алканов обычно резко преобладают некоторые определенные структуры. Причем самое замечательное то, что строение таких углеводородов, за редким исключением, мало зависит от их молекулярной массы, и, таким образом, можно с полным правом говорить о различных гомологических рядах алканов в нефтях. К таким важнейшим структу-

Таблица 1.1

Температуры кипения нормальных алканов (пересчитано для 760 мм рт. ст.)

Угле- водо- род	$T_{\text{кип}},$ °C	Угле- водо- род	$T_{\text{кип}},$ °C	Угле- водо- род	$T_{\text{кип}},$ °C	Угле- водо- род	$T_{\text{кип}},$ °C	Угле- водо- род	$T_{\text{кип}},$ °C
C ₅	36	C ₁₃	235	C ₂₁	358	C ₂₉	447	C ₃₇	517
C ₆	69	C ₁₄	254	C ₂₂	371	C ₃₀	457	C ₃₈	525
C ₇	98	C ₁₅	271	C ₂₃	383	C ₃₁	466	C ₃₉	532
C ₈	126	C ₁₆	287	C ₂₄	395	C ₃₂	475	C ₄₀	539
C ₉	151	C ₁₇	303	C ₂₅	406	C ₃₃	484		
C ₁₀	174	C ₁₈	317	C ₂₆	417	C ₃₄	493		
C ₁₁	196	C ₁₉	327	C ₂₇	427	C ₃₅	501		
C ₁₂	216	C ₂₀	345	C ₂₈	437	C ₃₆	509		

рам (гомологическим рядам) принадлежат алканы нормального строения, монометилзамещенные алканы с различным положением замещающей метильной группы, в несколько меньшей степени – диметилзамещенные алканы, триметил- и тетраметилалканы изопреноидного типа и т.д. Концентрация перечисленных углеводородов составляет обычно 80–90 % от массы алифатических углеводородов нефтей. Это обстоятельство значительно уменьшает число интересных с точки зрения химии нефти структур, однако, вместе с тем, позволяет полнее изучить углеводороды ряда метана в различных, в том числе и в достаточно высококипящих фракциях нефтей.

Алканы в нефтях охарактеризованы сейчас на молекулярном уровне, позволяющем давать точную характеристику строения (а в некоторых случаях и стереохимическую характеристику) каждого компонента в такой сложной смеси природных соединений, какой является нефть.

Количество алканов в нефтях зависит от типа нефти и колеблется в диапазоне 20–60 %. Обычно во всех нефтях наблюдается тенденция к равномерному снижению концентрации алканов по мере увеличения молекулярной массы фракций.

Существует несколько способов рассмотрения количественного содержания индивидуальных углеводородов в нефтях. Наиболее простой из них – это определение абсолютной концентрации данного соединения в нефти. Однако при этом теряются весьма важные закономерности, связанные с концентрационным распределением изомеров и гомологов. Кроме того, незначительные по своей абсолютной величине цифры (например, 0,02; 0,004 % и т.д.), характеризующие концентрации отдельных углеводородов, плохо воспринимаются и плохо запоминаются. Более интересной является оценка относительного распределения изомеров. Этот способ удобен для различных теоретических обобщений и дает наглядное представление о связи между строением алканов и их концентрацией в различных нефтях.

Кроме определения относительного содержания изомеров интерес представляет также оценка относительного распределения алканов в различных гомологических рядах, т.е. оценка содержания углеводородов того или иного типа строения в зависимости от его молекулярного веса.

В настоящее время имеются достаточно надежные данные о содержании в нефтях различных алканов состава C_1-C_{30} . Данные эти получены методом газовой хроматографии и отличаются большой точностью.

Общее содержание *n*-алканов в нефтях колеблется в весьма широких пределах — от 1 до 20 % и более. В то же время имеются нефти (как правило, добываемые из третичных отложений) или совсем не содержащие нормальных алканов, или имеющие чрезвычайно низкое (менее 1 %) их содержание. К таким нефтям принадлежат например нефти месторождений Грязевая Сопка, Нафталан (Азербайджан), Анастасиевско-Троицкое, IV горизонт (Краснодарский край).

Из основных жирных кислот в водорослях представлены все насыщенные и ненасыщенные монокарбоновые кислоты с неразветвленной цепью и четным числом атомов углерода от C_{12} до C_{20} . Длинноцепочечные жирные кислоты являются важнейшим компонентом как запасных жиров, так и полярных липидов (фосфолипидов) в биологических мембранах водорослей. Жирные кислоты с разветвленной цепью *изо*- и *антеизотипов* если и присутствуют, то обычно остаются второстепенными компонентами водорослей, что контрастирует с той ролью, которую они играют у бактерий. Наиболее высокими содержаниями характеризуются пальмитиновая (C_{16}) и стеариновая (C_{18}) кислоты наряду с их ненасыщенными формами, имеющими то же число атомов углерода [Francis M.J.O., 1971]. Полиненасыщенные жирные кислоты гораздо более типичны для водорослей, чем для высших растений.

В липидной фракции водорослей обычно содержится 3–5 % углеводов. Это насыщенные и ненасыщенные углеводороды как с неразветвленной, так и с разветвленной цепью. Морские водоросли синтезируют *n*-алканы от *n*- C_{14} до *n*- C_{32} [Clark R.C.Jr., 1966]. Хотя отношение четных гомологов к нечетным зачастую близко к единице, нередко случается, когда среди алканов преобладают *n*- C_{15} или C_{17} .

Наземные *высшие растения* — один из четырех основных поставщиков органического вещества в осадки. Основная масса высших растений, в особенности кустарники и деревья, сложена главным образом целлюлозой и лигнином (50–70 %). В количественном отношении липиды и белки играют второстепенную роль.

Однако в некоторых частях высших растений: листьях, спорах, коре, мякоти, семенах и плодах — могут скапливаться значительные количества липидов и липидоподобных веществ. Последнее обстоятельство, а также устойчивость указанных растительных тканей к механическому, химическому и биохимическому разрушению в немалой степени способствуют тому, что растительный материал наземного происхождения оказывается в субаквальных, в особенности в морских, осадках. Содержание

жиров в семенах и плодах различных растений меняется в широких пределах (приблизительно от 1 до 50 %). Следовательно, рассчитывать среднее содержание в данном случае бессмысленно. В пыльце обычно находится от 2 до 8 % жиров. В листьях сосредоточены значительные количества липидов и липидоподобных соединений (восков, кутина, суберина и т.д.).

Липиды, образовавшиеся в высших растениях, характеризуются многими специфическими чертами. Среди *n*-алканов от C_{10} до C_{40} отмечается значительное преобладание нечетных углеводородов над четными (в 10 и более раз). Это преобладание особенно заметно в диапазоне *n*- C_{23} -*n*- C_{35} , причем наиболее сильно оно выражено у *n*- C_{27} , *n*- C_{29} и *n*- C_{31} . В качестве крайних членов в ряду *n*-алканов, которые были обнаружены в растениях [Krey J., 1970], установлены *n*-гептан C_7H_{16} – углеводород с наименьшей молекулярной массой и догексаконтан $C_{62}H_{126}$ – углеводород с самой высокой молекулярной массой. Относительно широко, особенно в восках растительного происхождения, распространены алифатические спирты с четным числом (от 24 до 36) атомов углерода. Повсеместно встречаются насыщенные жирные кислоты с неразветвленной цепью и четным числом атомов углерода от C_8 до C_{26} . При этом самую важную роль среди жирных кислот играют пальмитиновая C_{16} и стеариновая C_{18} . Из ненасыщенных неразветвленных жирных кислот часто встречаются молекулы с 14, 16, 18 и 20 атомами углерода. Среди них важнейшими и в этом случае являются кислоты с 18 и в меньшей степени с 16 атомами углерода. Типичными соединениями, которые поставляют высшие наземные растения [Emery K.O., 1960], являются также различные оксикислоты с 12–26 атомами углерода, которые появляются после разрушения кутина и суберина.

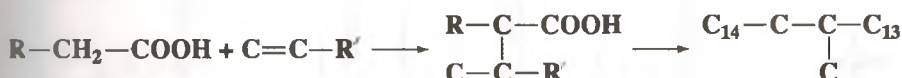
Определение в нефтях высокомолекулярных углеводородов состава C_{40} – C_{120} (*n*-алканы, моно- и диметилалканы, алкилциклогексаны) стало возможным благодаря модификации капиллярных колонок с привитыми фазами и хроматографов, позволяющих работать до температуры 400 °C [Lipsky S. & Duffy M., 1986]. Подробности анализа высококипящих алканов рассмотрены в работах [Del Rio J. et al., 1992; Del Rio J. & Philp R.P., 1992]. Весьма интересен вопрос об определении источников образования углеводородов C_{40} – C_{100} , поскольку схемы кетонизации жирных кислот здесь, очевидно, неприемлемы из-за отсутствия в природных объектах значительного количества кислот выше C_{30} . В этом аспекте заслуживает внимания «олигомеризация» жирных кислот при нагревании их с бентонитом, рассмотренная в работе [Del Rio J. & Philp R.P., 1992]. Схема этих превращений включает стадию образования олефинов путем термического крекинга кислот, с последующим присоединением (по типу свободнорадикального) алканов к α -атому кислот. Характерно, что при нагреве пальмитиновой кислоты (C_{16}) получаем группы углеводородов от C_{29} до C_{32} и C_{44} – C_{48} , что указывает на преимущественную деструкцию связей C–C исходных кислот вблизи карбоксильной группы и на образование достаточно высокомолекулярных

алканов, участвующих затем в алкилировании. Соответственно из кислоты C_{20} получена серия *n*-алканов $C_{27}-C_{40}$, а из кислоты состава $C_{20}-C_{48}-C_{49}$.

Реакция



интересна еще и тем, что заранее можно было ожидать получение этим путем не только *n*-алканов, но и высококипящих разветвленных алканов по близкой схеме, не предполагающей уже участие β -атома углерода при кратной связи:



Действительно, в продуктах реакции были обнаружены разветвленные «димеры» и «тримеры» кислот C_{16} и C_{20} и «димеры» кислоты C_{26} .

1.2. МОНО- И ДИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКАНЫ $C_{10}-C_{16}$

Основная закономерность в порядке элюирования метилзамещенных алканов следующая: в интервалах между предыдущими и последующими *n*-алканами элюируются все моно- и дизамещенные изомеры последующего углеводорода. Причем элюируется группа дизамещенных, а затем группа монозамещенных алканов. Триметил- и тетраметилзамещенные алканы (например, изопреноидные углеводороды) элюируются значительно раньше. Так, например, пристан (*изо*- C_{19} , 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан) и фитан (*изо*- C_{20} , 2,6,10,14-тетраметилгексадекан) элюируются раньше нормальных алканов, имеющих на два атома углерода меньше (перед *n*- C_{17} и *n*- C_{18} соответственно), а ликопан (*изо*- C_{40}) — перед *n*-алканом состава C_{35} .

Относительно простой состав метилзамещенных алканов в нефтях типа A^1 позволил провести качественное и количественное определение моно- и дизамещенных алканов в средних фракциях нефтей. Типичная хроматограмма насыщенных углеводородов средних фракций приведена на рис. 1.1.

Общий порядок количественного содержания метилалканов во всех нефтях одинаков. Так, метилзамещенные алканы симметричного строения (5-метилнонан, 6-метилундекан) присутствуют в значительно меньших концентрациях, чем остальные изомеры.

В распределении метилзамещенных алканов наблюдается общая тенденция — уменьшение концентрации изомеров по мере перемещения метильной группы к центру молекулы (рис. 1.2). Так, среднее соотношение концентраций 2-метилалканы : 3-метилалканы : 4-метилалканы : 5-ме-

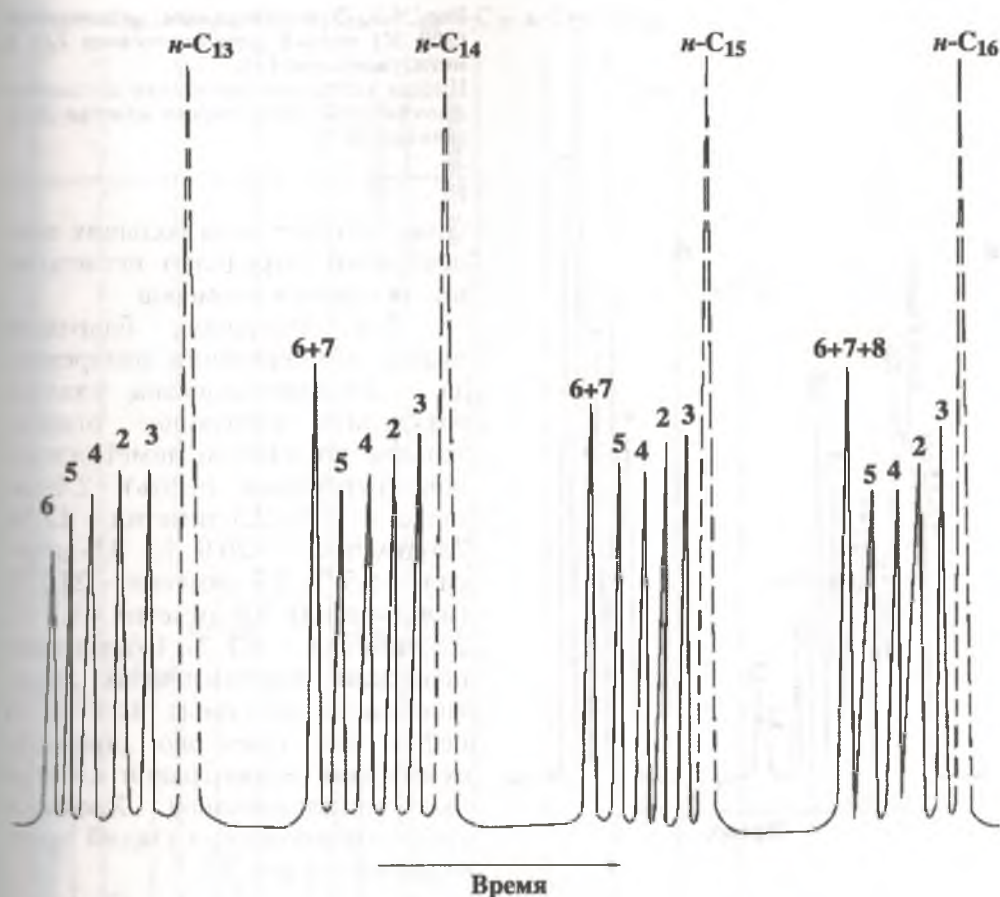


Рис. 1.2. Хроматограммы равновесных (300 К) смесей монометилалканов C_{13} – C_{16} . Цифры указывают положение метильных заместителей. Капиллярная колонка 100 м; адгезон L, линейное программирование температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 2^{\circ}/\text{мин}$

тилалканы : 6-метлалканы равно 1 : 0,75; 0,52 : 0,34; 0,28 (симметричные структуры не рассматриваются). Отношение суммарного содержания монометилзамещенных алканов к содержанию изомера нормального строения в углеводородах различной молекулярной массы, в общем сохраняется, хотя и имеется некоторая тенденция к снижению этой величины. Рассмотренные соотношения монометилалканов имеют определенную аналогию с составом равновесной смеси тех же изомеров (рис. 1.2). Однако причины этого заключены, вероятнее всего, в термодинамическом контроле механизма их образования из алкенов-1.

Значительно труднее определить состав диметилзамещенных алканов C_{11} – C_{13} даже в относительно простых парафинистых нефтях. Основными соединениями здесь являются углеводороды изопреноидного

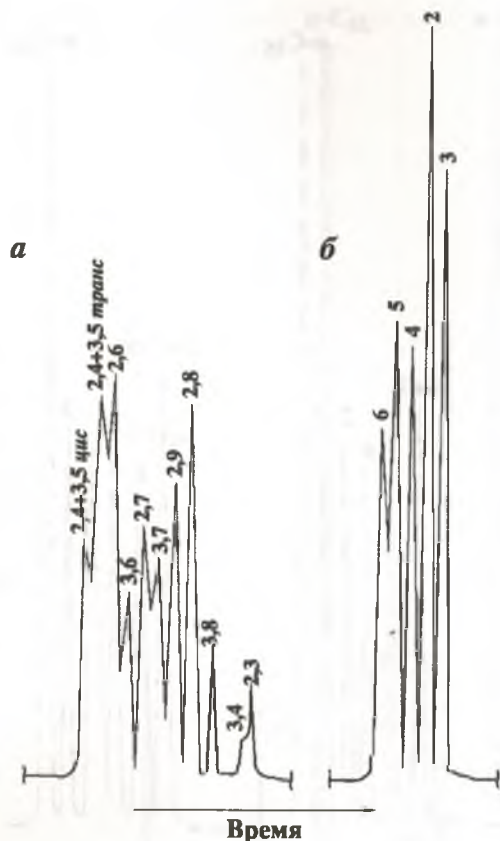


Рис. 1.3. Хроматограммы равновесных (300 К) смесей диметилдеканов (а) и метилундеканов (б).

Цифры указывают положение метильных заместителей. Капиллярная колонка 50 м, сквалан, 90 °С

типа, которые из-за больших концентраций затрудняют исследование остальных изомеров.

Для додеканов, благодаря низкой концентрации изопреноида – 2,6-диметилдекана, удалось определить следующее относительное количество диметилдеканов (сургутская нефть): 2,4-диметил – 12 %; 2,5-диметил – 17 %; 2,6-диметил – 20,6 %; 3,6-диметил – 8,5 %; 3,7-диметил – 24,2 % (изопреноид); 2,9-диметил – 9,2 %; 2,8-диметил – 8,7 %. Общая концентрация перечисленных диметилдеканов составила 0,25 % на нефть, т.е. примерно половину суммарной концентрации изомерных метилундеканов. Хроматограммы равновесных смесей представлены на рис. 1.3.

1.3. ИЗО- И АНТЕИЗОАЛКАНЫ $C_{16}-C_{23}$

Определение всех метилалканов состава C_{16} и выше в нефтях достаточно сложно. Однако имеется группа весьма важных для химии нефти углеводородов этого типа, а именно – 2- и 3-метилалканы. Эти углеводороды обычно отличаются от других однотипных изомеров несколько более высокими концентрациями.

2- и 3-метилалканы играют известную роль в доказательстве генетических связей углеводородов нефти и ряда природных соединений, в частности алифатических *изо*- и *антеизо*кислот. В органической геохимии эти углеводороды получили название *изо*- и *антеизо*алканов в соответствии с названиями близких по строению жирных кислот. Отметим, что карбоксильная группа в этих разветвленных кислотах находится на другом конце алифатической цепи, что и определяет название соответствующих им углеводородов. Например, 8-метилнонановая кислота (*изо*кислота) при декарбоксилировании переходит в 2-метилоктан

■ C_{12} C_{13} C_{14} C_{15} C_{16} C_{17} C_{18} C_{19} C_{20}

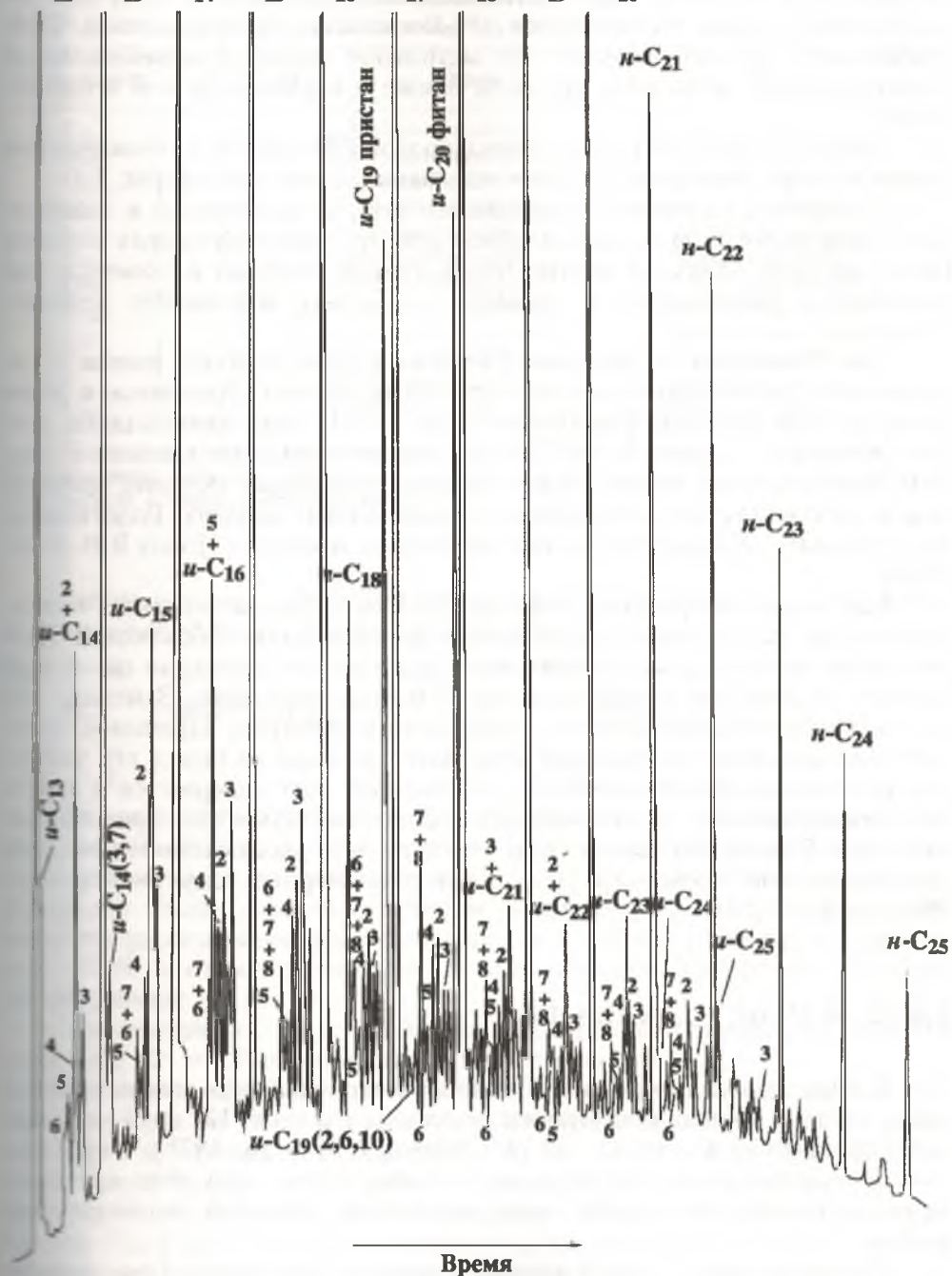


Рис. 1.4. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов фракции 200–430 °С само-
ловской нефти.

Указаны пики нормальных изопреноидных, а также монометилзамещенных алканов;
цифры указывают на положение метильного заместителя; и – изопреноиды. Капилляр-
ная колонка 80 м, апиэзон-Л, линейное программирование температуры 100°→2°/мин

(изоалкан), в то время как 7-метилнонановая (*антеизо*кислота) при декарбоксилировании превращается в 3-метилоктан (*антеизо*алкан). Приставка *анте-* («до») означает, что метильная группа в *антеизо*алканах расположена на один атом углерода ближе к карбоксилу, чем в *изо*кислотах.

Типичная хроматограмма углеводородов 200–430 °С с обозначением пиков, соответствующих 2- и 3-метилалканам, приведена на рис. 1.4.

Отношение суммарного содержания этих углеводородов к содержанию изомерных нормальных алканов для низкомолекулярных алканов более высокое, однако, с ростом числа атомов углерода в молекуле оно постепенно уменьшается и, начиная с C_{12} – C_{13} , изменяется незначительно.

Изо (2-метил-) и *антеизо*- (3-метил-) присутствуют вместе с *н*-алканами в растительных восках, причем они имеют сравнимое с ними число атомов углерода (приблизительно 21–31) при преобладании четных гомологов [Argipio P., 1973]. *Изо*- и *антеизо*жирные кислоты с низким молекулярным весом также известны в липидах морских организмов и их присутствие установлено в современных осадках. Родственные им *изо*алканы обнаружены в древних осадках и нефтях [Johns R.B. et al., 1966].

Еще один интересный углеводород этой серии, а именно 7-метилгептадекан, заслуживает специального рассмотрения. Абсолютная концентрация его в нефтях не очень велика, но все же примерно вдвое превышает количество изомерного ему 2-метилгептадекана. Заметим, что для ближайших гомологов эти соотношения обратные. Причиной относительно высокого содержания 7-метилгептадекана является его типичное реликтовое происхождение – углеводород этот содержится в заметных концентрациях в синезеленых водорослях. Имеются предположения, что 7-метилгептадекан присутствует в неразделяемой методами газожидкостной хроматографии смеси с изомерным ему 8-метилгептадеканом.

1.4. 12- И 13-МЕТИЛАЛКАНЫ

В ряде нефтей Восточной Сибири в докембрийских залежах (венд) была найдена группа монометилзамещенных алканов: 12- и 13-метилалканы состава C_{24} – C_{30} (табл. I.2) [Макушина В.М. и др., 1978].

Эти реликтовые соединения интересны тем, что они представлены в нефтях углеводородами достаточно большой молекулярной массы.

Рассматриваемые углеводороды образуют две серии (два гомологических ряда): 12-метилалканы состава C_{24} – C_{30} и 13-метилалканы состава C_{26} – C_{30} . Интересно, что концентрации углеводородов обеих серий одинаковы. Кроме «истинных» 12- и 13-метилалканов в нефтях найдены также явные продукты их деструкции – углеводороды состава C_{19} – C_{24} .

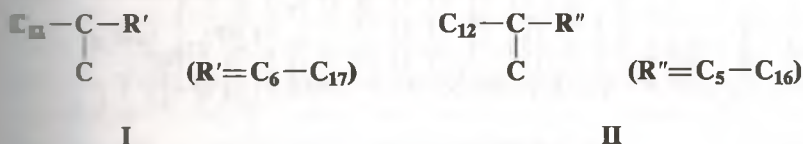
Таблица 1.2

Реликтовые метилзамещенные алканы C₁₉–C₃₀ в нефтях

Углеводород	Номер пика на рис. 1.5	Серия I	Серия II
C ₁₉	1	7-Метилоктадекан	6-Метилоктадекан
C ₂₀	2	8-Метилнонадекан	7-Метилнонадекан
C ₂₁	3	9-Метилэйкозан	8-Метилэйкозан
C ₂₂	4	10-Метилгенэйкозан	9-Метилгенэйкозан
C ₂₃	5	11-Метилдокозан	10-Метилдокозан
C ₂₄	6	12-Метилтрикозан*	11-Метилтрикозан
C ₂₅	7	12-Метилтетракозан	12-Метилтетракозан
C ₂₆	8	12-Метилпентакозан	13-Метилпентакозан*
C ₂₇	9	12-Метилгексакозан	13-Метилгексакозан
C ₂₈	10	12-Метилгептакозан	13-Метилгептакозан
C ₂₉	11	12-Метилоктакозан	13-Метилоктакозан
C ₃₀	12	12-Метилнонакозан	13-Метилнонакозан

*Родоначальники соответствующих гомологических рядов 12- и 13-метилалканов. Углеводороды меньшей молекулярной массы рассматриваются как продукты деструкции высших алканов соответствующих серий.

Таким образом, рассматриваемые серии алканов могут быть представлены следующими общими формулами:



Углеводороды серии I и II элюируются на хроматограммах на обычном месте выхода монометилалканов с метильным заместителем, расположенным в середине молекулы. Состав и строение этих углеводородов были доказаны методом хромато-масс-спектрометрии. Количество рассматриваемых углеводородов в нефтях колеблется в диапазоне 10–90 % от содержания нормальных алканов, элюирующихся в тех же интервалах.

Хроматограмма вендской нефти Ярактинского месторождения, содержащей 12- и 13-метилалканы, приведена на рис. 1.5.

Высокое содержание и особенности концентрационного распределения, а также гомологичность идентифицированных в нефтях метилалканов не оставляют сомнений в их реликтовой природе. Углеводороды, близкие к рассматриваемым, обнаружены, например, в пчелином воске, где найдено незначительное количество монометилалканов состава C₂₆, C₂₈ и C₃₀, причем алканы C₂₈ представлены смесью 9-метил-, 11-метил- и 13-метилгептакозанов [Stransky K. et al., 1966].

Однако высокие концентрации 12- и 13-метилалканов в нефтях заставляют искать других возможных биологических предшественников.

Наилучшим образом генезис этих углеводородов объясняется наличием в исходном нефтематеринском веществе циклопропанкарбоновой

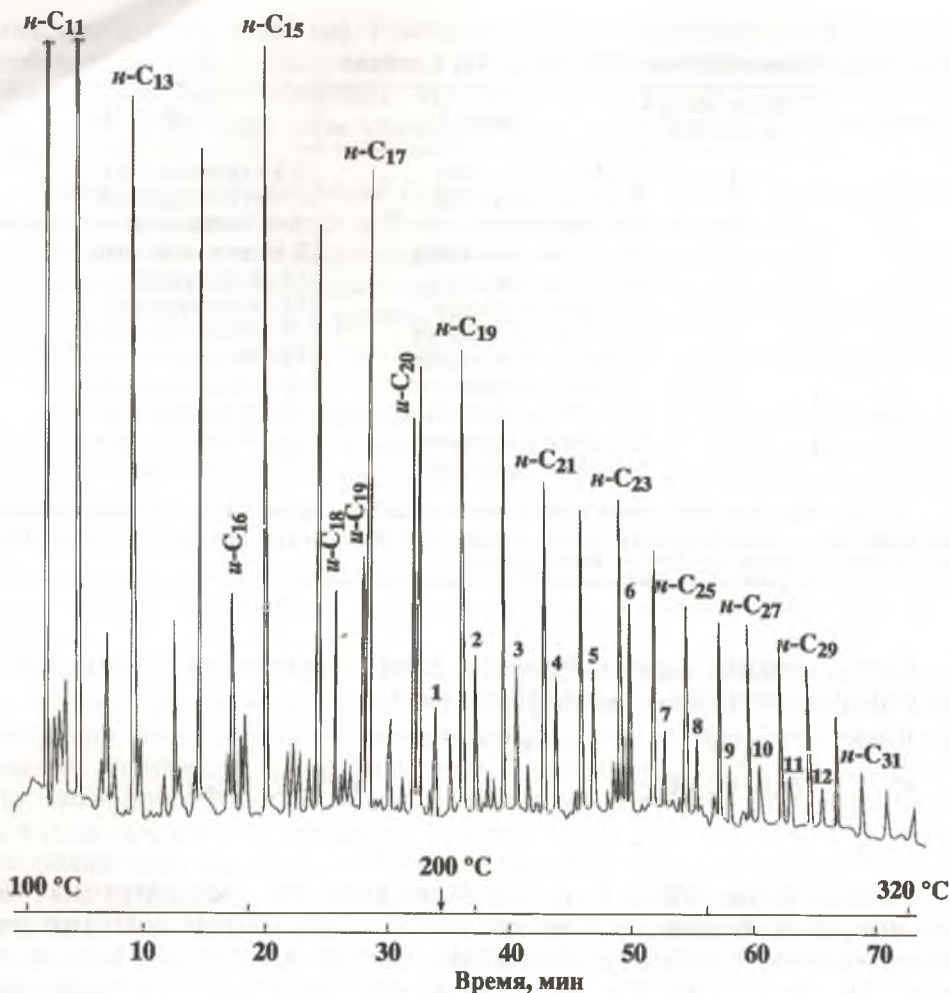
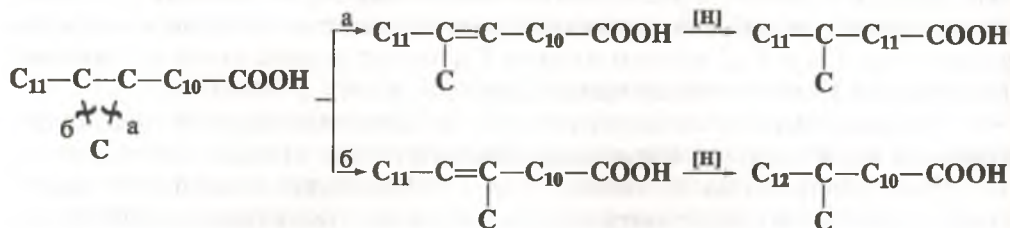


Рис. 1.5. Хроматограмма насыщенных углеводородов нефти месторождения Ярактинское.

Указаны пики нормальных и изопреноидных алканов, а также 12- и 13-метилалканов и продуктов их деструкции (1–12). Обозначения пиков см. в табл. 1.2. Капиллярная колонка 40 м, апиезон; линейное программирование температуры 100 °C→2°/мин

кислоты состава C₂₅, а именно 12,13-метилентетракозановой кислоты. Вероятные первичные превращения этой кислоты в осадках, приводящие к возникновению рассматриваемых алканов, показаны на схеме:



Рассматриваемая схема основана на двух легко протекающих на алюмосиликатах реакциях:

1. Равностатистическая деструкция трехчленного кольца по направлениям *a* и *b*.

2. Насыщение кратных связей за счет перераспределения водорода [Петров Ал.А., 1960].

Экспериментально на примере 12-метилтрикозана-11 было показано, что перемещение радикалов (в процессе образования 12-метилтрикозана) в отличие от алкенов-1 в этом случае не происходит.

Дальнейшее преобразование насыщенных кислот в углеводороды большей или меньшей молекулярной массы протекает по обычным схемам декарбоксилирования, кетонизации и деструкции. Приведенная схема хорошо объясняет равные концентрации гомологов серий I и II в нефтях.

К сожалению, в литературе пока не найдены сведения о присутствии в природе рассматриваемой выше кислоты. В то же время имеются многочисленные сведения о присутствии в липидах современных микроорганизмов аналогичных кислот меньшей молекулярной массы. Так, в липидах различных бактерий обнаружена 11,12-метиленоктадекановая кислота, 9,10-метиленгексадекановая и 9,10-метиленоктадекановая кислоты [Крепс Е.М., 1981]. Последние две кислоты найдены в современных отложениях Англии [Granwell P., 1973].

Кислоты эти являются, по-видимому, метиленированными гомологами четных непредельных жирных кислот, распространенность которых в природе весьма велика. В качестве примера можно привести 11,12-метиленоктадекановую кислоту (лактобацилловую), являющуюся вероятным источником рассмотренных ранее 7- и 8-метилалканов, обнаруженных практически во всех парафинистых нефтях.

Нефти Восточной Сибири являются уникальными по количественному содержанию 12- и 13-метилалканов. На хроматограммах нефтей других месторождений России было отмечено наличие пика, соответствующего этим углеводородам состава C_{24} в концентрациях, не превышающих 3–10 % от концентрации *n*-тетракозана, т.е. фактическая концентрация данных реликтов в других нефтях на порядок ниже, чем в нефтях Восточной Сибири, что затрудняет определение остальных углеводородов данной серии. К этому следует добавить, что нефти Восточной Сибири (юг Сибирской платформы) уникальны, как уже указывалось, и по геологическому возрасту. Так, возраст коллекторов здесь колеблется от венда до низов кембрия. Очевидно, имеется определенная связь между возрастом нефтей и особым составом нефтематеринских веществ и, как следствие, высоким содержанием реликтовых метилалканов. Данные углеводороды могут служить характерным качественным признаком сингенетичности нефтей и битумоидов, а также признаком генетической однородности нефтей данной нефтяной площади.

Не следует, впрочем, полагать, что описанные углеводороды характерны вообще для всех докембрийских отложений. Так, в нефтях до-

кембрия Волго-Урала и в некоторых других нефтях докембрия высокие концентрации рассматриваемых углеводородов не найдены, хотя там в ряде случаев и определены интересные и своеобразные структуры, принадлежащие к углеводородам другого типа строения.

1.5. ИЗОПРЕНАНЫ

Наиболее важным открытием в области химии нефти и органической геохимии явилось обнаружение в нефтях, углях, сланцах и рассеянном органическом веществе большого числа изопреноидных алифатических углеводородов. Оказалось, что вся толща осадочных отложений буквально пропитана соединениями, имеющими изопреноидный тип строения, в то время как раньше было обнаружено наличие большого числа лишь алифатических соединений с неразветвленной цепью. Эти два основных строительных блока — неразветвленная алифатическая цепь и изопреноидная единица — составляют основную массу как биологического исходного вещества, так и углеводородов-каустобиолитов (горючих ископаемых). Трудно подсчитать, какие из этих блоков в большей степени участвовали в образовании нефтяных углеводородов. Одно только ясно, что «ассортимент» изопреноидных соединений неизмеримо выше и число соединений изопреноидного типа строения, обнаруживаемое в нефтях, растет ежегодно. Строение этих соединений весьма сложно и своеобразно.

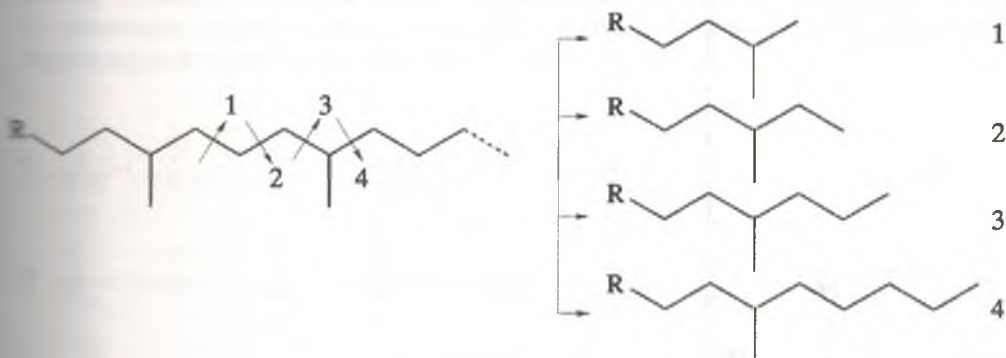
Изопреноид μ -C₁₉ (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) был впервые идентифицирован в жире гигантской акулы в 1917 г. (M. Tsudzimoto); позднее, в 1923 г. он был назван пристаном (J. Тауама).

Первые публикации о присутствии в нефтях изопреноидов пристана и фитана (2,6,10,14-тетраметилпентадекан и 2,6,10,14-тетраметилгексадекан) относятся к началу 60-х годов XX века. В 1961 г., в нефти были обнаружены пристан и фитан — 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (R. Dean, E. Whitehead), а в 1962 г. — изопреноиды μ -C₁₄ — 2,6,10-триметилундекан и μ -C₁₅ — 2,6,10-триметилдодекан [B. Mair, 1964]. Затем изопреноидные углеводороды были обнаружены в многочисленных нефтях и других природных объектах — углях, сланцах. Число публикаций, посвященных определению этих соединений, растет из года в год, и, кажется, нет ни одного места в земной коре, где бы эти соединения не были обнаружены.

Благодаря своему особому строению, характерному для насыщенной цепи полиизопрена, эти соединения получили названия «биологические метки». Действительно, своеобразие их строения и высокая концентрация в различных нефтях убедительно свидетельствуют в пользу их биогенного происхождения.

В нефтях найдены изопренаны от C₁₀ вплоть до C₄₀ — регулярного, нерегулярного и псевдoreгулярного типов строения.

Регулярные изопренаны. Все изопреноидные углеводороды нефти могут быть разбиты на три большие группы: алифатические изопреноиды, алициклические изопреноиды и изопреноиды, имеющие в своем составе ароматические ядра. Общим свойством этих углеводородов, как в природных реликтах, является их гомологичность и, конечно, «неравномерность». Свойство это связано с особенностями их генезиса. Гомологичность изопреноидов имеет одну важную особенность. Поскольку образование углеводородов нефти часто протекает через стадию деградации биополимеров, то из-за разветвленности изопреноидной цепи после трех гомологов обычно (при регулярном строении цепи) возникает «пропуск» очередного (четвертого) гомолога:



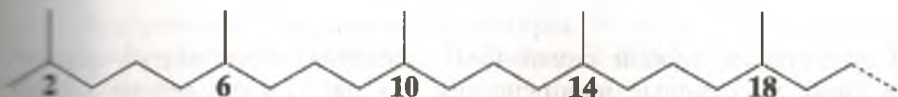
Отмеченная гомологичность заставляет отдать предпочтение терминологии изопреноидные углеводороды и не использовать названия в ряде случаев более привычные – терпеноидные соединения.

Реликтовые углеводороды изопреноидного типа имеют как регулярные, так и нерегулярные углеродные цепи и число атомов углерода от пяти до сорока пяти. Без сомнения, ведущая роль принадлежит регулярным изопреноидам, имеющим характерное для полиизопрена строение углеродной цепи с фрагментами «голова к хвосту», хотя в нефтях найдены и углеводороды, в которых изопреновые единицы связаны по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту».

Среди регулярных изопреноидов можно выделить следующие гомологические серии:

- 2,6-диметилалканы (C_9-C_{13});
- 2,6,10-триметилалканы ($C_{14}-C_{18}$);
- 2,6,10,14-тетраметилалканы ($C_{19}-C_{23}$);
- 2,6,10,14,18-пентаметилалканы ($C_{24}-C_{28}$) и т.д.

По понятным причинам в гомологических рядах отсутствуют углеводороды состава C_{12} , C_{17} , C_{22} , C_{27} и т.д. [Петров Ал.А. и Абрютина Н.Н., 1989].



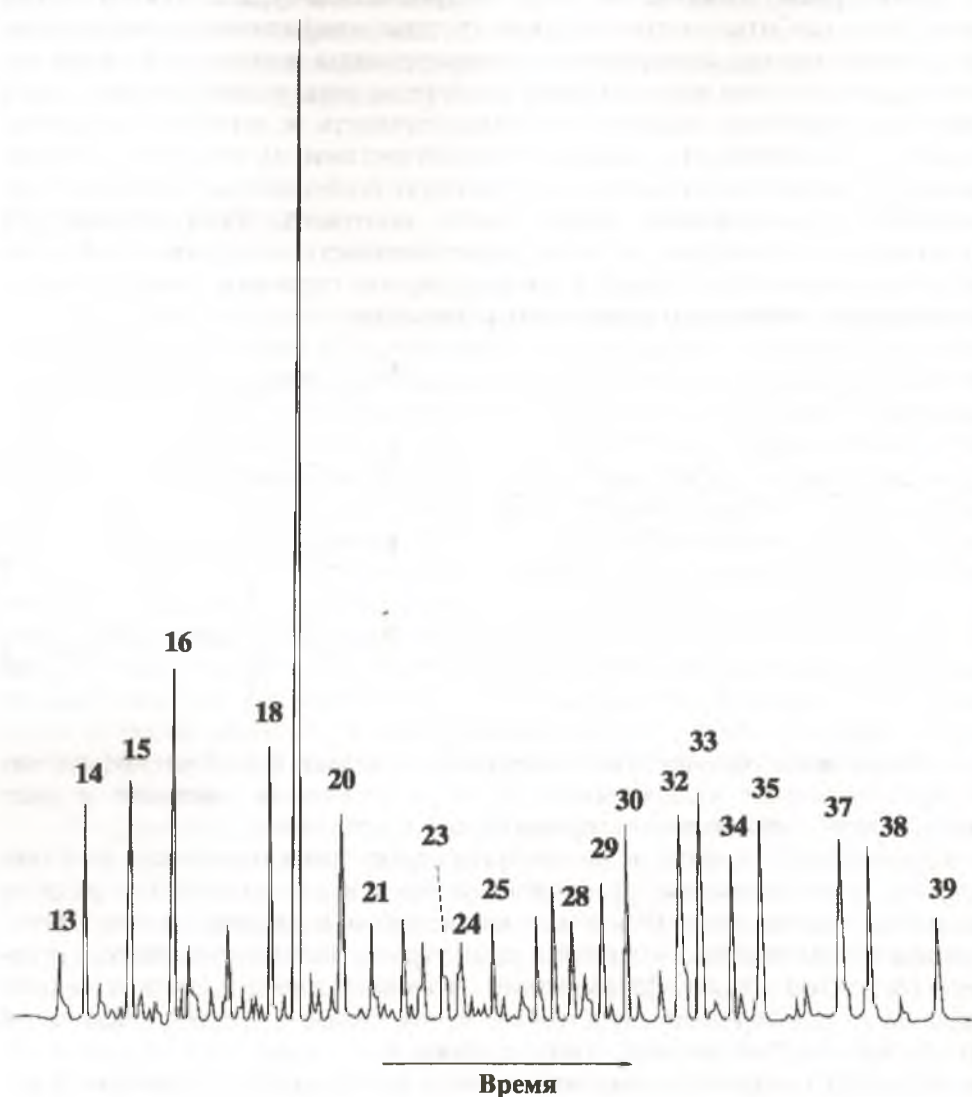


Рис. I.6. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Северо-Толькинского месторождения.

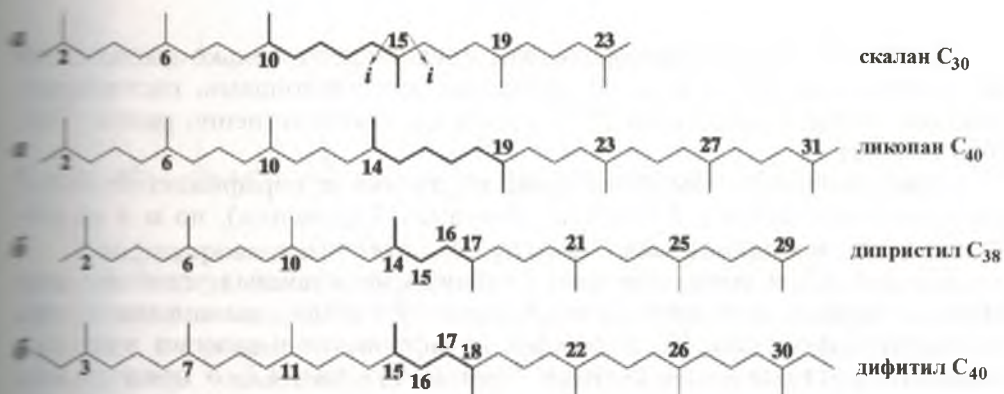
Указано число атомов углерода в молекуле; C_{13} – C_{25} – изопреноидные алканы регулярного строения (2,6,10-триметилалканы, 2,6,10,14-тетраметилалканы и т.д.); C_{28} – C_{39} – нерегулярные изопреноиды (фрагмент «голова к голове»); 2,6,10,14,17,21,25,29-октаметилгентаконтан (C_{39}), -октаметилтриаконтан (C_{38}); 2,6,10,14,17,21,25-гептаметилтриаконтан (C_{37}); нонакозан (C_{35}) и т.д. Капиллярная колонка 80 м, алиезон, линейное программирование температуры 100→320 °C, 4°/мин

При деструкции любой связи C–C основной цепи могут образовываться лишь регулярные изопреноиды. На рис. I.6 приведена хрома-

графиком насыщенных углеводородов нефти Северо-Толькинского месторождения (Западная Сибирь). Хорошо видно обычное для нефтей преобладание регулярных изопреноидов C_{14} – C_{20} и значительно меньшая концентрация таких же структур состава C_{21} – C_{25} . Основным источником регулярных изопреноидов в нефтях являются фитил (C_{20}) и соланосол (C_{45}). Интересна стереохимия изопреноидных алканов.

Другой (минорной) серией регулярных изопреноидных алканов является ряд 3,7-диметил-, 3,7,11-триметил- и 3,7,11,15-тетраметилалканов. Такие структуры можно назвать «квазирегулярными».

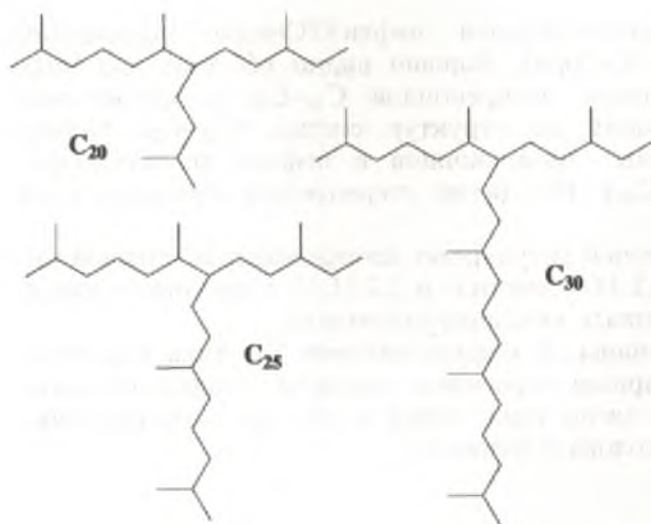
Нерегулярные изопренаны. В нефтях найдено два типа изопреноидных алканов с нерегулярным строением основной углеродной цепи: а) имеющих нерегулярное звено типа «хвост к хвосту» и б) имеющих нерегулярное звено типа «голова к голове»:



Деструкция алифатической цепи нерегулярных изопреноидов может привести к появлению двух серий гомологов: 1) нерегулярных, если при деструкции сохраняется нерегулярное звено, например, 2,6,10,15-тетра-метилалканов из сквалана и 2,6,10,14,17-пентаметилалканов из дипристила; 2) так называемых псевдoreгулярных, в тех случаях, когда разрыв связи затрагивает нерегулярное звено. В частности, при деструкции сквалана по направлениям (i) получают «запрещенные» регулярные 2,6,10-триметилтетрадекан (C_{17}) и 2,6,10-триметилгексадекан (C_{19}).

Гомологическая серия нерегулярных изопреноидных алканов состава C_{28} – C_{39} (имеющих звено «голова к голове») найдена в той же нефти Северо-Толькинского месторождения (см. рис. 1.6). Идентифицированы эти углеводороды и в других нефтях [Воробьева Н.С. и др., 1987].

Изопренаны Т-образной структуры. В нефтях была найдена новая серия изопреноидных алканов, имеющих Т-образное строение [Воробьева Н.С. и др., 1986]:



Интересно, что углеводороды эти представлены только соединениями состава C_{20} , C_{25} и C_{30} , т.е. являются дитерпеноидами, сестертерпеноидами и тритерпеноидами ($I_{100 \rightarrow 320}^{анл}$, $3^\circ/\text{мин}$, соответственно равны 1665, 2040 и 2450).

Эти изопренаны были найдены не только в парафинистой нефти месторождения Южное Бугдайли (Западная Туркмения), но и в нефтяной нефти месторождения Катангли (о. Сахалин).

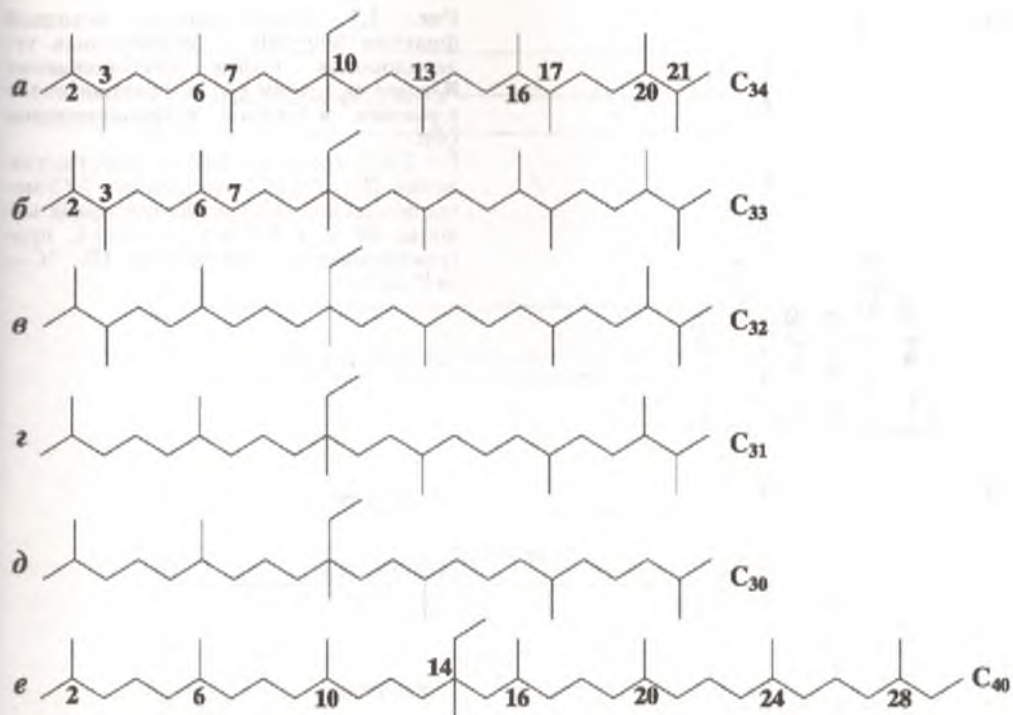
На рис. 1.7, а приведена хроматограмма насыщенных углеводородов фракции нефти месторождения Южное Бугдайли, выкипающей при температуре выше 300°C . Эта нефть парафинистая и залегает в юрских отложениях плиоцена на глубине 3100 м. На рис. 1.7, б представлена хроматограмма концентрата, полученного путем последовательной обработки вышеуказанной смеси цеолитом 5Е и тиомочевинной по известной методике (удалены *n*-алканы и большая часть обычных изопреноидов).

Индекс удерживания 2,6,10,14-тетраметил-7-(3-метилпентил) пентадекана (C_{25}) – 2040. Индексы удерживания Т-образных изопренанов состава C_{20} – 1665, C_{30} – 2450, C_{35} – 2850 и C_{40} – 3250.

Необходимо отметить необычно низкие температуры кипения этих углеводородов. Так например, индекс удерживания регулярного изопреноида C_{23} на аниэзоне равен 2050, т.е. 2,6,10,14-тетраметилнонадекан элюируется позднее, чем 2,6,10,14-тетраметил-7-(3-метилпентил) пентадекан (C_{25}).

Изопренаны с геминальной метилэтильной группировкой. Своеобразна группа нефтяных изопреноидов, имеющих в своем составе геминальную метилэтильную группировку [Moldowan J.M. & Seifert W.K., 1980; Brassell S. et al., 1985; Largen C. et al., 1985; Воробьева Н.С. и др., 1985].

Здесь заслуживают внимания ботриококсан (C_{34}) и его более низкомолекулярные гомологи (C_{33} – C_{30}), а также изоликопан (C_{40}):



Унифицированная хроматограмма изопреноанов. Наилучшим методом определения изопреноидных углеводов является газовая хроматография широкой фракции насыщенных углеводов, проводимая в режиме линейного программирования температуры с применением высокоэффективных капиллярных колонок. Изопреноидные углеводороды нефтей весьма различны по своему молекулярному весу и содержатся поэтому в различных по температурам выкипания фракциях. Самый низкомолекулярный изопреноид (найденный в нефти) – 2,6-диметил-гептан имеет $T_{\text{кип}} = 135^\circ\text{C}$, самый высококипящий – ликопан $i\text{-}C_{40}$ (2,6,10,14,19,23,27,31-октаметил-дотриаконтан) – 496°C . Индексы удерживания этих углеводов приведены в Приложении. Однако для того чтобы лучше ориентироваться в порядке элюирования всех 25 алифатических изопреноидов, обнаруженных в нефтях, на рис. 1.8 представлена унифицированная хроматограмма, показывающая порядок элюирования изопреноидных углеводов относительно реперов – алканов нормального строения. Следует обратить внимание на то, что данная хроматограмма является чисто условной, составленной искусственным путем на основе хроматограмм различных фракций, и не отображает ни относительных концентраций приведенных углеводов, ни точных значений индексов удерживания. Целью унифицированной хроматограммы является лишь быстрая ориентировка в порядке выхода изопреноидных углеводов относительно сетки нормальных алканов.

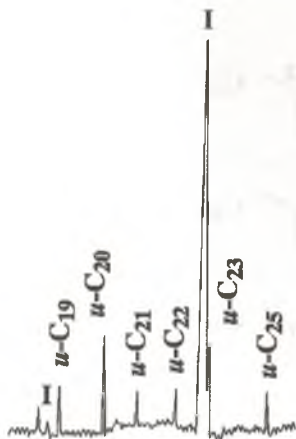
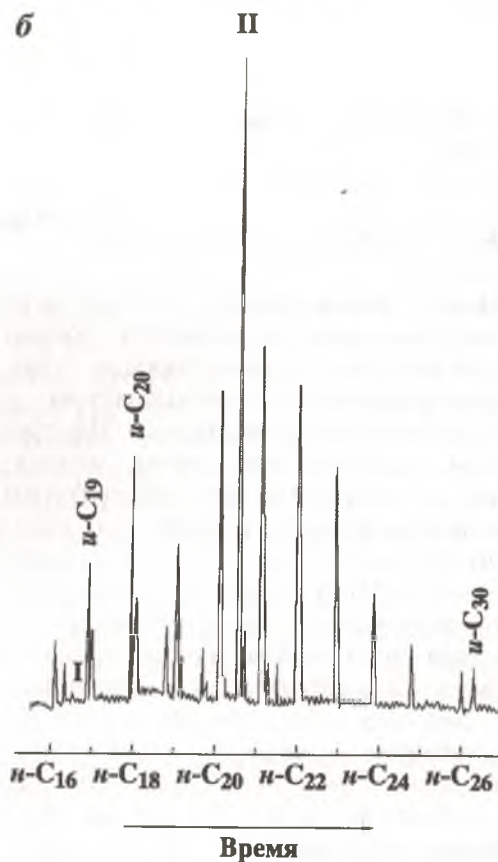
a**б**

Рис. 1.7 Хроматограммы исходной фракции 300–400 °С насыщенных углеводородов нефти месторождения Южное Бугдайли (а) и фракции после удаления *n*-алканов и изопреноидов (б):

I – 2,6,10-триметил-7-(3-метилбутил)додекан; II – 2,6,10,14-тетраметил-7-(3-метилпентил)пентадекан. Капиллярная колонка 80 м × 0,3 мм, апиезон-Л, программирование температуры 150 °С → 4°/мин

Группа изопреноидных реликтов в нефтях представлена значительно большим числом различных соединений, чем группа неизопреноидных реликтов.

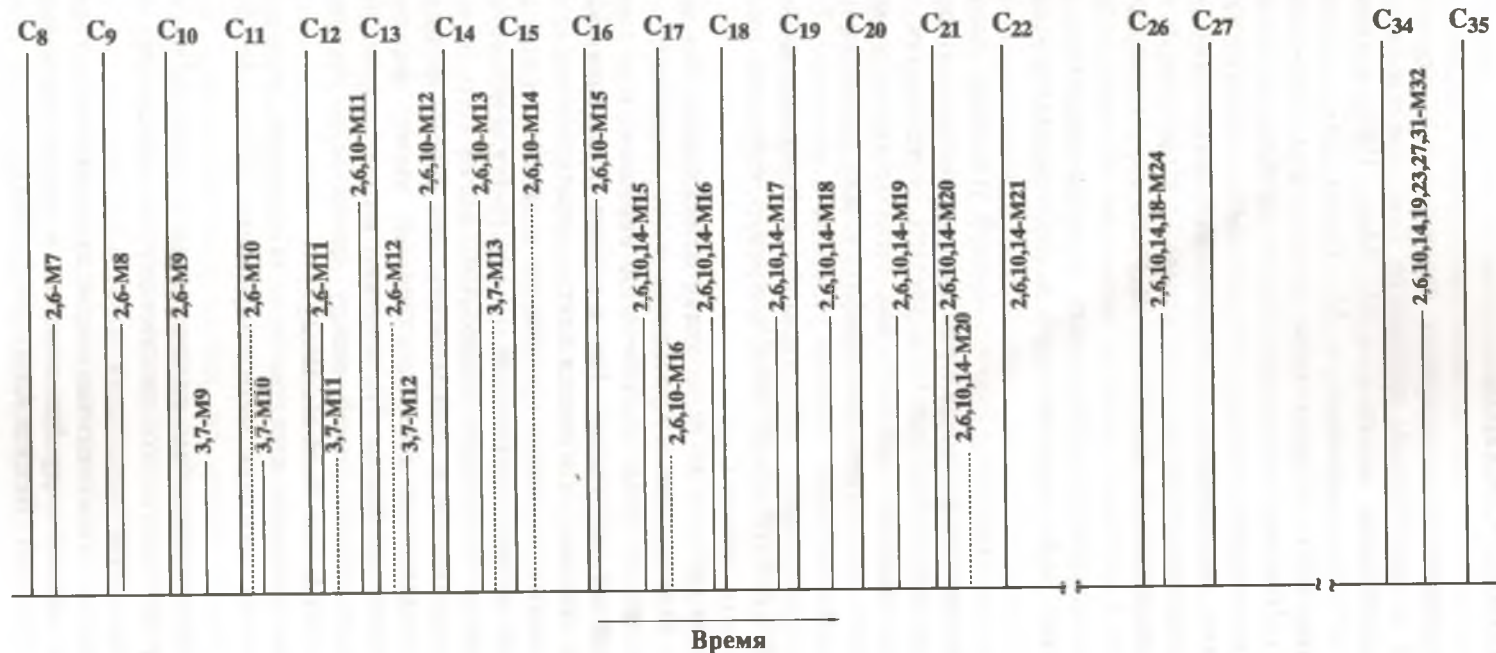


Рис. 1.8. Унифицированная хроматограмма изопреноидов. Приведены пики нормальных алканов и углеводов изопреноидного строения. Углеводы, находящиеся в небольших концентрациях и следовательно определяемые менее надежно, отмечены пунктиром

1.6. СТЕРЕОХИМИЯ АЛКАНОВ

Вопросы стереохимии насыщенных углеводородов уже освещались в отечественной и зарубежной литературе (см., например: Э. Илиел и др. «Конформационный анализ». — М.: Мир, 1969; в монографиях Ал.А. Петрова: «Химия нафтенов». — М.: Наука, 1971; «Химия алканов». — М.: Наука, 1974, «Стереохимия насыщенных углеводородов». — М.: Наука, 1981). Поэтому целью настоящего пособия не является подробное описание стереохимии и относительной термодинамической устойчивости всех насыщенных углеводородов различного строения. Мы здесь ограничимся рассмотрением вопросов стереохимии и относительной термодинамической устойчивости лишь тех углеводородов, которые содержатся в нефтях и которые возможно успешно использовать при корреляции в системах нефть–нефть и нефть–рассеянное органическое вещество для нефтегазопроисковой и нефтегазопромысловой геохимии.

Несмотря на то, что в нефтегазопроисковой геохимии пока не применяются закономерности распределения диастереомеров алифатических углеводородов, мы сочли необходимым уделить определенное внимание такому малоисследованному вопросу, как относительная термодинамическая устойчивость диастереомеров алифатических углеводородов с несколькими асимметрическими атомами углерода в молекуле. Тем более, что наличие диастереомеров обуславливается появлением хирального центра в боковой алифатической цепи, например, стеранов, гомогпанов C_{31} – C_{35} (в отличие от гопана C_{30}).

Диастереомеры алканов изучены значительно слабее, чем их циклические аналоги. Между тем, стереохимия этих соединений начинает привлекать в последнее время значительное внимание в исследованиях различных природных соединений. Так, в работе Эглинтон [MacLean J. et al., 1968] было показано, что живая клетка, ответственная за фотосинтез фитановой кислоты растений, производит только один определенный пространственный изомер фитановой (3,7,11,15-тетраметилпентадеканкарбоновой) кислоты из четырех возможных. Более того, за несколько миллиардов лет, протекших с того момента, как возник фотосинтез, не изменились ни создаваемый пространственный изомер фитановой кислоты, ни его оптическая форма. Не меньший интерес имеют работы по определению генетических связей между фитолом и изопреноидами [Maxwell J. et al., 1972; Cox R. et al., 1972].

Впервые диастереомеры алканов были обнаружены при получении 2,3,4-триметилгексана методом метилирования [Симмонс М. и др., 1964].

Затем этот углеводород был синтезирован и относительная термодинамическая устойчивость его диастереомеров определена в работе [Гордадзе Г.Н. и др., 1968].

Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость диастереомерных алканов подробно описаны в уже упоминавшихся монографиях Ал.А. Петрова [Петров Ал.А., 1974; 1981].

К важным задачам по исследованию стереохимии пространственных изомеров алканов необходимо отнести синтез этих соединений, в том числе и стереоспецифический, и определение связи между конфигурацией (пространственным строением) диастереомеров, их физико-химическими свойствами и, в частности, таким важнейшим свойством, как относительная термодинамическая устойчивость.

Для циклических углеводов наиболее важным показателем для суждения о строении пространственных изомеров является их относительная термодинамическая устойчивость, так как именно термодинамические свойства молекул наиболее однозначно связаны с их пространственным строением [Петров Ал.А., 1971]. Аналогичная зависимость должна, конечно, существовать и для диастереомеров в углеводородах с открытой цепью.

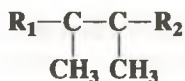
Впервые диастереомеры алканов были обнаружены при получении 2,3,4-триметилгексана методом метиленирования [Симмонс М. и др., 1964]. Относительная термодинамическая устойчивость их была определена затем в работе [Гордадзе Г.Н. и др., 1968б]. Однако конфигурация (пространственное строение) этих диастереомеров была определена позднее [Pecque M. et al., 1969]. В работе [Feibush B. and Spialter L., 1971] описаны синтез и определение конфигурации некоторых диастереомеров углеводов следующей структуры:



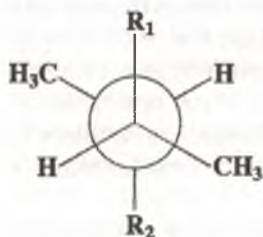
Однако прежде чем рассуждать об относительной термодинамической устойчивости диастереомеров алканов, необходимо остановиться на номенклатуре этих соединений.

Номенклатура. Напомним, что существование диастереомеров возможно только тогда, когда в молекуле алкана имеется не менее двух хиральных центров [Илиел Э., 1965]. Конфигурация диастереомеров алканов зависит от конфигурации хиральных центров молекулы. Необходимо подчеркнуть, что конфигурация диастереомеров является строго фиксированной и может измениться лишь под воздействием специальных катализаторов, точно так же, как меняется конфигурация диастереомеров (пространственных изомеров) в цикланах. Изменение конфигурации (но не конформации) диастереомеров обязательно сопряжено с разрывом связей С-Н. Конформационные же превращения протекают без разрыва каких-либо связей, т.е. протекают за счет свободного вращения.

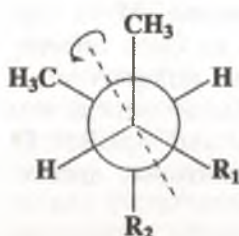
Диастереомерные алканы еще не имеют единой установившейся номенклатуры. Для симметрично-дизамещенных структур (при любых положениях хиральных центров) пригодны наименования: *мезо*-форма, *dl*-пара. Для соединений с двумя вицинальными хиральными центрами в принципе применимы традиционные названия, заимствованные из химии сахаров, т.е. *эритро*- и *трео*-конфигурации. Так, диастереомеры вицинально-замещенных диметилалканов типа



можно представить следующим образом (изображены наиболее устойчивые конформации этих соединений и отмечены некоторые их стереохимические особенности):



эритро-Диастереомер. *мезо*-форма при $\text{R}_1 = \text{R}_2$: соединение (в данной конформации) имеет центр симметрии



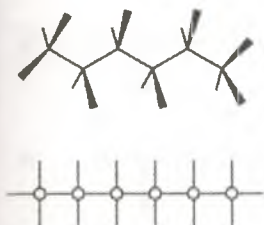
трео-Диастереомер. *dl*-пара. При $\text{R}_1 = \text{R}_2$ конформация имеет ось симметрии 2-го порядка (изображена пунктиром)

(Пример 3,4-диметилгексана является хорошей иллюстрацией того, что термин «хиральный» лучше, чем термин «асимметрический», отражает стереохимические особенности молекул. Действительно, *dl*-форма 3,4-диметилгексана имеет элемент симметрии — ось симметрии 2-го порядка, однако в целом она диссимметрична, т.е. хиральна, и может быть разделена на оптические изомеры (энантиомеры).)

Для отличия *эритро*- от *трео*-соединений полезно помнить, что в *эритро*-соединениях, вращая (конформируя) связи у одного из асимметрических атомов углерода, можно добиться такого положения, когда однотипные группы (например, CH_3-CH_3 , $\text{H}-\text{H}$) совпадут [Веккер Г., 1965]. При этом, конечно, относительная конфигурация заместителей у асимметрических атомов углерода не меняется.

Приведенные примеры номенклатуры диастереомеров имеют ограниченный характер. Для соединений, имеющих хиральные центры, удаленные друг от друга, номенклатура *эритро-трео* обычно уже не используется. Кроме того, применение этой номенклатуры для углеводородов с тремя и более хиральными центрами также вызывает значительные затруднения. Поэтому для обозначения конфигурации диастереомеров мы будем привлекать более привычные обозначения *цис-транс*, указывающие на относительное пространственное расположение заместителей, т.е. будем использовать номенклатуру, которая обычно применяется для определения относительной пространственной ориентации заместителей в углеводородах алициклического ряда (принципы такой номенклатуры были изложены нами подробно в монографии

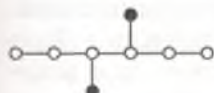
[Петров Ал.А., 1971]). Применение одних и тех же названий важно еще и потому, что по существу нет особой разницы между пространственными изомерами в насыщенных углеводородах алифатического и алициклического рядов. Отличие заключается лишь в высокой конформационной подвижности углеводородов с открытой цепью. Поэтому для того чтобы номенклатуру *цис-транс* можно было применить и для соединений алифатического ряда, необходимо прежде всего определить ту конформацию молекулы, в которой будет проводиться рассмотрение пространственного расположения заместителей. Мы предлагаем использовать такую конформацию (условно ее можно назвать «стандартной»), в которой возникает максимально длинная трансoidная углеродная цепь. При этом она и ее проекция будут выглядеть следующим образом:



В такой конформации через вершины тетраэдров (образующих цепь) можно провести плоскость, перпендикулярную данной странице. При этом заместители (в зависимости от конфигурации хиральных центров) могут располагаться или по одну, или по разные стороны плоскости. В первом случае (пока рассматриваются лишь углеводороды с двумя хиральными центрами) диастереомер будет иметь *цис*-конфигурацию, во втором – *транс*-конфигурацию. Например:



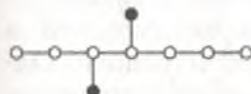
3,4-диметилгексан-*цис* (*dl*)



3,4-диметилгексан-*транс* (*мезо*)



3,4-диметилгептан-*цис* (*трео*)



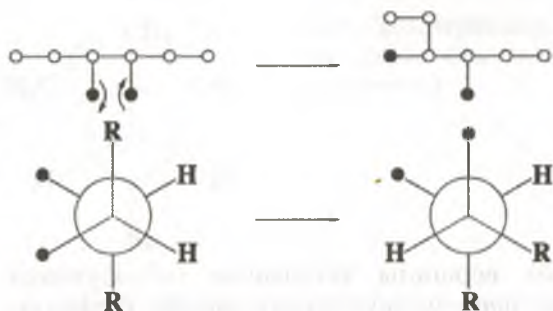
3,4-диметилгептан-*транс* (*эритро*)

Следует обратить внимание на следующие обстоятельства:

1. *Мезо*-Форма 3,4-диметилгексана (так же как и других симметричных соединений с вицинальными хиральными центрами) отличается от приводимой в большинстве учебников пространственной формулы *мезо*-винной кислоты. Дело в том, что, по традиции, обычно принято

изображать винную кислоту в проекции Фишера, где карбоксильные группы имеют стерически невыгодную заслоненную конформацию. Более выгодной является конформация, аналогичная изображенной выше для *мезо*-3,4-диметилгексана, причем ахиральность молекулы определяется наличием в ней центра, а не плоскости симметрии.

2. Приводимые здесь и далее плоские формулы пространственных изомеров в «стандартных» конформациях не обязательно должны совпадать с наиболее устойчивыми конформациями тех же углеводородов. Так, совершенно ясно, что *цис*-изомер 3,4-диметилгексана (или других вицинально-замещенных углеводородов) более устойчив в конформации, в которой исчезает скошенное взаимодействие между замещающими радикалами:

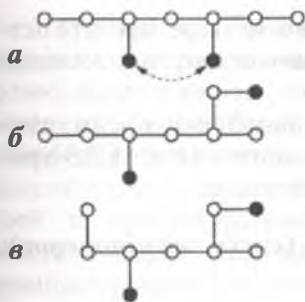


Уже указывалось, что при любых конформационных изменениях молекулы конфигурация ее хиральных центров (но не пространственное расположение заместителей) остается неизменной.

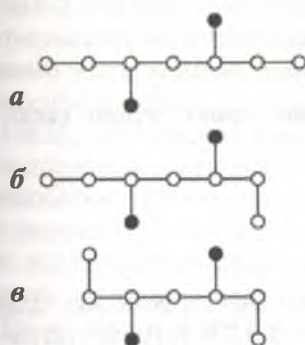
Таким образом, следует еще раз подчеркнуть, что номенклатура *цис-транс* пригодна для алифатических соединений лишь в том случае, если четко определена конформация рассматриваемых молекул. (См. также [Морозова О.Е. и др., 1974а; 1974б].)

В принципе, для обозначения относительной конфигурации заместителей можно использовать известную систему Кана – Ингольда – Прелога, хотя номенклатура эта была разработана в основном для классификации оптически чистых изомеров [Cahn R.S. et al., 1966]. Так, согласно этой номенклатуре, *транс*-3,4-диметилгексан имеет 3R,4S-конфигурацию хиральных центров, в то время как *цис*-3,4-диметилгексан состоит из энантиомеров с 3S,4S- и 3R,4R-конфигурацией. В то же время *транс*-3,4-диметилгептан состоит из энантиомеров с RS- и SR-конфигурацией, а *цис*-диастереомеры – из энантиомеров с RR- и SS-конфигурацией. Однако, когда нет необходимости идентифицировать отдельные оптические изомеры, предлагаемая Ал.А. Петровым номенклатура проще и нагляднее (для сопоставления мы иногда будем пользоваться помимо *цис-транс*- также и RS-номенклатурой). Ниже приведены некоторые другие примеры.

3,5-Диметилгептан:

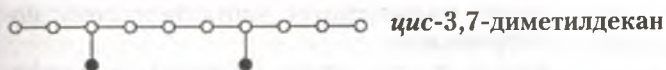


цис-Изомер, мезо-форма. В конформации (а) имеется плоскость симметрии. Соответствует участку цепи изотактического полипропилена. Конформация неустойчива и легко переходит в более устойчивые конформации (б) и (в)

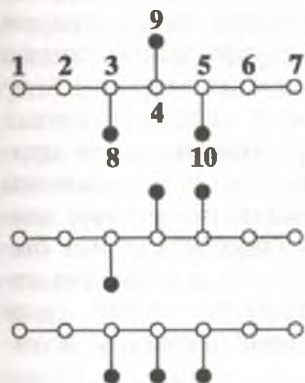


транс-Изомер является *dl*-парой. Конформации (а) и (в) имеют ось симметрии 2-го порядка. Конформация (а) устойчива, соответствует участку цепи синдиотактического полипропилена. Конформации (б) и (в) также устойчивы

Предлагаемая номенклатура пригодна и для соединений с удаленными друг от друга хиральными центрами, например:



и для соединений, имеющих в молекуле более двух хиральных центров. Так, например, 3,4,5-триметилгептан имеет три пространственных изомера: *транс, транс, транс*; *цис* и *цис, цис*. Здесь и далее отсчет пространственного расположения заместителей производится попарно в порядке их расположения в основной цепи. Углеродный атом С-4 в данном триметилгептане является псевдоасимметрическим, т.е. ахиральным, хотя в целом молекула хиральна (за счет асимметрических атомов С-3 и С-5).



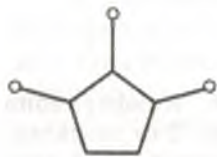
транс, транс-изомер (мезо-форма)

транс, цис-изомер (смесь двух энантиомеров)

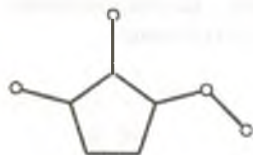
цис, цис-изомер (мезо-форма)

В то же время 3,4,5-триметилпентан имеет уже четыре пространственных изомера: *транс, транс*; *транс, цис*; *цис, транс* и *цис, цис*, каждый из которых представлен двумя энантиомерами.

Приведенные примеры имеют некоторую аналогию среди геометрических изомеров алициклического ряда, в частности с 1,2,3-триметилциклопентаном и 1,2-диметил-3-этилциклопентаном:

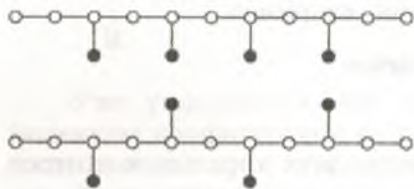


цис, цис (мезо); *транс, цис* (смесь энантиомеров);
транс, транс (мезо)



цис, цис; *цис, транс*; *транс, цис*; *транс, транс* (всюду смесь энантиомеров)

В заключение приведем пример обозначения диастереомеров для углеводорода с четырьмя хиральными центрами – 3,5,7,9-тетраметилундекана:



цис, цис, цис (мезо-форма), по конфигурации соответствует изотактическому полипропилену

транс, транс, транс (dl-пара), по конфигурации соответствует синдиотактическому полипропилену

Общее число пространственных изомеров в этом углеводороде равно шести.

Может показаться странным и несколько искусственным использование *цис-транс*-номенклатуры для характеристики пространственного строения диастереомерных алканов. Известно, что пространственное строение различных соединений с асимметрическими атомами углерода определено тогда, когда имеются сведения об абсолютной конфигурации всех хиральных центров. Однако при изучении пространственного строения диастереомеров обычно не требуется полное знание этой конфигурации. Как показал многолетний опыт изучения диастереомерных циклоалканов, исследователя чаще всего интересует относительное пространственное расположение определенных (связанных с хиральными центрами) замещающих атомов (или групп). Именно поэтому такое широкое развитие получила *цис-транс*-номенклатура, способствующая быстрому и простому решению этой задачи. Следует иметь в виду, что относительная пространственная ориентация замещающих групп (или атомов) уже сама по себе связана с определенной конфигурацией асимметрических атомов углерода.

Однако в общем виде связь между конфигурацией хиральных центров и пространственной ориентацией заместителей зависит также и от конформационного состояния рассматриваемых молекул. В малых и средних циклах благодаря сравнительной жесткости С—С-связей колец конформационные факторы особой роли не играют. В этих случаях существует четкая связь между пространственной ориентацией заместителей и конфигурацией хиральных центров. Например: энантиомеры, составляющие *цис*-диастереомер 1-метил-2-этилциклопентана, имеют конфигурацию хиральных центров *dl* и *ld*, а энантиомеры *транс*-1-метил-2-этилциклопентана имеют *dd*- и *ll*-конфигурации. Благодаря конформационной жесткости молекулы термины *цис* и *транс* имеют здесь явно выраженный конфигурационный характер. Однако уже в восьми-членном цикле подвижность С—С-связей в кольце такова [Илиел Э., 1965], что вицинальные заместители могут быть повернуты (в конформационном смысле) так, что *цис*-изомер превратится в *транс*-изомер, и наоборот. Понятно, что при этом конфигурация хиральных центров не изменится. В то же время, чтобы однозначно связать эту конфигурацию с пространственной ориентацией заместителей, необходимо уже уточнить конформацию восьми-членного кольца рассматриваемой молекулы. То же самое имеет место и в алканах, где основная углеродная цепь обладает еще большей подвижностью. Поэтому чтобы в данном случае связать пространственную ориентацию заместителей с конфигурацией хиральных центров диастереомеров, также необходимо однозначное определение того конформационного состояния молекулы, в котором эта ориентация будет рассматриваться. Иначе говоря, молекуле алканов необходимо придать хотя бы мысленно конформационную жесткость.

Такой «единой» конформацией и является рассмотренная выше стандартная конформация, т.е. трансoidная конформация, обеспечивающая наибольшую длину основной углеродной цепи. Если при этом допустить, что конформация является жесткой, то конформационные (для алканов) понятия, как *цис*- или *транс*-ориентация заместителей, станут понятиями конфигурационными, т.е. понятиями, однозначно определяющими относительную конфигурацию хиральных центров соответствующих диастереомеров.

Иначе говоря, все, что связывает конфигурацию хиральных центров и пространственную ориентацию заместителей в цикланах, будет справедливо и для алканов. При этом условии диастереомерные алканы могут быть отнесены к категории геометрических изомеров. Следствием условной конформационной жесткости алканов является возможность характеристики пространственного строения диастереомеров путем использования более удобной и более наглядной *цис-транс*-номенклатуры, непосредственно отражающей особенности пространственного строения того или иного диастереомера. Особенно большое значение это обстоятельство имеет для углеводородов с тремя и более хиральными центрами.

При желании, можно решать и обратную задачу, т.е. на основании пространственной ориентации заместителей в диастереомерах (в стан-

дартной конформации) определять конфигурации хиральных центров составляющих их энантиомеров. Так, *цис*-диастереомеры вицинально-дизамещенных алканов (α -дизамещенных) имеют энантиомеры с *dd*- и *ll*-конфигурацией хиральных центров, в то время как соответствующие *транс*-изомеры состоят из *dl*- и *ld*-энантиомеров. *цис*-Диастереомеры β -дизамещенных алканов имеют энантиомеры с *dl*- и *ld*-конфигурацией, а энантиомеры *транс*-изомеров – *dd*- и *ll*-конфигурацию и т.д.

Следует предостеречь читателя от прямого переноса закономерностей пространственной ориентации заместителей в циклоалканах на те же закономерности в алканах. Дело в том, что стандартная конформация алканов в принципе отлична от конформации средних колец, напоминающей скорее заслоненные, чем трансoidные (стандартные) конформации алканов. Поэтому раскрытие цикла углеводородов (разрыв С–С-связи вдали от хиральных центров), имеющих вицинальные заместители в *цис*-положении, приведет к образованию *транс*-диастереомерных алканов (в стандартной конформации) и наоборот. В то же время аналогичное раскрытие цикла в углеводородах, имеющих заместители, разделенные одной –CH₂-группой, приведет к сохранению их пространственного расположения. Само собой разумеется, что конфигурации хиральных центров во всех случаях остаются неизменными (если, конечно, при этом не затрагиваются связи, непосредственно примыкающие к асимметрическим атомам углерода).

Разделение диастереомеров методом ГЖХ. Под руководством Ал.А. Петрова был проведен синтез алканов несколькими хиральными центрами в молекуле. Успешное решение проблем стереохимии этих соединений зависит прежде всего от возможности разделения смесей пространственных изомеров методами ГЖХ. Без этого условия никакие исследования пространственных изомеров алканов, конечно, невозможны. Основная часть синтезов пришлось на долю более простых соединений, имеющих в молекуле по два хиральных центра [Морозова О.Е. и др., 1974а; 1974б].

Весьма подробно была исследована группа диметилзамещенных алканов, различающихся относительным расположением боковых метальных радикалов. Все синтезированные углеводороды можно разбить на три группы, отличающиеся характеристиками элюирования.

Первая группа. Углеводороды, в которых не наблюдается никакого разделения пространственных изомеров.

Вторая группа. Углеводороды, в которых наблюдается лишь слабое разделение пространственных изомеров.

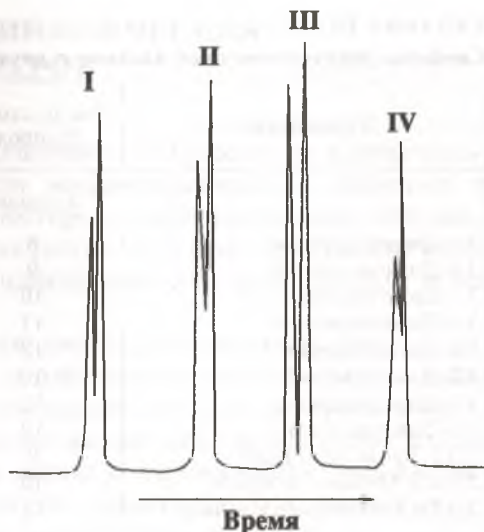
Третья группа. Углеводороды с хорошим разделением пространственных изомеров.

Типичные хроматограммы смесей диастереомеров приведены на рис. 1.9.

Принадлежность углеводородов к указанным выше группам связана главным образом с взаимным расположением замещающих радикалов и отчасти с общим числом атомов углерода в молекуле. Так, хорошее разделение диастереомеров наблюдалось лишь в случае алканов, имеющих

Рис. 1.9. Примеры ГЖХ-деления диастереомерных алканов состава C_{12} с двумя хиральными центрами:

I - 4,6-диметилдекан; II - 4,7-диметилдекан; III - 4,5-диметилдекан; IV - 3,4-диметилдекан. Капиллярная колонка 50 м; сквалан, 90 °C



вицинальное расположение заместителей (α -дизамещенные углеводороды), или в случае алканов, в которых замещающие радикалы находятся в положениях 3,5; 4,6 (β -дизамещенные углеводороды). В γ -дизамещенных алканах (например, в 3,6- и 4,7-диметилалканах) наблюдалось лишь слабое разделение конфигурационных изомеров.

В углеводородах, замещающие радикалы которых находятся между тремя или более $-CH_2$ -группами (3,7- и 3,8-диметилалканы), разделения диастереомеров не наблюдалось. Надо, впрочем, отметить, что близкое расположение хиральных центров в молекуле является необходимым, но не всегда достаточным условием хорошего разделения диастереомеров. Так, например, не наблюдалось разделения диастереомеров в алканах состава C_8 – C_9 .

В то же время наличие изопропильных заместителей по соседству с хиральными центрами (2,3,4-триметилгексан) и придающих молекулам конформационную жесткость третбутильных групп (2,2,3,4,5,5-гексаметилгексан и 2,2,3,5,6,6-гексаметилгептан) несомненно улучшает деление и, кроме того, изменяет порядок элюирования диастереомеров.

В табл. 1.3 приведены результаты разделения методом ГЖХ (использовалась капиллярная колонка со скваланом) диастереомеров некоторых диметилалканов. В таблице приведена также рассчитанная методами ГЖХ (на основании относительных времен удерживания) разница в температурах кипения диастереомеров. Углеводороды были получены по реакциям Гриньяра и Вюрца.

Определение конфигурации диастереомеров. Пространственная конфигурация некоторых диастереомеров была определена методом стереоспецифического синтеза, обеспечившего получение или одного стереоизомера строго определенной конфигурации, или смеси стереоизомеров с заранее известной концентрацией каждого из них [Петров Ал.А., 1974].

Было найдено, что в случае α -диметилзамещенных углеводородов (4,5- и 5,6-диметилдеканы) первыми элюируются *транс*-изомеры, а в случае β -диметилзамещенных (4,6-диметилдекан) первым элюируется *цис*-изомер. Определение относительной термодинамической устойчиво-

Таблица 1.3

Свойства диастереомерных алканов с двумя хиральными центрами

Углеводород	Число атомов углерода	Характеристика разделения диастереомеров	Разница в температурах кипения Δt , °C
α-дизамещенные			
3,4-Диметилгексан*	8	Не делятся	—
3,4-Диметилгептан	9	То же	—
3,4-Диметилоктан	10	»	0,2
3,4-Диметилнонан	11	Деление плохое	0,3
3,4-Диметилдекан	12	То же	0,3
4,5-Диметилоктан*	10	»	0,8
4,5-Диметилдекан	12	»	1,3
5,6-Диметилдекан*	12	Деление хорошее	1,3
2,3,4-Триметилгексан	9	То же	1,0
2,3,4,5-Тетраметилгексан*	10	»	2,5
2,2,3,4,5,5-Гексаметилгексан*	12	»	3,5
β-дизамещенные			
3,5-Диметилгептан*	9	Не делятся	—
3,5-Диметилоктан	10	Деление плохое	0,2
3,5-Диметилнонан	11	Деление хорошее	0,6
3,5-Диметилдекан	12	То же	0,6
4,6-Диметилнонан*	11	»	0,9
4,6-Диметилдекан	12	»	0,9
2,3,5,6-Тетраметилгептан*	11	»	1,0
2,2,3,5,6,6-Гексаметилгептан*	13	»	2,5
γ-дизамещенные			
3,6-Диметилоктан*	10	Не делятся	—
3,6-Диметилнонан	11	Деление плохое	0,2
3,6-Диметилдекан	12	То же	0,2
4,7-Диметилдекан*	12	»	0,3
Прочие			
3,7-Диметилнонан*	11	Не делятся	—
3,7-Диметилдекан	12	То же	—
3,8-Диметилдекан*	12	»	—

Примечание. Звездочкой отмечены структуры, в которых один из пространственных изомеров имеет центр или плоскость симметрии и представляет, таким образом, *мезо*-форму.

сти диастереомеров позволило распространить этот порядок элюирования на все остальные α - и β -диметилзамещенные углеводороды (в симметричных структурах первыми элюируются *мезо*-формы). Отметим, что порядок элюирования стереоизомеров 2,3-дипентилбутана и 2,4-дипентилпентана [Feibush B. & Spialter L.J., 1971] оказался таким же. Однако порядок этот не соблюдается, если заместителями являются группы, придающие молекуле конформационную жесткость, т.е. когда к хиральным центрам примыкают изопропильные или *трет*бутильные радикалы.

1.7. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ

Алканы с двумя хиральными центрами. Определение относительной термодинамической устойчивости конфигурационных изомеров в алканах представляет значительный интерес, особенно потому, что аналогичные исследования в ряду алициклических углеводов показали тесную связь между строением (конфигурацией) стереоизомеров и их термодинамической устойчивостью.

Методом получения равновесных смесей, а следовательно и методом изучения термодинамической устойчивости, явилась равновесная конфигурационная изомеризация, проводимая в среде водорода в присутствии металлов VIII группы. Использовались два метода равновесной конфигурационной изомеризации: а) метод с применением микрореактора, смонтированного на газовой линии хроматографа (микрореактор был снабжен байпасом, позволяющим выдерживать исследуемые углеводороды на поверхности катализатора любое заданное время); б) выдерживание углеводородов в стальных капсулах при заданной температуре под давлением водорода. Наилучшим катализатором явился палладий (или платина), нанесенный на диатомитовый кирпич (паровая фаза) или на активированный уголь (жидкая фаза). В обоих случаях эпимеризация (конфигурационная изомеризация) протекала достаточно гладко, причем лучшая селективность была достигнута в жидкофазном методе. Надо, впрочем, отметить, что побочные реакции, протекающие в микрореакторе (C_5 -дегидроциклизация, гидрокрекинг), не могли существенно повлиять на достижение равновесия пространственных изомеров.

Поскольку стереоспецифический синтез отдельных пространственных изомеров алифатического ряда является весьма трудоемкой и не всегда возможной операцией, то мы иногда не могли получать равновесные смеси из различных стереоизомеров одной структуры. Поэтому в целях большей достоверности достижения равновесия применяли как парофазную, так и жидкофазную изомеризацию. Активность используемых катализаторов проверяли путем достижения равновесных концентраций пространственных изомеров циклоалканов различной степени замещения. Кроме того, быстрота и полнота достижения равновесия была проверена исследованием этой реакции на индивидуальных *цис*- и *транс*-5,6-диметилдеканах, полученных стереоспецифическим синтезом. В обоих опытах была получена одна и та же по составу смесь (рис. I.10).

Добавим также, что совместная изомеризация пространственных изомеров алканов и цикланов показала, что скорость этой реакции в углеводородах обоих рядов примерно одинакова, а иногда алканы эпимеризуются быстрее и селективнее. (Это относится только к эпимеризации, протекающей под влиянием водорода и металлов VIII группы.)

Результаты определения равновесных смесей пространственных изомеров алканов с двумя хиральными центрами приведены в табл. I.4.

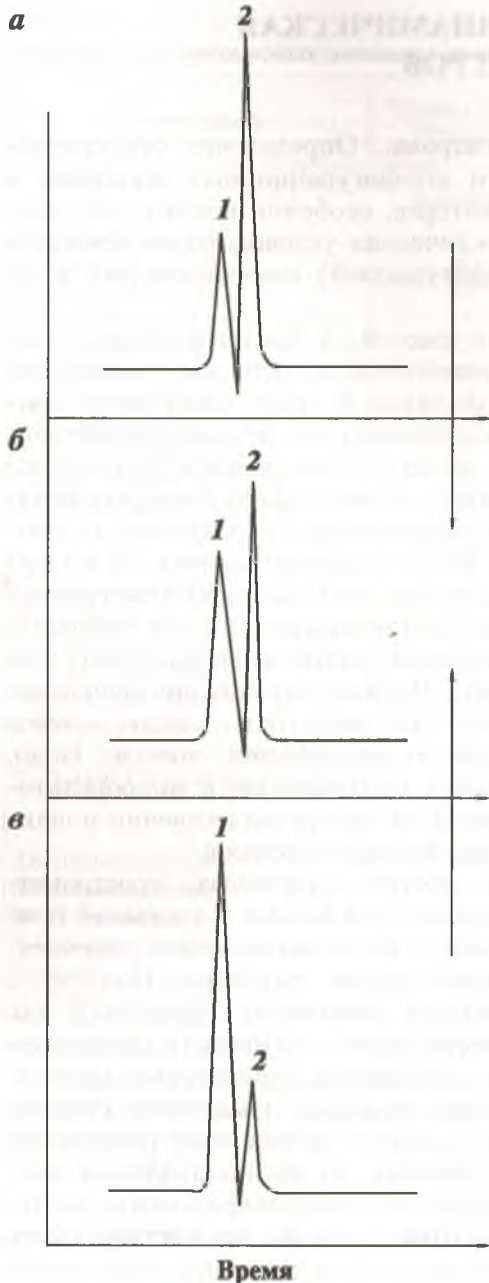


Рис. 1.10. Хроматограммы смесей диастереомеров 5,6-диметилдекана:

а, б – 5,6-диметилдеканы получены синтезом; в – равновесная смесь диастереомеров. 1 – *транс*; 2 – *цис*. Капиллярная колонна 50 м; сквалан, 90 °С

Из этих данных видно, что в углеводородах этого типа строения высококипящие пространственные изомеры всегда несколько более устойчивы, чем нижекипящие, хотя в общем относительная устойчивость диастереомеров довольно близкая. (Мы исключаем здесь конформационно-жесткие алканы, т.е. углеводороды, имеющие более двух замещений – см. табл. I.4.)

Причины близкой термодинамической устойчивости диастереомеров в диметилалканах достаточно хорошо объяснимы на основании важнейших положений конформационного анализа и являются следствием близости как энтальпий, так и энтропий этих соединений.

Действительно, наиболее устойчивые конформации всех углеводородов с двумя хиральными центрами имеют по четыре скошенных взаимодействия. Расчеты среднего числа скошенных взаимодействий, выполненные с учетом важнейших конформаций [Мартин Г., 1967], также показали практическую идентичность энтальпий *транс*- и *цис*-3,4-диметилгексана [Петров Ал.А., 1974]. Энтропийные характеристики диастереомеров также должны быть достаточно близкими. Ожидаемая,

на первый взгляд, большая устойчивость *dl*-пар по сравнению с *мезо*-формами (благодаря энтропии смешения энантиомеров) уравнивается наличием оси симметрии 2-го порядка, которую имеют *dl*-изомеры в этих структурах. Определяемая опытным путем разница в свободных энергиях (порядка нескольких сотен кал/моль) объясняется, вероятно,

Таблица 1.4

Состав равновесных смесей (в %) пространственных изомеров алканов с двумя хиральными центрами

Углеводород	Исходная смесь		Равновесная смесь (600 К)	
	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>цис</i>
4,5-Диметилоктан	46	54	42	58
4,5-Диметилдекан	45	55	45	55
4,5-Диметилдекан	70	30		
5,6-Диметилдекан	45	55	45	55
5,6-Диметилдекан	70	30		
5,6-Диметилдекан	15	85		
3,5-Диметилнонан	55	45	63	37
3,5-Диметилдекак	55	45	63	37
4,6-Диметилдекан	50	50	61	39
4,6-Диметилдекан	25	75		
4,7-Диметилдекан*	41	59	49	51
2,3,4-Триметилгексан	38	62	50	50
2,3,4,5-Тетраметилгексан	48	52	34	66
2,3,4,5-Тетраметилгексан	92	8		
2,3,5,6-Тетраметилгептан*	44	56	51	49
2,2,3,4,5,5-Гексаметилгексан*	70	30	1	99
2,2,3,5,6,6-Гексаметилгептан	76	24	68 (87) **	32 (13) **

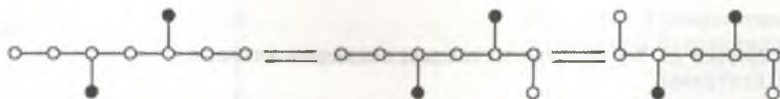
*Углеводороды, для которых конфигурация стереоизомеров строго не установлена.

**В скобках указано равновесие для 300 К (катализатор AlEt_3).

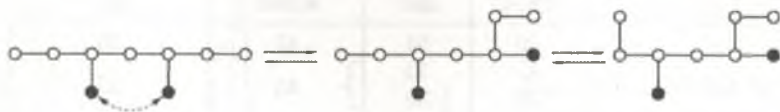
различиями в энтропиях отдельных углеводородов. Различия эти невелики и не превышают ~1 э.е. Характерно, что при достаточном удалении хиральных центров друг от друга термодинамическая устойчивость пространственных изомеров выравнивается (4,7-диметилдекан). Окончательное решение вопроса, что определяет разницу в свободных энергиях диастереомеров (значения ΔH° или ΔS°), станет возможным лишь при экспериментальном селективном осуществлении конфигурационной изомеризации при более низких температурах. Скорее всего, различие здесь в энтропиях смешения конформеров, так как разница в свободных энергиях диастереомеров наибольшая в тех случаях, когда имеются конформации, обладающие сильным 1,3-взаимодействием несвязанных атомов, что заметно отражается на числе устойчивых конформаций отдельных диастереомеров.

Некоторые представления об энтропии смешения конформеров и о влиянии этого фактора на равновесие диастереомеров можно продемонстрировать на примере 3,5-диметилгептана, который является типичным представителем углеводородов с двумя хиральными центрами, разделенными одной $-\text{CH}_2-$ группой.

Уже указывалось, что *транс*-изомер может принять три энергетически равноценные конформации, каждая из которых имеет по четыре скошенных взаимодействия:



В то же время *цис*-изомер имеет только две такие конформации



Допуская (в первом приближении), что статистический вес и энтропия всех отмеченных конформаций одинаковы и что конформеры с большим числом взаимодействий не влияют на энтропию конформационного смешения, получим, что энтропия смешения конформеров *транс*-изомера равна $-R \ln 0,33$, в то время как энтропия смешения *цис*-изомера равна $-R \ln 0,5$ (энтропия смешения конформеров рассчитывается из соотношения $\Delta S = -R [\sum N_i \ln N_i]$, где N_i – мольная доля каждого конформера в условиях равновесия). Поскольку энтальпии всех пяти указанных конформаций равны, то, следовательно, константа равновесия реакции изомеризации *цис*-изомера в *транс*-, вычисленная из соотношения: $\Delta S = R \ln K_p$, определяет концентрацию *транс*-изомера равной 60 %, а *цис*-изомера – 40 %. (Следует иметь в виду, что энтропия смешения двух энантиомеров *транс*-изомера связана также с более высокой степенью симметрии, которую имеет большинство устойчивых конформаций этой молекулы. Точный расчет, учитывающий статистический вес различных конформаций и наличие в некоторых из них осей симметрии, приводит к близким результатам: 55 % *транс*- и 45 % *цис*-изомера ($K_p = 1,2$). Те же соображения справедливы и для пространственных изомеров других углеводородов этого типа строения. Например, в 3,5-диметилоктане, оба пространственных изомера которого представлены смесями энантиомеров, *транс*-изомер имеет пять энергетически равноценных конформаций, а *цис*-изомер – только четыре, что и определяет равновесную концентрацию *транс*-изомера равной 55 %, а *цис*-изомера – 45 %.)

В опытах (см. табл. I.4) концентрация *транс*-диастереомера (для углеводородов этого типа строения) колебалась в диапазоне 61–63 %. Термодинамические характеристики стереоизомеров в вицинально-замещенных алканах оказались несколько более близкими. (Напомним, что устойчивые конформации всех пространственных изомеров здесь также имеют равные количества скошенных взаимодействий.)

Алканы с тремя хиральными центрами. Результаты определения равновесных соотношений пространственных изомеров алканов с тремя хиральными центрами помещены в табл. I.5, где приведены данные для четырех углеводородов, обладающих соответствующими элементами строения. Углеводород I характерен вицинальным расположением хиральных центров; в углеводородах II и III хиральные центры разделены одной CH_2 -группой. Углеводород IV по типу замещения представляет собой сочетание структур I и II. Выбор этих углеводородов для иссле-

Таблица I.5

Состав равновесных смесей пространственных изомеров алканов с тремя хиральными центрами

Углеводород	Сtereoизомеры**	Исходная смесь, %			Равновесная смесь, % (600 K)
		А (синтез)	Б	В	
4,5,6-Триметилнонан* (I)	<i>мезо</i> I	24	28	23	26
	<i>транс, цис</i>	50	56	46	52
	<i>мезо</i> II	26	16	31	22
4,6,8-Триметилундекан* (II)	<i>цис, цис</i>	27	30	—	22
	<i>цис, транс</i>	52	60	10	51
	<i>транс, транс</i>	21	10	90	27
3,5,7-Триметилдекан (III)	1	20	}	—	22
	2	24			25
	3	24			25
	4	32			28
4,5,7-Триметилдекан (IV)	1	22	38	10	21
	2	19	25	21	25
	3	25	15	32	25
	4	34	18	37	29

*Углеводороды имеют псевдоасимметрический атом углерода.

**Изомеры расположены в порядке элюирования.

дования обусловлен тем, что при большем удалении хиральных центров друг от друга разделение диастереомеров методами ГЖХ затруднено. Синтез углеводов I–IV был проведен по реакции Гриньяра, приведшей к получению смеси диастереомеров, достаточно близкой к состоянию равновесия. Хроматограммы этих смесей (смеси А в табл. I.5) приведены на рис. I.11 и I.12.

Кроме того, препаративной газовой хроматографией удалось выделить смеси диастереомеров несколько иного состава (смеси Б и В) и получить, таким образом, после проведения их эимеризации, более надежные доказательства достижения равновесия диастереомеров.

Рассмотрим вначале особенности стереохимии триметилалканов, а затем уже оценим относительную термодинамическую устойчивость отдельных диастереомеров на основании некоторых положений конформационного анализа и сопоставим эти выводы с данными, полученными в эксперименте.

В общем случае углеводороды с тремя хиральными центрами могут иметь четыре пространственных изомера. Углеводороды I и II имеют так называемый псевдоасимметрический атом углерода, каким является центральный атом основной углеродной цепи. Следовательно, число диастереомеров в этих углеводородах сокращается до трех. Углеводороды III и IV имеют, как это и следует из теории, по четыре диастереомера. Ниже приведены «стандартные» конформации различных пространственных изомеров этих углеводов. Когда стандартная конформация не является термодинамически наиболее устойчивой, справа приведены изображения более устойчивых конформаций тех же диастереомеров.

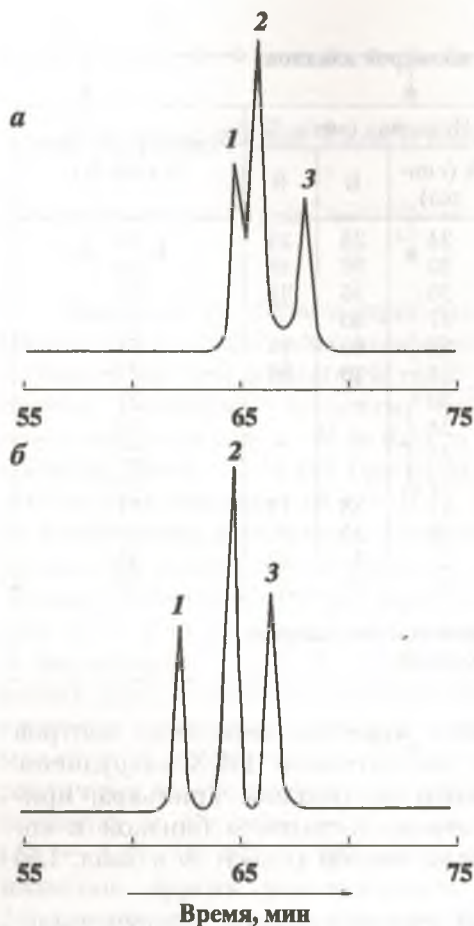
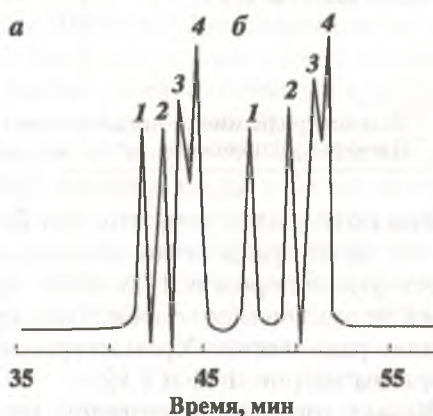


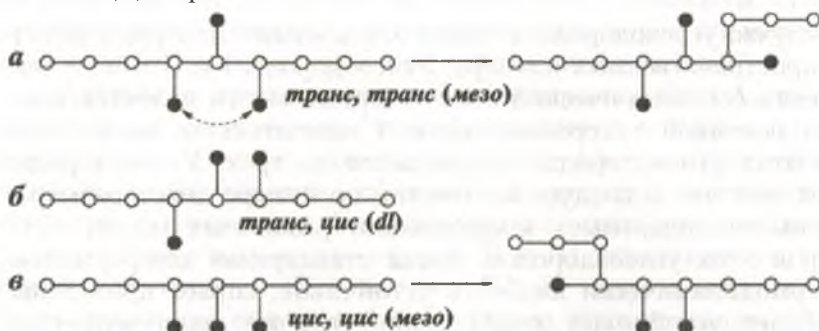
Рис. 1.11. Хроматограммы смесей диастереомеров:
а - 4,5,6-триметилнонана. 1 - мезо- I; 2 - транс, цис; 3 - мезо- II; б - 4,6,8-триметилундекана. 1 - цис, цис; 2 - цис, транс; 3 - транс, транс. Капиллярная колонка 100 м; сквалан, 120 °С

Рис. 1.12. Хроматограммы смесей диастереомеров 3,5,7-триметилдекана (а) и 4,5,7-триметилдекана (б):
1, 2, 3, 4 - пики отдельных диастереомеров. Капиллярная колонка 100 м; дибутилтетрахлорфталат, 120 °С

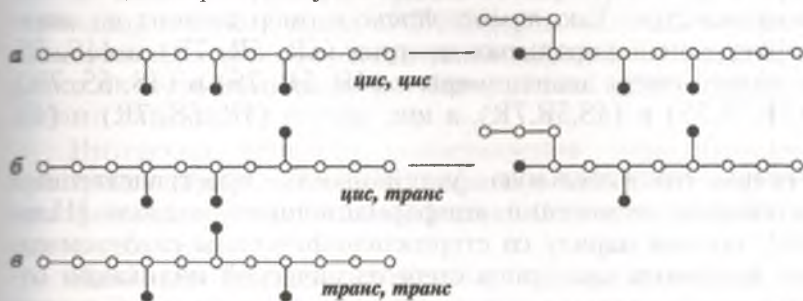


При этом считается, что более устойчивыми являются конформации, имеющие наименьшее число скошенных бутановых взаимодействий и не имеющие энергетически неблагоприятных 1,3-взаимодействий между замещающими радикалами. Последнее условие особенно важно в конформационном анализе алканов с несколькими хиральными центрами, а также для конформационно-жестких алканов.

1. 4,5,6-Триметилнонан



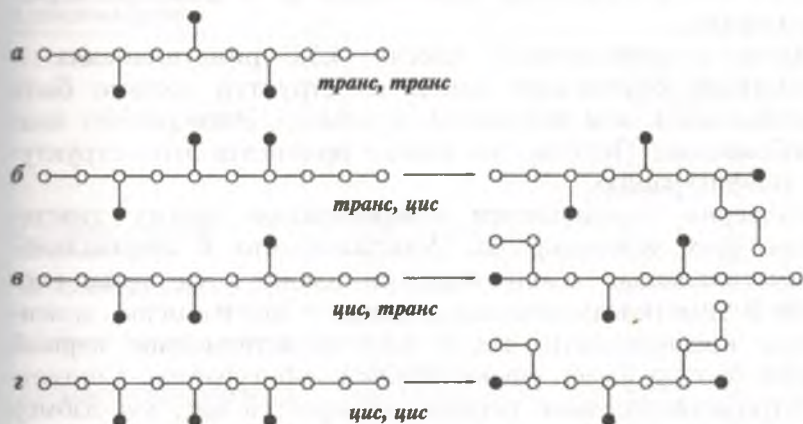
II. 4,6,8-Триметилундекан



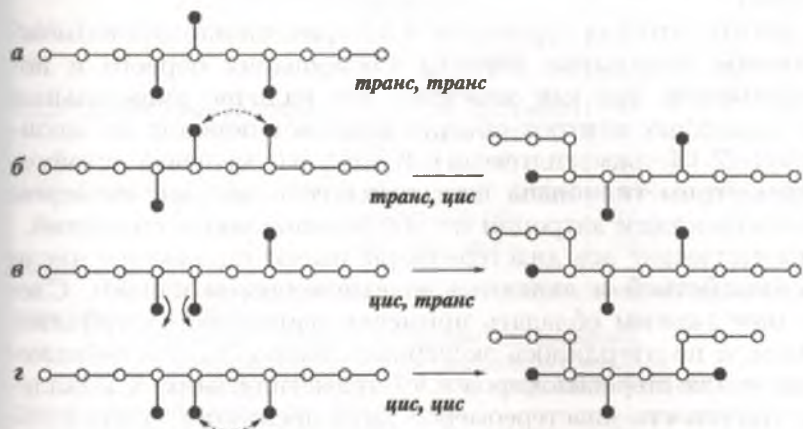
Соединения I (а) и (в), а также II (а) и (в) являются мезо-формами, в то время как соединения I (б) и II (б) существуют в виде энантиомерных пар.

Диастереомеры углеводов III и IV существуют только в виде энантиомерных пар, имеющих следующее относительное пространственное расположение заместителей: *транс, транс*; *транс, цис*; *цис, транс* и *цис, цис*.

III. 3,5,7-Триметилдекан



IV. 4,5,7-Триметилдекан



Для диастереомеров 4,5,7-триметилдекана приведем также обозначения по RS-номенклатуре. Так, *транс*, *транс*-изомер состоит из энантиомеров с конфигурацией хиральных центров (4R, 5R, 7R) и (4S, 5S, 7S); *транс*, *цис*-изомер имеет энантиомеры с (4R, 5R, 7S) и (4S, 5S, 7R), *цис*, *транс*- – (4R, 5S, 7S) и (4S, 5R, 7R), а *цис*, *цис*- – (4R, 5S, 7R) и (4S, 5R, 7S).

Оценим теперь относительную устойчивость пространственных изомеров на основании положений конформационного анализа [Илиел Э. и др., 1969], так как наряду со стереоспецифическим синтезом одним из наиболее надежных критериев стереохимической индикации отдельных диастереомеров является определение их относительной термодинамической устойчивости. Энтальпия всех диастереомеров 4,5,6-триметилнонана должна быть практически одинаковой, так как все три диастереомера в устойчивых конформациях имеют одно и то же число скошенных бутановых взаимодействий (семь). В то же время энтропия *транс*, *цис*-диастереомера (б) должна быть выше энтропии диастереомеров (а) и (в) на величину, равную $R \ln 2$, поскольку изомер (б) представлен парой энантиомеров, в то время как изомеры (а) и (в) являются мезо-формами. Те же соображения применимы и к диастереомерам 4,6,8-триметилундекана.

Следовательно, в равновесных смесях 4,5,6-триметилнонана и 4,6,8-триметилундекана содержание одной из структур должно быть примерно вдвое большим, чем каждой из остальных. Эксперимент подтвердил эти соображения. Поэтому мы вправе приписать этим структурам *транс*, *цис*-конфигурацию.

Менее достоверно определяются конфигурации других диастереомеров в этих двух углеводородах. Учитывая, что в вицинально-замещенных диметилалканах всюду первыми элюируются *транс*-изомеры, а в случае β -диметилзамещенных алканов – *цис*-изомеры, ориентировочно можно предположить, что в 4,5,6-триметилнонана первый пространственный изомер имеет *транс*, *транс*-конфигурацию. Соответственно в 4,6,8-триметилундекана первым элюируется *цис*, *цис*-изомер (конфигурация в последнем случае определяется более достоверно) [Picci S. et al., 1968].

Следует отметить, что для структуры 4,5,6-триметилнонана возможно и альтернативное толкование порядка элюирования первого и последнего диастереомеров, так как замечено, что наличие вицинальных заместителей у хиральных центров обычно изменяет порядок их элюирования (например, 2,3,4-триметилгексан). К тому же, меньшая устойчивость *транс*, *транс*-триметилнонана по сравнению с *цис*, *цис*-изомером согласуется с особенностями энтропии их конформационных смещений.

В 3,5,7-триметилдекана все диастереомеры имеют одинаковое число скошенных взаимодействий и являются энантиомерными парами. Следовательно, все они должны обладать примерно одинаковой устойчивостью, что, в общем, и подтвердилось экспериментально. Те же соображения справедливы и для стереоизомеров 4,5,7-триметилдекана. К сожалению, близкая устойчивость диастереомеров двух последних углеводоро-

лов не дает возможности судить об их строении на основании только термодинамических данных. Поэтому в табл. 1.5 конфигурации стереоизомеров для двух последних углеводородов не указаны, и вопрос о порядке их элюирования может быть решен только путем стереоспецифического синтеза.

Интересно провести сопоставление термодинамических свойств пространственных изомеров алифатических и близких по типу замещения алициклических углеводородов. Соответствующий материал помещен в табл. 1.6.

Наиболее важным свойством пространственных изомеров углеводородов алифатического ряда является значительно большая близость их относительной термодинамической устойчивости, в то время как устойчивость пространственных изомеров в циклоалканах в большинстве случаев резко различна. Объясняется это тем, что для диастереомерных алканов (мы имеем в виду, конечно, диастереомеры одной структуры) характерна близость энтальпий, что вытекает непосредственно из равен-

Таблица 1.6

Сравнение термодинамических свойств пространственных изомеров алканов и циклоалканов

Углеводород	Изомер**	Равновесная концентрация, % (600 К) *		ΔH^{****}	ΔS^{****}
		Эксперимент	Расчет***		
4,5-Диметилоктан	<i>транс (мезо)</i>	42	50	—	—
	<i>цис (dl)</i>	58	50	0,0	0,0
4,6-Диметилнонан	<i>цис (мезо)</i>	39	50	—	—
	<i>транс (dl)</i>	61	50	0,0	0,0
1,2-Диметилциклопентан	<i>транс (dl)</i>	82	82	—	—
	<i>цис (мезо)</i>	18	18	1800	0,0
1,3-Диметилциклопентан	<i>цис (мезо)</i>	49	50	—	—
	<i>транс (dl)</i>	51	50	0,0	0,0
1,3-Диметилциклогексан	<i>цис (мезо)</i>	77	76	—	—
	<i>транс (dl)</i>	23	24	1800	-1,4
4,5,6-Триметилнонан	(мезо I)	26	25	—	—
	<i>транс, цис (dl)</i>	52	50	0,0	-1,4
	(мезо II)	22	25	0,0	0,0
1,2,3-Триметилциклопентан	<i>транс, транс (мезо)</i>	65	67	—	—
	<i>транс, цис (dl)</i>	31,4	30	1800	-1,4
	<i>цис, цис (мезо)</i>	3,6	3	3600	0,0
1,2,3-Триметилциклогексан	<i>транс, транс (мезо)</i>	62	60	—	—
	<i>транс, цис (dl)</i>	24,5	27	1800	-1,4
	<i>цис, цис (мезо)</i>	13,5	13	1800	0,0

*Для углеводородов ряда циклогексана равновесие (эксперимент и расчет) приведено для 500 К.

**Изомеры расположены в порядке элюирования.

***На основании данных конформационного анализа.

****По сравнению с энтальпией или энтропией первого диастереомера. Энтропия смешения конформеров не учитывалась.

ства числа скошенных взаимодействий в их устойчивых конформациях. Поэтому различия в устойчивости пространственных изомеров в алканах определяются лишь разницей в их энтропиях, что в энергетическом смысле далеко не так значительно, как разница в энтальпиях.

Напротив, пространственные изомеры в циклоалканах отличаются друг от друга числом *цис*-вицинальных взаимодействий (углеводороды ряда циклопентана) или числом аксиально-ориентированных заместителей (углеводороды ряда циклогексана). Оба эти фактора обладают довольно большим энергетическим значением, что и определяет заметную разницу в энтальпиях пространственных изомеров. Характерно, что свойства диастереомеров 1,3-диметилциклопентана, обладающих одинаковой энтальпией, более близки к свойствам диастереомерных алканов.

Причины различия в свойствах диастереомеров алканов и цикланов заключены в высокой конформационной подвижности углеродной цепи алканов, позволяющей пространственным изомерам любой конфигурации всегда принять стерически выгодную конформацию, обладающую минимальным числом несвязанных взаимодействий как между замещающими радикалами, так и между замещающими радикалами и основной углеродной цепью. В то же время в цикланах, в силу конформационной жесткости молекул, пространственное положение заместителей обычно строго фиксировано (в конформационном смысле) или может меняться лишь в узких пределах. При этом стереоизомеры (данной конфигурации) уже не могут избежать несвязанных взаимодействий, обусловленных особенностями строения молекулы.

Характерно, что такие свойства диастереомеров, как температура кипения и энтальпия, в конформационно-жестких алканах уже больше соответствуют свойствам близких по строению диастереомерных цикланов. При сопоставлении таких соединений заметно сходство конформационного состояния углеводородов различных рядов (все молекулы конформационно-жесткие), а следовательно, сближаются и свойства их пространственных изомеров.

Алканы с четырьмя хиральными центрами. В качестве примера рассмотрим стереохимию пространственных изомеров 4,6,7,9-тетраметилдодекана, углеводорода с четырьмя хиральными центрами в молекуле [Гордадзе Г.Н. и др., 1976].

Соединения такого типа достаточно широко представлены в нефтях, например, сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан), регулярные изопреноидные алканы C_{25} – C_{28} и др.

Углеводород этот интересен тем, что методом капиллярной газожидкостной хроматографии равновесную смесь удастся разделить на шесть теоретически возможных диастереомеров.

Синтез исходного алкана был осуществлен по реакции Гриньяра–Вюрца. Успешному купелированию радикалов способствовала добавка в реакционную смесь этилформиата:

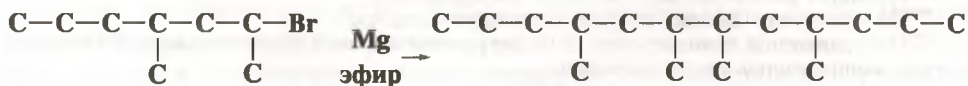
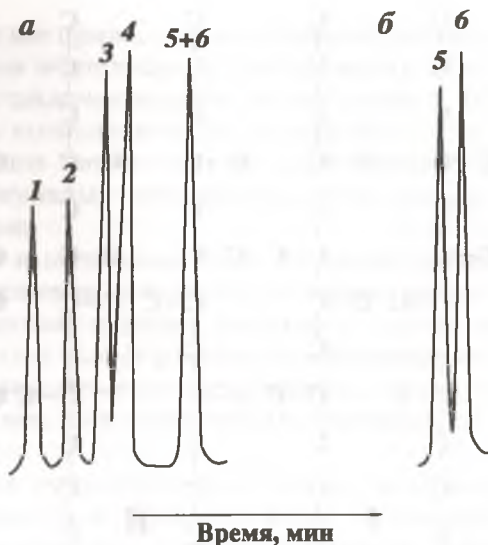


Рис. 1.13. Хроматограмма смеси диастереомеров 4,6,7,9-тетраметилдодекана:

а – капиллярная колонка, сквалан, 130 °С; **б** – капиллярная колонка, OV-101, 90 °С. Обозначения пиков см. на схеме, приведенной ниже



2-Бром-4-метилпентан был получен из соответствующего спирта, синтезированного по реакции Гриньяра из 2-метил-1-бромпентана и ацетальдегида.

Хроматограмма синтезированного тетраметилдодекана приведена на рис. 1.13, где видны шесть пиков, принадлежащих различным диастереомерам рассматриваемого углеводорода.

Основой для стереохимической индикации диастереомеров 4,6,7,9-тетраметилдодекана являются результаты определения состава равновесной смеси. Все шесть теоретически возможных диастереомеров могут быть разбиты на три различных по своим стереохимическим особенностям группы, каждая из которых представлена двумя диастереомерами. Так, два диастереомера (*цис*, *транс*, *цис* и *транс*, *транс*, *транс*) являются *мезо*-формами; два диастереомера (*цис*, *транс*, *транс* и *цис*, *цис*, *транс*) – *dl*-парами; два диастереомера (*цис*, *цис*, *цис* и *транс*, *цис*, *транс*) – тоже *dl*-парами. Последние *dl*-пары имеют ось симметрии второго порядка. Следовательно, принимая во внимание близость энтальпии всех диастереомеров, в равновесной смеси можно было ожидать наличия двух диастереомеров с относительной концентрацией 25 % (*dl*-пары) и четырех диастереомеров с относительной концентрацией 12,5 % (две *мезо*-формы и две *dl*-пары, имеющие ось симметрии). Опытные данные подтвердили эти предположения, и на хроматограмме выделены пики, принадлежащие диастереомерам II группы. Несколько менее надежно решается вопрос о выделении пары *мезо*-диастереомеров. Таким образом, можно с известной осторожностью предположить, что первые два в порядке элюирования диастереомера являются *мезо*-формами.

Ниже приведены схематические пространственные изображения всех шести диастереомеров:

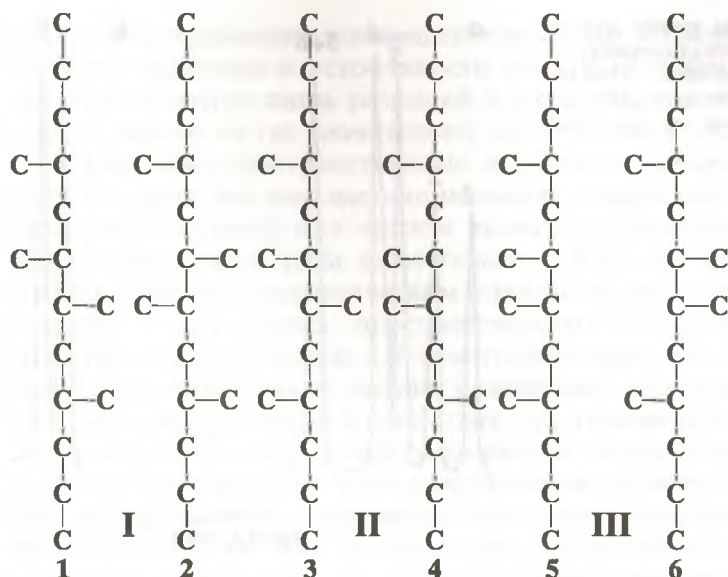


Схема показывает проекцию основной углеродной цепи алкана, находящейся полностью в трансoidной конформации. Последнее условие делает возможным использование *цис/транс*-номенклатуры.

Необходимо иметь в виду, что изображенные «стандартные» конформации в некоторых случаях отнюдь не отображают истинного конформационного состояния диастереомеров. Кроме *цис/транс*-номенклатуры в таблице приведены также стереохимические обозначения диастереомеров по R/S-номенклатуре.

В табл. I.7 приведены свойства исследованных диастереомеров, а

Таблица I.7

Свойства диастереомеров 4,6,7,9-тетраметилдодекана

Диастереомер	Оптическая форма	σ	Содержание в равновесной смеси, %	Равновесная смесь, 570 К, %		$T_{\text{кип}}^*$, °C	Индекс удерживания (колонка 30 м×0,25 мм, сквалан, 100 °C→2°/мин)
				Расчет	Эксперимент		
<i>Цис, транс, цис</i> (4R, 6R, 7S, 9S)	<i>мезо</i>	1	11,8	12,5	11,7	249	1372
<i>Транс, транс, транс</i> (4R, 6S, 7R, 9S)	<i>мезо</i>	1	13,4	12,5	12,8	251	1381
<i>Цис, транс, транс</i> (4R, 6R, 7S, 9R)**	<i>dl</i>	1	24,8	25	24,2	252,5	1389
<i>Цис, цис, транс</i> (4R, 6R, 7R, 9S)**	<i>dl</i>	1	24,2	25	25,7	253	1392
<i>Цис, цис, цис</i> (4R, 6R, 7R, 9R)**	<i>dl</i>	2	12,6	12,5	13,0	255	1401
<i>Транс, цис, транс</i> (4R, 6S, 7S, 9R)**	<i>dl</i>	2	13,2	12,5	13,6		

*По данным ГЖХ.

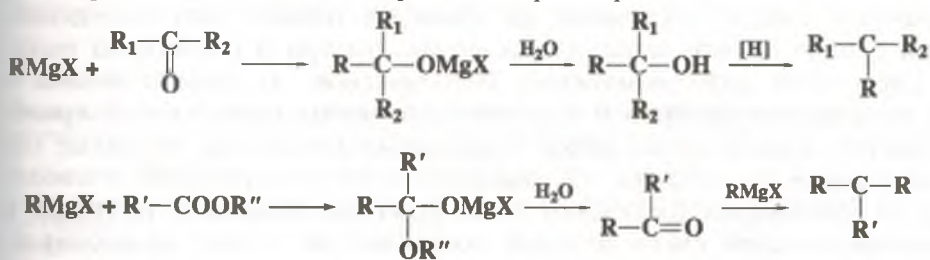
**Для *dl*-пар приведено обозначение по R/S-номенклатуре для одного энантиомера.

также состав равновесной смеси, там же приведены их индексы удерживания на сквалане (реперами служили *n*-тридекан и *n*-тетрадекан). Следует подчеркнуть, что распределение диастереомеров внутри групп I, II, III не является строго доказанным и выполнено чисто условно на основании особенностей пространственного расположения заместителей и связи этих особенностей с характеристиками элюирования стереоизомеров диметилзамещенных углеводородов.

Хорошее соответствие расчетных и экспериментально определенных равновесных концентраций диастереомеров тетраметилдодекана свидетельствует о том, что эти углеводороды, подобно алканам с двумя и тремя хиральными центрами, являются конформационно-подвижными соединениями, относительная термодинамическая устойчивость которых определяется главным образом наличием или отсутствием энантиомеров, а также степенью симметрии молекул.

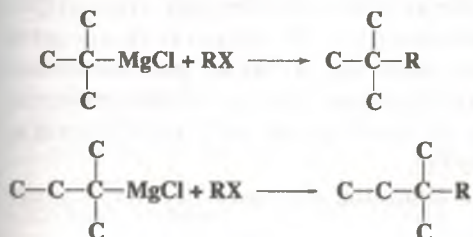
Наиболее надежная качественная идентификация пиков, полученных методом капиллярной газожидкостной хроматографии возможна при использовании эталонных углеводородов. Собственно говоря, сам процесс синтеза модельных углеводородов можно с полным правом называть одним из важнейших методов исследования сложных углеводородных смесей.

В литературе достаточно подробно освещены методы синтеза индивидуальных алканов любого молекулярного веса и любого строения. В основном это методы элементарорганического синтеза. По существу в основе всех современных синтезов модельных углеводородов алифатического ряда лежат известные реакции Гриньяра:



Варьируя состав и строение магнийгалоидалкилов и кетонов (или сложных эфиров) можно получить практически любой необходимый для исследования углеводород.

Иногда в синтезе используется реакция Гриньяра–Вьюрца. Особенно часто этим способом получают более труднодоступные геминально-замещенные алканы:



Сама реакция Вюрца, имеющая ограниченные синтетические возможности, используется значительно реже.

Вместе с тем перечисленные методы синтеза весьма трудоемки и, следовательно, для аналитических целей оказалось важным проведение быстрого синтеза не одного индивидуального углеводорода, а смеси нескольких эталонных алканов заранее известного строения, присутствующих в заранее определенных концентрациях. Такими специальными методами синтеза без сомнения являются:

- метиленирование,
- равновесная изомеризация и
- гидроизомеризация.

Методы исследования алканов довольно подробно описаны в учебном пособии [Гордадзе Г.Н. и др., 2010]. Для органической геохимии важно знание относительной термодинамической устойчивости алканов разного строения, поэтому остановимся более подробно на реакции равновесной изомеризации.

1.8. РАВНОВЕСНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКАНОВ

Наиболее простым и быстрым способом получения смеси изомеров является изомеризация любого доступного углеводорода путем контактирования его при комнатной температуре с бромистым алюминием.

Однако лучшие результаты могут быть достигнуты при получении равновесных смесей, состоящих из изомеров одного типа замещения. Так, на основе любого метилдекана можно быстро и селективно получить смесь всех пяти возможных метилдеканов, из диметилдекана – смесь всех диметилдеканов и т.д. (хроматограммы таких смесей приведены на рис. 1.3). В то же время нормальные алканы как исходные соединения менее желательны, так как медленная изомеризация углеводородов, не содержащих третичного атома углерода, неизбежно приводит к появлению сложной смеси алканов, состоящей не только из изомеров, но и из гомологов исходного углеводорода.

В качестве примера приведем равновесную изомеризацию нонанов, которая была подробно исследована в работе [Гордадзе Г.Н. и др., 1968а].

Состояние равновесия было достигнуто со стороны нескольких углеводородов различной степени замещения. В изомеризатах, полученных при температурах 300 и 600 К, определена равновесная концентрация 24 нонанов из 35 теоретически возможных. В табл. 1.8 приведены данные по составу равновесных смесей нонанов, а также рассчитанные для этих температур равновесные концентрации тех же углеводородов. Расчет выполнен на основании данных по свободным энергиям нонанов, приведенных в работе [Стал Д. и др., 1971].

В табл. 1.9 показано распределение нонанов по типу структур в условиях равновесия.

Таблица 1.8

Равновесные соотношения нонанов при различных температурах (в %)

Изомер	Эксперимент		Расчет	
	300 К	600 К	300 К	600 К
n-Нонан	3,7	16,5	0,5	6,2
2-Метилоктан	9,1	16,4	2,7	8,7
3-Метилоктан	7,7	19,5	1,8	9,2
4-Метилоктан	3,5	13,1	1,8	9,2
3-Этилгептан	0,5	3,1	0,3	8,0
4-Этилгептан	0,4	2,3	0,3	8,0
2,2-Диметилгептан	8,2	2,9	12,7	5,1
2,3-Диметилгептан	2,0	3,0	0,9	3,5
2,4-Диметилгептан	4,7	3,5	6,3	7,4
2,5-Диметилгептан	13,9	6,6	6,3	7,4
2,6-Диметилгептан	9,4	3,1	5,2	3,5
3,3-Диметилгептан	4,2	2,2	4,6	5,0
3,4-Диметилгептан*	1,1	2,4	0,4	2,2
3,5-Диметилгептан*	3,5	3,1	1,4	2,7
4,4-Диметилгептан	0,2	0,5	2,3	2,5
2-Метил-3-этилгексан	0,2	0,3	0,3	1,5
2-Метил-4-этилгексан	0,4	0,1	1,0	1,9
2,2,4-Триметилгексан	0,8	0,1	1,2	0,9
2,2,5-Триметилгексан	21,6	0,5	47,3	4,1
2,3,4-Триметилгексан*	2,4	—	0,2	0,7
2,3,5-Триметилгексан	2,1	0,6	1,7	1,2
2,4,4-Триметилгексан	0,2	0,1	0,7	0,8
2,4-Диметил-3-этилпентан	0,2	0,1	0,1	0,3

*Сумма двух диастереомеров.

Таблица 1.9

Распределение нонанов в условиях равновесия (в % на группу изомеров)

Изомер	Эксперимент	Расчет I	Эксперимент	Расчет I
	300 К		600 К	
n-Нонан	3,7	0,5	16,5	6,2
2-Метилоктан	42,8	39,2	30,1	20,2
3-Метилоктан	36,4	26,1	35,9	21,4
4-Метилоктан	16,5	26,1	25,1	21,4
3-Этилгептан	2,4	4,3	5,7	18,5
4-Этилгептан	1,9	4,3	4,2	18,5
Σ монозамещенных	21,2	6,9	51,4	43,1
2,3-Диметилгептан	5,6	4,1	13,6	11,6
2-Метил-3-этилгексан	0,6	1,4	1,4	5,0
2,4-Диметилгептан	13,7	28,9	15,8	24,6
2-Метил-4-этилгексан	1,1	4,6	0,5	6,3
2,5-Диметилгептан	39,5	28,9	30,0	24,6
2,6-Диметилгептан	26,7	23,8	14,0	11,6
3,4-Диметилгептан	3,0	1,8	10,7	7,3
3,5-Диметилгептан	9,8	6,5	14,0	9,0
Σ дизамещенных	35,2	21,8	22,1	30,1
2,2-Диметилгептан	65,0	64,9	51,8	40,5

Продолжение табл. 1.9

Изомер	Эксперимент	Расчет I	Эксперимент	Расчет I
	300 К		600 К	
3,3-Диметилгептан	33,4	23,4	39,4	39,7
4,4-Диметилгептан	1,6	11,7	8,8	19,8
Σ гем-дизамещенных	12,6	19,6	5,6	12,6
Всего дизамещенных	47,8	41,4	27,7	42,7
2,2,4-Триметилгексан	2,8	2,4	7,1	11,2
2,2,5-Триметилгексан	79,3	92,3	35,7	51,3
2,3,4-Триметилгексан	8,8	0,4	—	8,7
2,3,5-Триметилгексан	7,7	3,3	43,0	15,0
2,4,4-Триметилгексан	0,7	1,4	7,1	10,0
2,4-Диметил-3-этилпентан	0,7	0,2	7,1	3,8
Σ тризамещенных	27,3	51,2	1,4	8,0

Поскольку в равновесной смеси нонанов присутствует уже весьма большое число углеводородов различной структуры, то изучение этих смесей представляет значительный интерес для выяснения общих закономерностей, связывающих строение углеводородов с их термодинамической устойчивостью. Хроматограмма равновесной (300 К) смеси нонанов приведена на рис. 1.14.

В равновесной смеси нонанов (особенно при 300 К) появляются новые, термодинамически весьма устойчивые структуры, имеющие геминальную группировку и третичный атом углерода. Пока этот тип структуры представлен лишь одним 2,2,5-триметилгексаном, однако на его долю приходится 21,6 % всей равновесной смеси. В дальнейшем в деканах и более высокомолекулярных углеводородах значение этих структур еще более повысится. Характерно также и то, что соединения, в которых геминальная группировка сопряжена с присутствием третичного атома углерода (в отличие от только геминально-замещенных алканов), значительно легче образуются путем изомеризации. Устойчивые гем-триметилзамещенные алканы обязательно должны иметь удаленную друг от друга геминальную группировку и метильный заместитель, т.е. эти структурные элементы должны быть разделены не менее чем двумя звеньями углеродной цепи. Иначе, например в 2,2,4-триметилгексане, молекулы имеют сильное пространственное взаимодействие несвязанных атомов водорода (метильные группы при С-2 и С-4), приводящее к значительному увеличению энтальпии. На основании константы равновесия 2,2,4- и 2,2,5-триметилгексанов ($K_p = 27$) можно определить величину 1,3-взаимодействия для углеводородов алифатического ряда. Рассчитанная энергия этого взаимодействия, на основании экспериментально определенной величины $K_p = 27$, оказалась равной 3100 кал/моль (с учетом того, что 2,2,4-триметилгексан представляет собой смесь энантиомеров).

Влияние особенностей строения нонанов на их термодинамическую

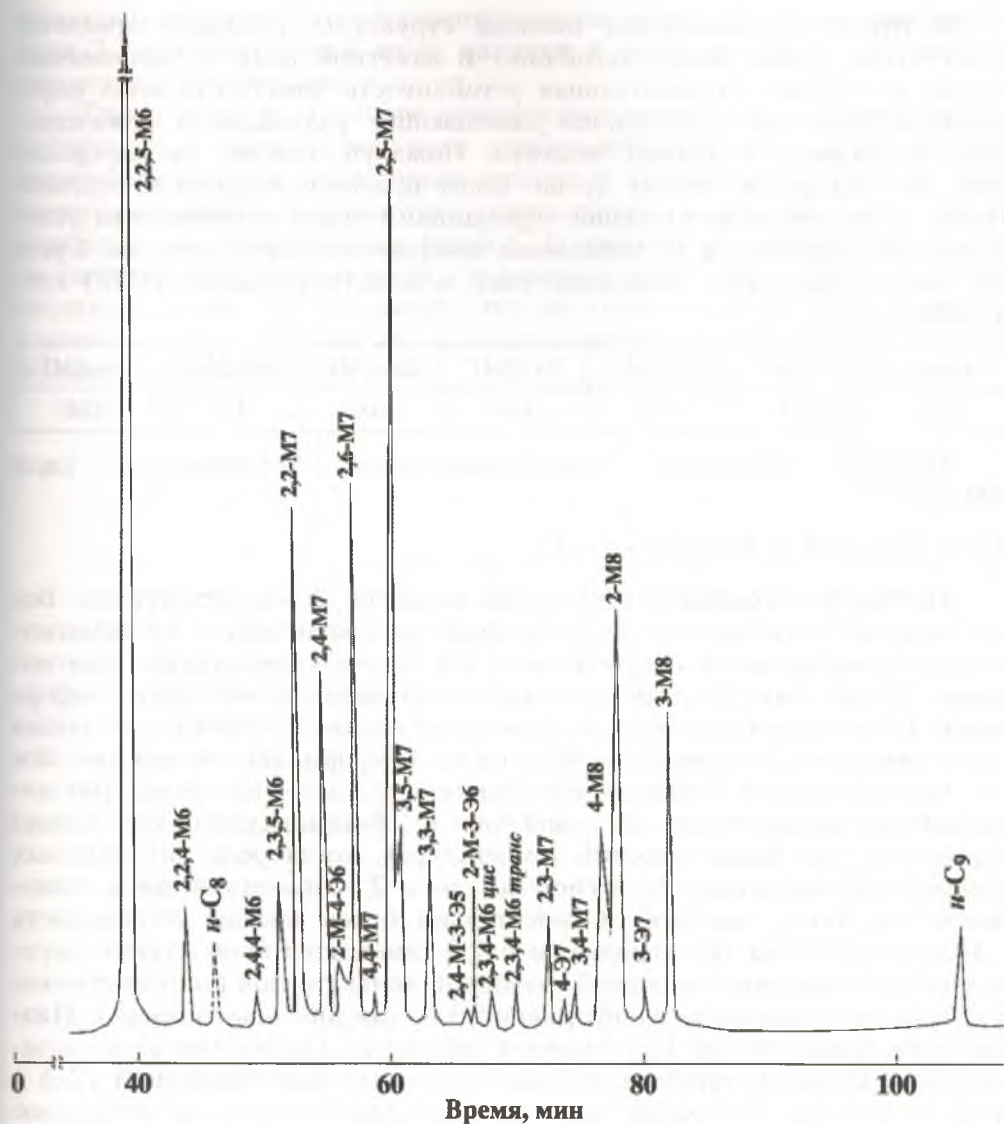


Рис. I.14. Хроматограмма равновесной (300 К) смеси нонанов.
Капиллярная колонка 100 м, сквалан, 80 °С

устойчивость становится особенно наглядным при разбивке углеводородов по типам замещения, как это сделано в табл. I.9.

Группа монозамещенных изомеров повторяет в основном закономерности, отмеченные ранее. Так же неустойчивы этилзамещенные углеводороды, а устойчивость метилзамещенных структур уменьшается в ряду:

2-метил- > 3-метил- > 4-метилзамещенные изомеры.

В группе дизамещенных нонанов структуры, имеющие этильный заместитель, также менее устойчивы и заметной роли в равновесных смесях не играют. Относительная устойчивость диметилгептанов определяется взаимным положением замещающих радикалов и особенностями конформаций данных молекул. Пожалуй, именно на материале этих углеводородов можно лучше всего продемонстрировать перспективность оценки относительной термодинамической устойчивости углеводородов, основанной на принципах конформационного анализа. Среднее число скошенных взаимодействий в диметилгептанах (ДМГ) следующее:

Изомер	2,6-ДМГ	2,5-ДМГ	2,4-ДМГ	2,3-ДМГ	3,5-ДМГ	3,4-ДМГ
Z_G	2,59	3,50	3,38	4,06	4,47	4,88

Порядок убывания термодинамической устойчивости (при 300 К):

2,5- > 2,6- > 2,4- > 3,5- > 2,3- > 3,4-.

Наиболее устойчивой структурой является 2,5-диметилгептан. Более высокая устойчивость этого изомера по сравнению с 2,6-диметилгептаном определяется отсутствием в последнем углеводороде энантиомеров. Кроме того, 2,5-диметилгептан имеет шесть устойчивых конформаций (с минимальным числом скошенных взаимодействий), в то время как в молекуле 2,6-диметилгептана таких конформаций только две. Все это предопределяет большую устойчивость 2,5-диметилгептана (по энтропийным показателям) по сравнению с 2,6-диметилгептаном. Характерно, что при более высоких температурах, когда роль энтропийных показателей возрастает, K_p в системе 2,6- и 2,5-диметилгептанов становится еще более высокой. Относительно более низкая устойчивость 2,4-диметилгептана (по сравнению с 2,5-диметилгептаном) также определяется в основном энтропией смещения конформеров (соответственно 3 и 6 более устойчивых конформаций для каждого энантиомера). Низкая термодинамическая устойчивость остальных диметилгептанов связана уже с большим средним числом скошенных взаимодействий (Z_G) в этих структурах. Поскольку этот фактор влияет только на энтальпию углеводородов, то концентрация всех этих структур при повышении температуры несколько возрастает (имеются в виду 2,3-, 3,4- и 3,5-диметилгептаны).

В ряду геминальных диметилзамещенных нонанов значительно более устойчивым является 2,2-диметилгептан, имеющий по сравнению с 3,3-диметилгептаном меньшее число скошенных взаимодействий. Однако при повышении температуры заметно растет относительная устойчивость 3,3-диметилгептана, что связано с наличием в 2,2-диметилгептане (так же как и в других 2,2-диметилалканах) дополнительной оси внутренней симметрии 3-го порядка, возникающей за счет вращения *трет-*бутильной группы. Эти закономерности в равновесных соотношениях 2,2- и 3,3-диметилгептанов являются общими для всех 2,2- и 3,3-дике-

тилалканов. Структура 4,4-диметилгептана менее устойчива, чем структура 3,3-диметилгептана, из-за наличия в этой молекуле оси внешней симметрии 2-го порядка.

Таким образом, в составе равновесных смесей нонанов наиболее устойчивыми и представляющими наибольший интерес для химической переработки нефти структурами являются монометилзамещенные углеводороды, диметилзамещенные углеводороды, в которых заместители разделены по крайней мере одной CH_2 -группой, и геминальные триметилзамещенные углеводороды, в которых заместители разделены как минимум двумя CH_2 -группами. Эти же типы структур будут занимать главенствующее положение и в равновесных смесях углеводородов большего молекулярного веса.

Глава 2

ЦИКЛОАЛКАНЫ (НАФТЕНЫ, ЦИКЛАНЫ)

Насыщенные циклические углеводороды (нафтены) являются наиболее интересной и наиболее трудно исследуемой частью любой нефти. Собственно говоря, эти углеводороды и определяют особое место нефтей как в ряду природных органических соединений, так и среди каустобиолитов.

По своему химическому строению нафтены далеко не одинаковы и различаются в первую очередь количеством циклов в молекуле. С ростом молекулярной массы нафтеноев повышается содержание в них полициклических молекул (рис. 1.15).

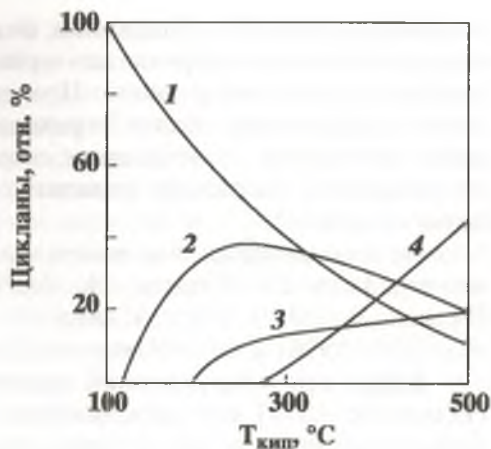
Хотя исследование строения нафтеноев проводится на протяжении более ста лет, начиная с работ основоположника химии циклических углеводородов нефтей В.В. Марковникова, все же только в последние 40–45 лет наши знания о строении сложных высокомолекулярных полициклических соединений значительно продвинулись вперед. Проведенные на молекулярном уровне исследования показали, что особенно важную роль в составе полициклических нафтеноев имеют соединения изопреноидного типа строения.

Все нафтены можно условно разбить на две большие группы: моно- и полициклические углеводороды. Состав и строение углеводородов первой группы, особенно низкокипящих, исследованы достаточно подробно. По традиции моноциклические углеводороды делятся на группы пяти- и шестичленных нафтеноев. Благодаря известным методам каталитического дегидрирования особенно хорошо были изучены нафтены с шестичленными кольцами. Следует, однако, иметь в виду, что концентрация *гем*-замещенных углеводородов ряда циклогексана, начиная с цикланов C_8 и выше, становится уже весьма заметной, что, конечно, не может не отразиться на результатах дегидрирования. Таким образом, метод каталитического дегидрирования применительно к высшим нафтенам, особенно если учесть значительные концентрации сложных полициклических систем, имеет ограниченное применение. Предпочтительней определять строение углеводородов методами хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии, а также встречным синтезом эталонов.

Для полициклических углеводородов необходимо использовать иные принципы классификации, так как нередко в одной молекуле могут находиться как пяти-, так и шестичленные кольца. Видимо, более правильно классифицировать эти углеводороды в соответствии с числом

Рис. 1.15. Относительное распределение по типу структур в нефти месторождения Грязевая Сопка.

Углеводороды: 1 – моноциклические; 2 – бициклические; 3 – трициклические; 4 – тетра- и более циклические



циклов в молекуле, а также в соответствии с характеристикой самой полициклической системы: число циклов, число атомов углерода в циклической части молекулы, тип сочленения колец друг с другом, принадлежность углеводородов к определенному классу природных соединений (например, стераны, тритерпаны) и т.д.

Рассматриваемые далее нафтены будут сгруппированы в соответствии с числом циклов в молекуле, начиная с моноциклических и кончая пентациклическими углеводородами.

2.1. СТЕРЕОХИМИЯ ЦИКЛАНОВ

В настоящем разделе особое внимание будет уделено определению термодинамической устойчивости диастереомеров, так как из всех физико-химических показателей относительная термодинамическая устойчивость наиболее тесно и однозначно связана с их пространственным строением (особенности стереохимического строения отдельных эпимеров и структурных изомеров рассмотрены на моделях Дрейдинга).

Рассмотрение, казалось бы, чисто теоретических вопросов, посвященных связи между строением и термодинамической устойчивостью эпимерных углеводородов, имеет большое теоретическое значение. Дело в том, что природа, как правило, изначально создает термодинамически слабоустойчивые углеводороды, и процессы «старения» (созревания) биологических молекул в земной коре тесным образом связаны с изменением их стереохимии (с образованием термодинамически более устойчивых углеводородов). В частности, общим направлением этих превращений является эпимеризация одного или нескольких хиральных центров исходных стереоспецифичных биоорганических молекул, ведущая к появлению термодинамически более устойчивых 17 α H-гопанов, 14 β H, 17 β H-изостеранов и пр. Поэтому при исследовании стереохимических особенностей стеранов или гопанов, находящихся в рассеянном ор-

ганическом веществе различных геологических отложений, всегда можно оценить степень «созревания» органической массы в конкретных отложениях изучаемого региона. При этом наиболее важным моментом является определение факта перехода от стереохимии биологических стеранов и гопанов к нефтяным стеранам и гопанам («стереохимическое созревание»). Сказанное относится и к другим углеводородам, содержащимся в нефтях.

Основы конформационного анализа подробно и хорошо изложены в монографиях Э. Илиела, Н. Аллинжера, С. Энжиала, Г. Моррисона [Илиел Э., 1965; 1971; Илиел Э. и др., 1969], В.М. Потапова [Потапов В.М., 1976] и Ал.А. Петрова [Петров Ал.А., 1981].

Типы пространственной изомерии. По предложению Э. Илиела [Илиел Э., 1971], все пространственные изомеры (стереоизомеры) могут быть разделены на две группы: диастереомеры и энантиомеры (оптические или зеркальные изомеры). При этом все изомеры, не являющиеся зеркальными отображениями друг друга, называются диастереомерами. В химии углеводородов (в частности, в химии углеводородов нефти) основное внимание уделялось именно диастереомерам, за которыми, может быть не совсем строго, закрепилось название «пространственные изомеры».

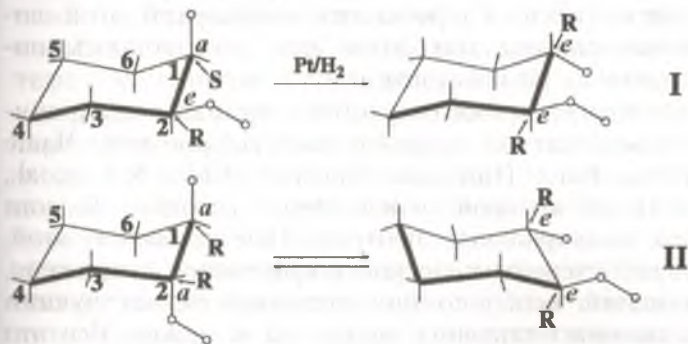
Поскольку в дальнейшем будет рассматриваться именно этот тип изомерии, то мы будем использовать оба эти термина, т.е. диастереомеры (эпимеры), или пространственные изомеры. Оптические изомеры (энантиомеры) здесь рассматриваться не будут.

Обычно считается, что необходимым условием существования в молекуле диастереомеров является наличие в ней двух или более хиральных центров (асимметрических атомов углерода). Однако условие это является скорее достаточным, чем необходимым, так как можно назвать целую серию соединений, лишенных хиральных центров¹, однако обладающих пространственной изомерией (1,4-диметилциклогексан, 3,7-диметилбицикло[3.3.0]октан, 1,4-диметиладамантан и др.). Пространственная изомерия возникает здесь благодаря тому, что заместители расположены по разные стороны плоскости симметрии, проходящей через атомы углерода, связанные с этими заместителями.

Вместе с тем, чаще всего диастереомеры присущи углеводородам, имеющим в молекуле несколько хиральных центров. Общее число таких изомеров (A) легко рассчитать по известной формуле $A = 2^{n-1}$ (где n – число хиральных центров). Однако при этом необходимо помнить, что наличие элементов симметрии в молекуле может значительно снизить общее число диастереомеров. Так, например, в 1,2,4,5-тетраметилциклогексане (четыре хиральных центра) существует только пять пространственных изомеров, а в 1,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексане – восемь.

¹Хиральный – от греческого слова «рука». Термины «хиральный центр», «хиральная молекула» более правильно отражают реальные свойства, чем термины «асимметрический атом углерода» или «диссимметричная молекула», так как существуют диссимметричные (хиральные) молекулы, имеющие элементы симметрии. Например, *транс*-1,3-диметилциклопентан обладает осью симметрии 2-го порядка.

Конфигурация и конформация. В монографии Илиела [Илиел Э., 1971] указывается, что в определенной области энергетических барьеров (10–20 ккал/моль) нельзя четко определить различие между конфигурационной и конформационной изомерией. Поэтому каждый исследователь, работающий в этой области, сам должен выбрать терминологию, сформулировать ее основы и последовательно придерживаться этих основ. К счастью, для рассматриваемых в настоящем пособии соединений как конфигурационные, так и, что особенно важно, конформационные изменения не сопряжены со столь большими энергетическими изменениями. Поэтому мы вправе сформулировать те существенные различия между конформацией и конфигурацией насыщенных углеводородов, которые и будут положены в основу дальнейших рассмотрений. Под конфигурацией мы будем понимать расположение атомов (или группы атомов) в пространстве вокруг асимметрической части молекулы, в частности, вокруг хиральных центров. Понятие «конформация» включает в себе обозначение одного из бесконечно возможных расположений атомов (определенной молекулы) в пространстве, которые могут возникнуть в результате вращения вокруг ординарных, в нашем случае углерод-углеродных, связей. Конфигурация диастереомеров (как алканов, так и циклоалканов) зависит от конфигурации хиральных центров данной молекулы. Необходимо подчеркнуть, что конфигурация диастереомеров (алканов или циклоалканов) является строго фиксированной и может измениться только под воздействием специальных катализаторов, по сути дела так же, как может измениться строение насыщенных углеводородов. Изменение конфигурации диастереомеров обязательно сопряжено с разрывом и образованием связей С–Н (реже С–С). Конформационные же изменения протекают без разрыва каких-либо связей, т.е. протекают за счет свободного вращения группы атомов вокруг связей С–С. Ниже приведено изображение конфигурационных (I) и конформационных (II) превращений:



В первом случае *цис*-1-метил-2-этилциклогексан претерпевает эпимеризацию² (изменение конфигурации) хирального центра С-1, резуль-

²Эпимеризацией мы будем называть изменение конфигурации одного или части хиральных центров молекулы. Следствием эпимеризации является изменение пространственного строения (конфигурации) молекулы.

татом чего является его конфигурационная изомеризация в *транс*-1-метил-2-этилциклогексан.

Во втором случае менее устойчивый конформер *транс*-1-метил-2-этилциклогексана, имеющий аксиальную ориентацию метильного и этильного заместителей, превращается в более устойчивый конформер с экваториальной ориентацией заместителей. Конфигурация хиральных центров С-1 и С-2 при этом, естественно, не меняется (в данном случае не меняется также и относительная ориентация заместителей).

По легкости конформационных изменений все насыщенные углеводороды могут быть разбиты на две основные группы: а) конформационно жесткие и б) конформационно подвижные соединения.

В конформационно подвижных системах изменение конформаций осуществляется за счет свободного вращения вокруг связей С-С и не сопряжено с возникновением каких-либо деформаций валентных углов или связей.

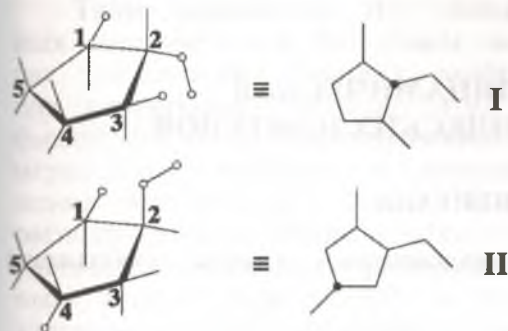
В конформационно жестких соединениях изменение конформаций затруднено и существует однозначная связь конфигурации хиральных центров и относительной ориентации заместителей.

Возможно также существование группы соединений смешанного строения, где в одной молекуле сочетаются подвижные и жесткие части. Когда мы говорим о конформационно подвижных молекулах или частях молекул, то нас в рассматриваемом аспекте интересует лишь свободное вращение тех элементов молекул, где находятся хиральные центры.

В химии углеводов исторически сложилось так, что стереохимически значительно более изученными являются конформационно жесткие молекулы, в основе которых лежат такие системы, как циклопентан, циклогексан, декалин, адамантан и т.д. В то же время стереохимия таких конформационно подвижных систем, как алканы, дициклопентилы и дициклогексилы с заместителями в разных кольцах, алкилцикланы, имеющие хиральные центры в алифатической цепи, рассмотрена лишь в весьма ограниченном числе работ. Стереохимия соединений этой последней группы достаточно сложна, тем более, что даже вопросы номенклатуры здесь еще далеко не разработаны.

Номенклатура. В настоящее время отсутствует единая общепринятая стереохимическая номенклатура органических соединений. Чаще всего используется система Кана-Ингольда-Прелога [Cahn R.S. et al., 1966a] (RS-номенклатура), по которой определяется условная R- или S-конфигурация каждого из хиральных центров. Использование этой, несомненно исчерпывающей стереохимической информации, сопряжено, однако, с рядом затруднений, особенно при попытках реконструкции особенностей пространственного строения молекулы в целом. Все это заставляет исследователей обращаться к более простым обозначениям стереохимических особенностей тех молекул, с которыми приходится встречаться в своих работах. Так возникла α , β -номенклатура стероидов и тритерпеноидов (Физер). Сохранила свое значение и фишеровская номенклатура сахаров [Физер Л., Физер М., 1964]. В химии нефти (химии углеводов) такой исторически сложившейся номенклатурой

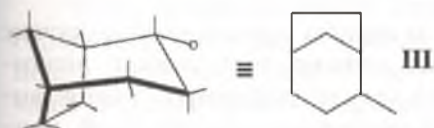
является *цис*, *транс* – обозначение относительного пространственного расположения различных атомов или групп. Кроме приставок *цис* и *транс*, широкое распространение получили и другие близкие по смыслу названия, например: *эндо*, *экзо*; *син*, *анти* и пр. В монографии Ал.А. Петрова [Петров Ал.А., 1971] применялась номенклатура, по которой отсчитывается взаимное расположение заместителей попарно от каждого предыдущего с каждым последующим в порядке нумерации атомов углерода в цикле. Например:



I – 1,3-диметил-2-этилциклопентан-*транс*, *транс*;

II – 1-метил-3-этил-4-метилциклопентан-*цис*, *транс* или 1,4-диметил-2-этилциклопентан-*цис*, *транс*;

III – 2-метилбицикло[3.2.1]октан-*эндо*.



В настоящем пособии мы также широко будем пользоваться этими обозначениями. Кроме пространственных изображений стереоизомеров, нами будут применяться также и плоские изображения, где жирной точкой будет указан атом водорода, направленный вверх от плоскости чертежа (см., например, соединения I и II).

Использование этих обозначений для стереохимической характеристики углеводородов связано с особенностями развития работ по химии углеводородов нефти. Дело в том, что в отличие от исследователей других природных соединений, специалистам в области химии углеводородов чаще всего приходится определять не конфигурацию отдельных хиральных центров, а относительное пространственное расположение атомов, групп или порядок сочленения циклов, т.е. приходится иметь дело не с характеристикой отдельных энантиомеров, а с характеристикой пространственного строения диастереомеров в целом. Поэтому очень часто отпадает необходимость применения сложной R, S-номенклатуры, созданной, главным образом, для определения конфигурации хиральных центров в оптических изомерах. Например, название *транс*-1,2-диметилциклогексан уже определяет пространственное строение этой молекулы, и нас не интересует (вернее, пока не интересует),

что на самом деле находящийся в нефти углеводород является, скорее всего, рацемической смесью R, R- и S, S-1,2-диметилциклогексанов. Конечно, относительное пространственное расположение заместителей и конфигурация рассматриваемых хиральных центров для конформационно жестких молекул взаимосвязаны. Однако переход от одного типа обозначения к другому в общем случае, как уже указывалось, не столь прост и чаще всего без использования пространственных моделей невозможен.

2.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ НАФТЕНОВ

2.2.1. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЦИКЛОПЕНТАНА

Основные конформации цикlopentанового кольца изображены ниже:



В плоской (планарной) форме (а) молекула цикlopentана почти свободна от «байеровского» напряжения, однако испытывает значительные напряжения из-за взаимодействия *цис*-вицинальных атомов водорода. Напряжение это соответствует напряжению заслоненной конформации этана и обычно называется «питчеровским» напряжением [Kilpatrick J. et al., 1947] по имени исследователя, впервые его рассчитавшего. В непланарных конформациях цикlopentана конверт (б; имеет плоскость симметрии C_s) и полукресло (в; характеризуется наличием оси симметрии 2-го порядка C_2), питчеровские напряжения отчасти снимаются. Считается, что в конформации конверт выступающий атом углерода (вершина клапана) строго не фиксирован и каждый атом углерода пятичленного кольца попеременно может занять место вершины клапана [Chan S. et al., 1960; Douslin D. & Huffmann H., 1946]. В самом цикlopentане переход от формы полукресла к конверту (и обратно) не связан с существенным изменением энергии [Brutcher F. et al., 1959]. По данным работы [Epstein M. et al., 1949], наиболее устойчивая конформация метилциклопентана имеет форму конверта с металльным радикалом на вершине клапана.

Данные ЯМР ^{13}C показали отсутствие взаимодействия металльных радикалов в различных стереоизомерах 1,3-диметилциклопентана с водородными атомами кольца [Roberts J. et al., 1971]. В этой же работе имеются указания на то, что «складчатость» пятичленного кольца выражена не так резко, как в циклогексане.

В то же время в полициклических системах, таких, как, например, бицикло[4,3,0]нонан, бицикло[3,2,1]октан или бицикло[2,2,1]гептан, где циклопентановое кольцо находится в различных сочетаниях с другими циклическими системами, искажение формы циклопентанового кольца становится весьма значительным и конформации конверт или полукресло являются обычными. В некоторых молекулах (норборнан) это искажение приводит также к заметному изменению «байеровского» валентного угла.

Типы замещения. Для понимания стереохимии полизамещенных циклопентанов (в общем виде это справедливо и для других циклических систем) необходима определенная классификация структурных изомеров этих углеводов. Закономерности в физических и физико-химических свойствах пространственных изомеров могут меняться в зависимости от относительного расположения заместителей в кольце. Под различными вариантами взаимного расположения мы имеем в виду типы замещения. К различным типам замещения полиалкилциклопентанов (не считая геминально замещенных) следует отнести: 1,2- и 1,3-дизамещенные; 1,2,3- и 1,2,4-тризамещенные; 1,2,3,4-тетразамещенные и 1,2,3,4,5-пентазамещенные углеводороды. Каждому из указанных типов замещения будет соответствовать своя стереохимическая картина распределения пространственных изомеров как по физическим, так и по физико-химическим свойствам.

В большинстве работ физическим свойством, определяющим пространственное расположение заместителей, считается температура кипения стереоизомеров. В настоящее время вместо температуры кипения чаще используется ее современная модификация – относительное время удерживания (на неполярных фазах), определяемое методом ГЖХ. Однако более простая и однозначная связь существует между конфигурацией и термодинамическими свойствами пространственных изомеров. В дальнейшем за основу классификации нами будет взято именно это важнейшее физико-химическое свойство и на многочисленных примерах будет показана связь между пространственным строением стереоизомеров и их термодинамической устойчивостью.

1,2-Диалкилциклопентаны. Имеющийся экспериментальный материал по равновесию 1,2- диметилциклопентанов помещен в табл. I.10 [Арефьев О.А. и др., 1964]. (В табл. I.10, как и большинстве таблиц данного пособия, пространственные изомеры одной структуры помещены в порядке их элюирования на неполярных фазах: сквалан и апиезон.)

Количество неустойчивого *цис*-эпимера в равновесных смесях меняется в довольно узких пределах: от 11 до 18 % (при 600 К) и практически не зависит от молекулярного веса.

Характерно, что количество *цис*-эпимера закономерно уменьшается по мере увеличения молекулярного веса заместителей, находящихся в заслоненной конформации: метил – метил 18 %; метил – алкил 14–15 %; алкил – алкил 11–12 %.

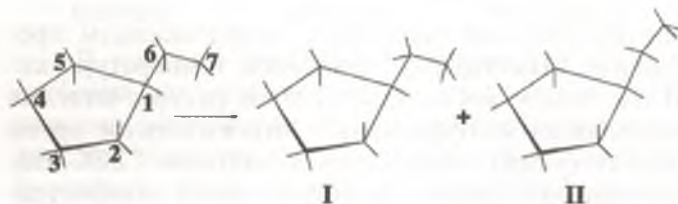
Таблица I.10

Равновесные концентрации изомеров 1,2-диалкилциклопентанов (эксперимент)

Углеводород	Изомер	Равновесная концентрация, %	
		500 К	600 К
1,2-Диметилциклопентан	<i>транс</i>	84,1	82,0*
	<i>цис</i>	15,9	18,0
1-Метил-2-этилциклопентан	<i>транс</i>	88,0	85,5
	<i>цис</i>	12,0	14,4
1-Метил-2-пропилциклопентан	<i>транс</i>	87,2	85,4
	<i>цис</i>	12,8	14,6
1,2-Диэтилциклопентан	<i>транс</i>	90,8	88,9
	<i>цис</i>	9,2	11,1
1-Этил-2-пропилциклопентан	<i>транс</i>	89,7	87,7
	<i>цис</i>	10,3	12,3
1-Этил-2-бутилциклопентан	<i>транс</i>	91,0	89,1
	<i>цис</i>	9,0	10,9
1,2-Дипропилциклопентан	<i>транс</i>	90,6	88,4
	<i>цис</i>	9,4	11,6
1-Пропил-2-бутилциклопентан	<i>транс</i>	89,7	87,7
	<i>цис</i>	10,3	12,3

*Расчетным путем получено 81,7 % *транс*- и 18,3 % *цис*-изомера [Сталл Д. и др., 1971].

Несколько слов о конформации этильного (пропильного и т.д.) замещения в циклопентановом кольце.



Метильная группа С-7 в результате свободного вращения вокруг связи 6–1 может принимать ряд конформаций. Более устойчивыми из них будут те (I и II), в которых связи 6–7 и 1–2, а также 6–7 и 1–5 будут находиться в одной плоскости, т.е. примут трансoidное расположение. Заместители при С-2 и С-5 (особенно находящиеся по ту же сторону плоскости цикла), ограничивают свободное вращение вокруг связи 6–1. Можно предположить, что меньшая устойчивость *цис*-1-метил-2-этилциклопентанов (по сравнению с *цис*-1,2-диметилциклопентаном) заключена в том, что из двух возможных конформаций, аналогичных I и II, реализуется лишь первая. В то же время в конформации II взаимодействие концевых метильных групп будет значительным, что должно отразиться на энтропии конформационного смещения этих изомеров.



Для конформационного анализа полиалкилциклопентанов величина 1800 кал/моль определяет (в среднем) энергетическую величину так называемого *цис*-вицинального взаимодействия – величину столь же важную, как конформационная энергия (разница между энергией аксиально и экваториально ориентированных заместителей) для углеводов ряда циклогексана.



$$\Delta H = 1800 \text{ кал/моль}$$

1,3-Диалкилциклопентаны. 1,3-Дизамещенные циклопентаны также имеют по два пространственных изомера: *цис*- и *транс*-. Рассматривая пространственные изображения этих углеводов, нетрудно убедиться в отсутствии в обоих изомерах взаимодействия не связанных между собой атомов.



Следствием этого является близкая термодинамическая устойчивость рассматриваемых углеводов, *цис*-изомер 1,3-диметилциклопентана (как и всех других углеводов этого типа замещения, имеющих одинаковые заместители) является мезо-формой, в то время как *транс*-изомер – *dl*-парой, имеющей ось симметрии 2-го порядка. При разных заместителях все углеводороды являются *dl*-парами, лишенными элементов симметрии.

Бирчем с сотрудниками [Birch S. & Dean R., 1953] было однозначно доказано, что среди 1,3-диметилциклопентанов *транс*-изомер имеет более высокую температуру кипения, хотя разница эта в данном случае не столь велика, как для 1,2-диметилциклопентанов.

Из приведенных в табл. I.11 результатов [Арефьев О.А. и др., 1966] особого внимания заслуживает тот факт, что даже в *цис*-1-метил-3-*трет*бутилциклопентане – углеводороде, имеющем достаточно объемистый заместитель – полностью отсутствует взаимодействие несвязанных между собой атомов.

1,2,3-Триалкилциклопентаны. Пространственную конфигурацию стереоизомеров три- и тетраалкилциклопентанов удалось установить при помощи стереоспецифического синтеза отдельных изомеров путем метилирования [Арефьев О.А. и др., 1966]. Рассмотрим вначале некоторые вопросы стереохимии этих единений. В общем случае при разных

Таблица I.11

Равновесные концентрации изомеров 1,3-диалкилциклопентанов (эксперимент)

Углеводород	Изомер	Равновесная концентрация, %	
		500 К	600 К
1,3-диметилциклопентан	<i>цис</i>	48	49*
	<i>транс</i>	52	51
1-метил-3-этилциклопентан	<i>цис</i>	47	48
	<i>транс</i>	53	52
1-метил-3-пропилциклопентан	<i>цис</i>	47	48
	<i>транс</i>	53	52
1-метил-3-третбутилциклопентан	<i>цис</i>	47	48
	<i>транс</i>	53	52
1,3-дипропилциклопентан	<i>цис</i>	47	48
	<i>транс</i>	53	52

*Расчетным путем получено 63 % *цис*- и 37 % *транс*-изомера [Сталл Д. и др., 1971].

(или несимметрично расположенных) заместителей 1,2,3-триалкилциклопентаны могут иметь четыре пространственных изомера. При одинаковых или симметрично расположенных заместителях количество стереоизомеров сокращается до трех. Отмеченное уже выше влияние *цис*-вицинального взаимодействия на относительную термодинамическую устойчивость получило свое подтверждение и дальнейшее развитие и для 1,2,3-триметилзамещенных циклопентанов. Рассмотрим это на примере 1,2-диметил-3-этилциклопентана. Четыре изомера этого углеводорода могут быть разбиты на три группы, различающиеся числом *цис*-вицинальных взаимодействий:



В соответствии с увеличением числа *цис*-вицинальных взаимодействий происходит и уменьшение термодинамической устойчивости диастереомеров (табл. I.12, I.13). В то же время устойчивость пространственных изомеров внутри групп, как и следовало ожидать, более близкая. Закономерности изменения температур кипения диастереомеров те же (рис. I.16).

Результаты экспериментального определения равновесных концентраций ряда 1,2,3-тризамещенных циклопентанов приведены в табл. I.12. За исключением 1,2-диметил-3-этилциклопентана, все углеводороды

Таблица I.12

Равновесные концентрации изомеров 1,2,3-триалкилциклопентанов (эксперимент)

Углеводород	Изомер	Равновесная концентрация, %	
		500 К	600 К
1,2,3-Триметилциклопентан	<i>транс, транс</i>	71,0	65,0
	<i>транс, цис</i>	26,0	31,4
	<i>цис, цис</i>	3,0	3,6
1,2-Диметил-3-этилциклопентан	<i>транс, транс</i>	75,0	70,7
	<i>транс, цис</i>	8,3 } 22,3	9,7 } 26,3
	<i>цис, транс</i>	14,0 }	16,6 }
1,3-Диметил-2-этилциклопентан	<i>цис, цис</i>	2,7	3,0
	<i>транс, транс</i>	76,0	71,4
	<i>транс, цис</i>	21,5	25,6
1-Метил-2,5-диэтилциклопентан	<i>цис, цис</i>	2,5	3,0
	<i>транс, транс</i>	77,5	72,6
	<i>транс, цис</i>	20,2	24,4
	<i>цис, цис</i>	2,3	3,0

имеют симметричное замещение и, следовательно, псевдоасимметрический атом углерода (C-2).

Как общую закономерность можно отметить в условиях равновесия близкие соотношения между стереоизомерами различных групп, т.е. между стереоизомерами, отличающимися числом *цис*-вицинальных взаимодействий (*транс, транс, транс, цис* и *цис, цис*).

Совпадение между рассчитанными и экспериментально определенными равновесными концентрациями достаточно хорошее.

1,2,4-Триалкилциклопентаны. Углеводороды этого типа замещения имеют в общем случае также четыре пространственных изомера. При симметричном расположении заместителей или при их равноценности

Таблица I.13

Равновесные концентрации изомеров 1,2,3-триалкилциклопентанов (600 К) (расчет)

Углеводород	Изомер	Число вицинальных взаимодействий*	Энтропийный фактор	ΔH , кал/моль	Равновесная концентрация, %
1,2,3-Триметилциклопентан	<i>транс, транс</i>	0	<i>мезо</i>	0,0	66,5
	<i>транс, цис</i>	1	<i>dl</i>	1800	29,5
	<i>цис, цис</i>	2	<i>мезо</i>	3600	4,0
1,2-Диметил-3-этилциклопентан	<i>транс, транс</i>	0	<i>dl</i>	0,0	66,5
	<i>транс, цис</i>	1	<i>dl</i>	1800	15 } 30**
	<i>цис, транс</i>	1	<i>dl</i>	1800	15 }
	<i>цис, цис</i>	2	<i>dl</i>	3600	3,5

*Здесь и далее, если не указано специально, вицинальные взаимодействия.

**Можно получить еще более точные данные о распределении углеводородов внутри второй группы, если учесть разницу в *цис*-вицинальных замещениях между метильными и между метильными и этильными радикалами (см. данные по 1,2-диалкилциклопентанам).

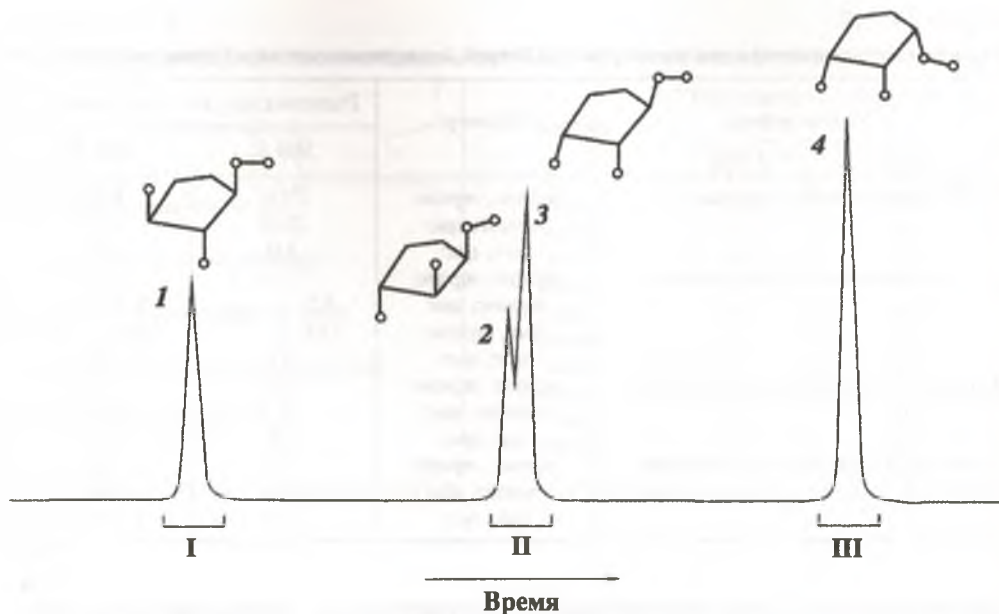
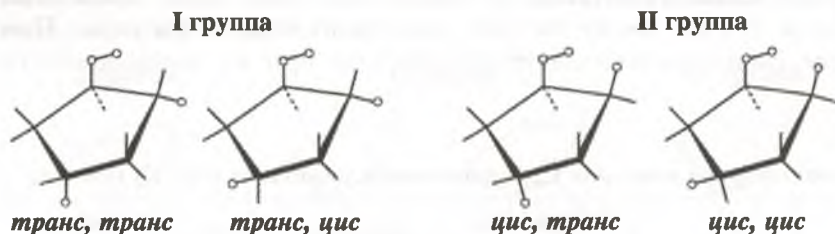


Рис. 1.16. Хроматограмма смеси диастереомеров 1,2-диметил-3-этилциклопентана: I—III — группы диастереомеров. Капиллярная колонка, сквалан

число изомеров сокращается до трех. Схематическое изображение всех возможных пространственных изомеров удобно рассмотреть на примере 1,4-диметил-2-этилциклопентана.



Здесь, так же как и в 1,2,3-триметилциклопентанах, принадлежность того или иного изомера к определенной группе обусловлена взаимным положением вицинальных заместителей. Более устойчивые эпимеры I группы не имеют *цис*-вицинальных взаимодействий, в то время как для эпимеров II группы характерно одно такое взаимодействие. Изомеры, находящиеся внутри каждой группы, подобно стереоизомерным 1,3-диалкилциклопентанам должны иметь близкую термодинамическую устойчивость.

Аналогичные закономерности имеют и температуры кипения стереоизомерных 1,2,4-триалкилциклопентанов, о чем свидетельствует хроматограмма полученного в процессе синтеза (неравновесного) 1,4-диметил-2-этилциклопентана (рис. 1.17).

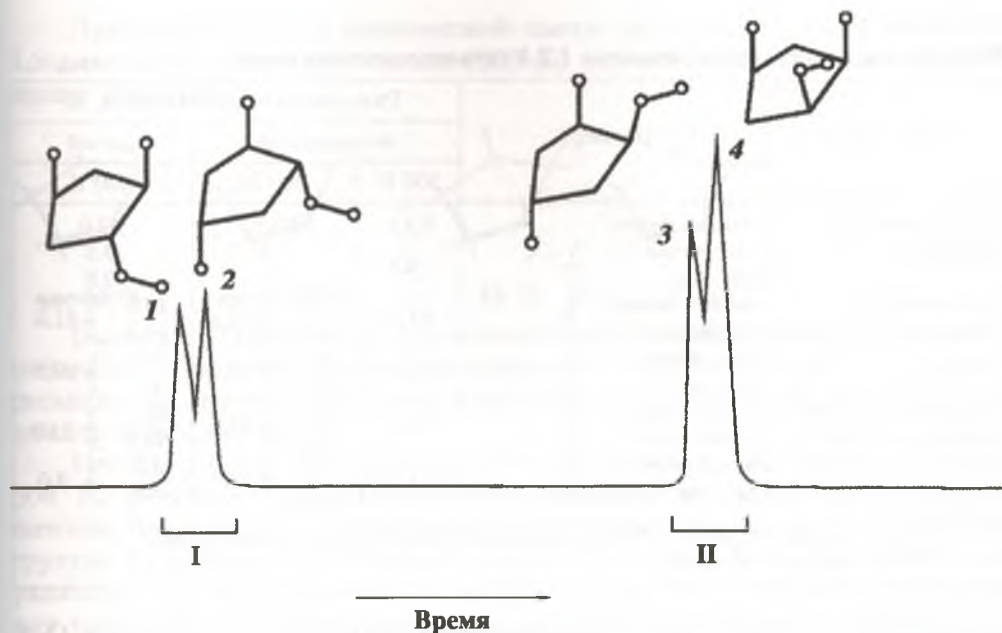
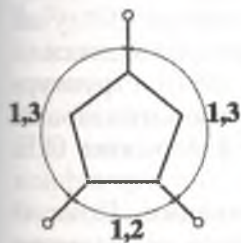


Рис. 1.17. Хроматограмма смеси диастереомеров 1,4-диметил-2-этилциклопентана: I, II — группы диастереомеров. Капиллярная колонка, сквалан

Замещение циклопентанового кольца типа 1,2,4- можно по существу рассматривать как совокупность двух замещений типа 1,3- и одного замещения типа 1,2-.



Учитывая энергетическую равноценность *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диалкилциклопентанов, можно было заранее предположить, что главным фактором, определяющим устойчивость того или иного диастереомера, в данном случае также является взаимное расположение вицинальных заместителей. Поэтому распределение стереоизомерных 1,2,4-триалкилциклопентанов по термодинамической устойчивости должно быть следующим: соотношение между I и II группами определяется взаимным положением 1,2-заместителей и должно походить на соотношение между *транс*- и *цис*-1,2-диалкилциклопентанами; соотношение же изомеров внутри групп должно напоминать соотношение стереоизомерных 1,3-диалкилциклопентанов, т.е. стереоизомеры внутри групп должны находиться в условиях равновесия в приблизительно одинаковых

Таблица 1.14

Равновесные концентрации изомеров 1,2,4-триалкилциклопентанов

Углеводород	Изомер	Равновесная концентрация, %		
		эксперимент		расчет
		500 К	600 К	600 К
1,2,4-Триметил-циклопентан*	<i>транс, транс</i>	85,2	83,5	82,0
	<i>цис, транс</i>		7,4	9,0
	<i>цис, цис</i>	14,8	9,1	9,0
1,4-Диметил-2-этилциклопентан*	<i>транс, транс</i>		40,6	40,5
	<i>транс, цис</i>	87,8	45,7	40,5
	<i>цис, транс</i>		6,6	5,5
	<i>цис, цис</i>	12,2	7,1	4,5
	<i>транс, транс</i>		41,7	40,5
1,4-Диметил-2-гексилциклопентан**	<i>транс, цис</i>	89,0	45,3	40,5
	<i>цис, транс</i>		6,2	4,5
	<i>цис, цис</i>	11,0	6,8	4,5
			86,3	81,0
			13,7	10,0
			87,0	81,0
			13,0	9,0

Транс, транс*-Изомер – *dl*-пара, остальные два эписмера – *мезо*-формы.Все изомеры – *dl*-пары.

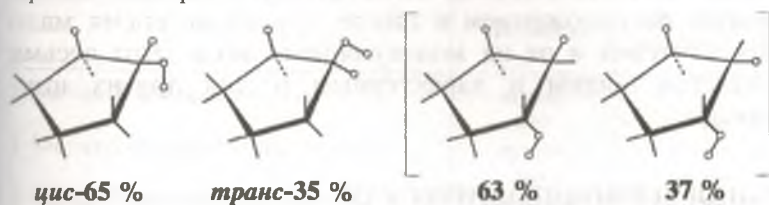
концентрациях. Полученные экспериментальные данные [Арефьев О.А. и др., 1966] полностью подтвердили эти предположения. В табл. 1.14 приведены составы равновесных смесей ряда углеводородов рассматриваемой структуры. Характерно, что и в этих случаях соотношения между пространственными изомерами в условиях равновесия определяются только типом замещения циклопентанового кольца и не зависят от молекулярного веса углеводородов.

1,2,3,4-Тетраалкилциклопентаны. Углеводороды этого типа замещения существуют в виде восьми пространственных изомеров. В случае одинаковых заместителей число диастереомеров сокращается до шести.

1,2,3,4,5-Пентаалкилциклопентаны. Углеводороды этого структурного типа должны иметь десять стереоизомеров. В случае одинаковых заместителей число изомеров сокращается до четырех [Морозова О.Е. и др., 1971].

Полиалкилциклопентаны с геминальными заместителями. Присутствие геминальной группы в циклопентановом кольце мало сказывается на относительной термодинамической устойчивости пространственных изомеров. Так, в равновесной смеси стереоизомеров 1,1,3,4-тетраметилциклопентана (при 600 К) присутствует 83,5 % *транс*- и 16,5 % *цис*-изомера, что хорошо согласуется с равновесными концентрациями *транс*- и *цис*-1,2-диметилциклопентанов; заметно различаются и температуры кипения этих диастереомеров. Напротив, температуры кипения *цис*- и *транс*-изомеров 1,1,2,4-тетраметилциклопентана оказались столь близки, что разделить эти стереоизомеры не удалось даже при помощи самых эффективных капиллярных колонок. Это согласуется с близкими значениями температур кипения *цис*- и *транс*-1,3-диметилциклопентанов. Вероятнее всего, что и термодинамическая устойчивость пространственных изомеров 1,1,2,4-тетраметилциклопентана одинакова.

Любопытно, что в равновесной смеси пространственных изомеров 1,2-диметил-1-этилциклопентана (600 К) присутствует 65 % *цис*- и 35 % *транс*-изомеров.



Большая устойчивость *цис*-изомера может быть объяснена уже отмечавшейся разницей в конформационном смещении различных диастереомеров (в *цис*-изомере конформационная подвижность этильного радикала несколько выше).

Интересно, что равновесное соотношение пространственных изомеров 1,2-диметил-1-этилциклопентана совпадает с равновесным соотношением близких по типу строения пространственных изомеров второй группы 1,2-диметил-3-этилциклопентана (см. табл. 1.12, рис. 1.16). Это указывает на перспективность метода структурно-группового подобия для приближенной априорной оценки термодинамической устойчивости пространственных изомеров.

При понижении температуры в равновесии будет преобладать (если, конечно, стереоизомеры имеют различное число *цис*-вицинальных взаимодействий) один – более устойчивый – диастереомер. Так, при 300 К в равновесии для 1,2-диметилциклопентанов было найдено 96 % *транс*- и 4 % *цис*-изомера; для 1,3-диметилциклопентана – 52 % *цис*- и 48 % *транс*-изомера; для 1,2,3-триметилциклопентана – 96 % *транс*, *транс*-, 4 % *транс*, *цис*- и лишь следы *цис*, *цис*-изомера; для 1,2,4-триметилциклопентана – 95 % *транс*, *цис*-, 2,6 % *цис*, *цис*- и 2,4 % *цис*, *транс*-изомера.

Таким образом, содержание пространственного изомера в равновесной смеси может служить достаточно надежной характеристикой его конфигурации, и современная редакция правила Ауверса-Скита может быть следующей: среди эпимерных пар 1,2-диалкилциклопентанов термодинамически более устойчивым является *транс*-изомер и чем больше *цис*-вицинальных заместителей в циклопентановом кольце, тем ниже его относительная концентрация в равновесной смеси и тем выше его температура кипения. Пространственное расположение заместителей, удаленных друг от друга (1,3-замещение), не оказывает заметного влияния на устойчивость геометрических изомеров. Эти закономерности являются общими для любых циклопентановых углеводородов и могут быть, в известных пределах, распространены и на более сложные полициклические системы, содержащие пятичленные циклы.

Другой важный вывод из рассмотренного материала – это наличие так называемого структурно-группового равновесного состояния, характерного для пространственных изомеров одного типа замещения. Вывод этот может быть сформулирован следующим образом: стереохимическая

картина распределения пространственных изомеров по степени их термодинамической устойчивости связана только с типом замещения циклопентанового кольца, т.е. с количеством заместителей и их относительным пространственным расположением в цикле, и в то же время мало зависит от типа заместителей и от их молекулярного веса. Этот весьма важный вывод является общим и характерным и для других циклических углеводородов.

2.2.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕВОДОРОВ РЯДА ЦИКЛОГЕКСАНА

Сtereoхимия, а также относительная термодинамическая устойчивость геометрических изомеров в углеводородах ряда циклогексана определяется в первую очередь особенностями конформации данной циклической системы.

Высокая термодинамическая устойчивость данной циклической системы наряду с большой распространенностью ее в различных природных объектах придает исключительно большое значение изучению стереохимических особенностей углеводородов, содержащих шестичленные кольца.

Диалкилзамещенные циклогексаны. Так же как и в углеводородах ряда цикlopentана, первые конфигурационные (пространственные) изомеры возникают среди дизамещенных циклогексанов. При этом из двух пар эпимеров меньшую энтальпию (большую термодинамическую устойчивость) будет иметь эпимер, имеющий экваториальную ориентацию обоих заместителей. Относительные равновесные концентрации стереоизомеров различных диметилциклогексанов, полученные экспериментальным путем, в сопоставлении с расчетными данными приведены в табл. I.15 [Берман С.С. и др., 1967].

В табл. I.16 представлены равновесные концентрации изомеров диалкилзамещенных циклогексанов. Нетрудно заметить, что для всех исследованных углеводородов равновесные концентрации изомеров с экваториальной ориентацией заместителей в 4–6 раз выше, чем concentra-

Таблица I.15

Равновесные концентрации изомеров диметилциклогексанов (500 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация	Число скошенных взаимодействий	Равновесная концентрация, %	
				Эксперимент	Расчет
1,2-Диметилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	1	81	76
	<i>цис</i>	<i>ea</i>	3	19	24
1,3-Диметилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	0	77,5	76
	<i>транс</i>	<i>ea</i>	2	22,5	24
1,4-Диметилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	0	78,5	76
	<i>цис</i>	<i>ea</i>	2	21,5	24

Таблица 1.16

Равновесные концентрации изомеров диалкилзамещенных циклогексанов (500 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация*	Равновесная концентрация, %
1-Метил-2-этилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	79,5
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	20,5
1-Метил-2-изопропилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	83,5
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	16,5
1-Метил-2-амилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	77,5
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	22,5
1-Метил-3-этилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	81,5
	<i>транс</i>	<i>ae</i>	18,5
1,3-Диэтилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	77,7**
	<i>транс</i>	<i>ea</i>	22,3
1,3-Диизопропилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	86,7**
	<i>транс</i>	<i>ea</i>	13,3
1,3-Дитретбутилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	97,0
	<i>транс</i>	<i>твист-форма</i>	3,0
1-Метил-4-этилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	82,5
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	17,5
1-Метил-4-третбутилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	86,0
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	14,0
1-Метил-4-амилциклогексан	<i>транс</i>	<i>ee</i>	77,5
	<i>цис</i>	<i>ae</i>	22,5
1,4-Диизопропилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	13,0
	<i>транс</i>	<i>ea</i>	87,0
1,4-Дитретбутилциклогексан	<i>цис</i>	<i>ee</i>	5,5***
	<i>транс</i>	<i>ea</i>	94,5

*В менее устойчивом эпимере метилалкилциклогексанов аксиальное положение может занять любой заместитель. Благодаря быстрой инверсии фактически устанавливается равновесие в системе, сдвинутое в сторону конформации, где менее объемистый заместитель, например метальный, занимает аксиальное положение. Здесь и в дальнейшем порядок обозначения ориентации соответствует порядку нумерации заместителей.

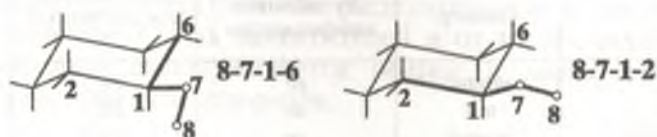
**Опыты проведены при 530 К.

***Равновесная концентрация получена при 600 К.

ции изомеров, в которых один из заместителей ориентирован аксиально. В то же время разница в температурах кипения эпимеров колебалась в весьма широких пределах, а в некоторых случаях более устойчивый эпимер имел даже более высокую температуру кипения. Следует обратить внимание на то, как в ряду симметрично замещенных 1,3-диэтил-, диизопропил-, дитретбутилциклогексанов резко уменьшается концентрация неустойчивого *транс(ea)*-эпимера (22,3; 13,3 и 3,0 % соответственно). Причина этого уменьшения – в резком возрастании конформационной свободной энергии эпимеров с объемистыми алкильными заместителями.

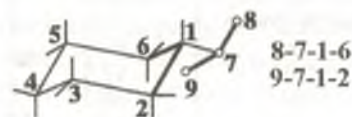
Несколько слов об устойчивых конформациях этил-, изопропил- и третбутилзамещенных циклогексанов. Для этилзамещенных углеводородов более устойчивыми конформациями (имеющими лишь одно ско-

шенное бутановое взаимодействие) являются те, где подвижная связь 7-8 составляет как бы единый трансoidный фрагмент со связями 1-2 и 1-6.



При наличии заместителей у С-2 или С-6 из двух возможных конформаций реализуется лишь одна (на моделях нетрудно убедиться, что аналогичная существует место и при аксиальной ориентации этильной группы, имеющей три скошенных взаимодействия, т.е. 2 скош. + 1 скош.).

При изопропильном замещении более устойчивой является конформация, имеющая два скошенных взаимодействия: 8-7-1-6 и 9-7-1-2.



Третбутильный заместитель (экваториальный изомер) имеет конформацию с четырьмя скошенными взаимодействиями. В этом случае энергетически очень невыгодной является аксиальная ориентация заместителей, создающая крайне неблагоприятные пентановые взаимодействия.

Особенно интересны данные для дитретбутилзамещенных изомеров, менее устойчивые эпимеры которых должны иметь аксиально ориентированный заместитель. Благодаря большему молекулярному объему этот заместитель вступает в пространственное взаимодействие с гексаметиленовым кольцом, что и приводит к резкому уменьшению его термодинамической устойчивости. Характерно, что *транс*-1,3-дитретбутилциклогексан, по данным [Allinger N. & Freiberg L., 1960], находится в твист-конформации, что было доказано на основании большой энтропии этого соединения, нехарактерной для углеводородов, имеющих кресловидную конформацию.

Триалкилзамещенные циклогексаны. Для полизамещенных углеводородов ряда циклогексана распределение стереоизомеров по группам менее показательно, чем для цикlopentanовых углеводородов. Можно все же рассматривать изомеры, имеющие различное количество аксиально ориентированных заместителей. По типу замещения в кольце можно выделить группы 1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенных углеводородов. Стереохимия тризамещенных циклогексанов для каждой структуры (за исключением 1,3,5-триметилциклогексана) с тремя или четырьмя пространственными изомерами несколько сложнее, чем стереохимия дизамещенных циклогексанов. Как общую закономерность можно отметить, что и здесь среди стереоизомеров любой структуры у одного углеводорода все заместители экваториальны, в остальных же углеводородах один из заместителей аксиален. В качестве примера на рис. 1.18 приве-

Рис. 1.18. Хроматограмма смеси диастереомеров 1,2,4-триметилциклогексана.
Капиллярная колонка, сквалан

дена хроматограмма смеси геометрических изомеров 1,2,4-триметилциклогексана, полученных гидрированием псевдокумола.

Определение пространственной конфигурации стереоизомеров, образующих тот или иной пик, проведено при помощи реакции метилирования [Берман С.С. и др., 1967]. Экспериментальный материал по равновесию пространственных изомеров в тризамещенных циклогексанах приведен в табл. 1.17.

Рассматривая составы равновесных смесей тризамещенных циклогексанов, следует отметить большую термодинамическую устойчивость изомеров, имеющих только экваториальное расположение алкильных заместителей. Однако равновесная доля этих изомеров по сравнению с дизамещенными углеводородами заметно снижается, что объясняется большим статистическим весом (большим числом) менее устойчивых изомеров, имеющих один аксиально ориентированный заместитель. Весьма интересно, что среди этой последней группы изомеров менее устойчивым всюду является тот, где аксиально ориентированный заместитель – этильный. В среднем замена аксиально расположенного этильного заместителя на аксиальный метильный (в 1,2,4-изомерах) приводит к энергетическому выигрышу в 700–800 кал/моль. Следует отметить неплохое совпадение расчетных и экспериментально полученных величин.

Равновесию пространственных изомеров 1,3,5-триметилциклогексана в широком интервале температур посвящена работа [Egan C. & Buss W., 1959]. Данные по равновесию этих эпимеров являются хорошей иллюстрацией того, как с ростом температуры выравнивается термодинамическая устойчивость эпимеров благодаря возрастающему влиянию энтропийных факторов изомеризации, связанных главным образом с высоким числом симметрии *цис*, *цис*-изомера ($\sigma = 3$):

1,3,5-триметилциклогексан	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
<i>цис</i> , <i>цис</i> (<i>eee</i>)	91,5	81,6	72,4	65,2	59,9
<i>транс</i> , <i>транс</i> (<i>eee</i>)	8,5	18,4	27,6	34,8	40,1

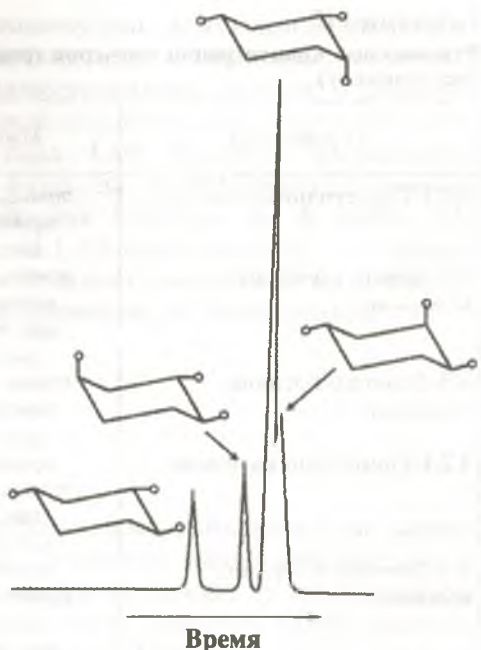


Таблица I.17

Равновесные концентрации изомеров тризамещенных циклогексанов (500 К)
(эксперимент)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация	Равновесная концентрация, %
1,2,3-Триметилциклогексан	<i>транс, транс</i>	<i>eee</i>	62,0
	<i>транс, цис</i>	<i>eea</i>	24,5
	<i>цис, цис</i>	<i>eae</i>	13,5
1,2-Диметил-3-этилциклогексан	<i>транс, транс</i>	<i>eee</i>	55,0
	<i>транс, цис</i>	<i>eea*</i>	13,0
	<i>цис, транс</i>	<i>aee</i> }	32,0
	<i>цис, цис</i>	<i>eae</i> }	
1,3-Диметил-2-этилциклогексан	<i>транс, транс</i>	<i>eee</i>	57,5
	<i>транс, цис</i>	<i>eea</i>	37,0
	<i>цис, цис</i>	<i>eae*</i>	5,5
1,2,4-Триметилциклогексан	<i>транс, цис</i>	<i>eee</i>	75,5
	<i>транс, транс</i>	<i>eea</i>	9,5
	<i>цис, цис</i>	<i>aee</i>	7,0
	<i>цис, транс</i>	<i>eae</i>	8,0
1,2-Диметил-4-этилциклогексан	<i>транс, цис</i>	<i>eee</i>	78,0
	<i>транс, транс</i>	<i>eea*</i>	4,0
	<i>цис, цис</i>	<i>aee</i>	10,0
	<i>цис, транс</i>	<i>eae</i>	8,0
1,3-Диметил-4-этилциклогексан	<i>цис, транс</i>	<i>eee</i>	69,0
	<i>транс, транс</i>	<i>aee</i>	13,0
	<i>цис, цис</i>	<i>eea</i>	6,0
	<i>транс, цис</i>	<i>eae</i>	12,0
1,4-Диметил-2-этилциклогексан	<i>транс, цис</i>	<i>eee</i>	64,0
	<i>транс, транс</i>	<i>eea</i>	14,0
	<i>цис, транс</i>	<i>eae*</i>	7,5
	<i>цис, цис</i>	<i>aee</i>	14,5
1,3-Диметил-5-этилциклогексан	<i>цис, цис</i>	<i>eee</i>	74,0
	<i>цис, транс</i>	<i>eea*</i>	8,0
	<i>транс, транс</i>	<i>eae</i>	18,0
*Пространственные изомеры, имеющие аксиальное расположение этильного заместителя.			

Понижение температуры обычно приводит к увеличению содержания в равновесных смесях наиболее устойчивого изомера. Так, в дизамещенных циклогексанах при 300 К концентрация *ee*-изомера достигает 90–95 % [Сталл Д. и др., 1971], в тризамещенных – 80–85 % и т.д.

Тетра-, пента- и гексаметилзамещенные циклогексаны. Для тетраметилзамещенных циклогексанов возможны три соответствующих типа замещения циклогексанового кольца. 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетраметилгексаны имеют по шесть пространственных изомеров. Более симметричная структура 1,2,4,5-тетраметилциклогексана представлена только пятью стереоизомерами.

Пентаметилциклогексаны представлены десятью пространственны-

ми изомерами 1,2,3,4,5-пентаметилциклогексана, а гексаметилзамещенные – восемью изомерами 1,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексана.

Циклогексаны с геминальными заместителями. Данные о равновесии стереоизомеров в углеводородах ряда циклогексана, имеющих геминальные заместители, приведены в табл. I.18. Влияние геминальной группы особенно резко сказывается лишь на устойчивости изомеров, имеющих 1,3-диаксиальные взаимодействия [Allinger N. & Miller M., 1961]. Это имеет место, например, в 1,1,3,5-производных, где *транс*-изомер, обладающий *eaеа*-конформацией, имеет энергетически невыгодное 1,3-взаимодействие аксиально ориентированных заместителей.



В остальных случаях влияние геминального замещения на равновесные соотношения пространственных изомеров менее значительно и соотношение между *транс*- и *цис*-изомерами ближе к соотношению *транс*- и *цис*-изомеров в аналогичных по типу строения (типу замещения) диметилциклогексанах (см. табл. I.15). Впрочем, для 1,1,2,4- и 1,1,2,5-тетраметилциклогексанов разница энтальпий между *транс*- и *цис*-изомерами составляет всего 900 кал/моль, поскольку при переходе *а*-изомера в *е*-изомер исчезают два скошенных взаимодействия, но появляется одно новое между геминальными заместителями и метилом при С-2.

Таблица I.18

Равновесные концентрации изомеров *гем*-замещенных циклогексанов (500 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация	Равновесная концентрация, %
1,1,3,5-Тетраметилциклогексан	<i>цис</i>	<i>еаее</i>	95*
	<i>транс</i>	<i>еаеа</i>	5
1,1,3,4-Тетраметилциклогексан	<i>транс</i>	<i>еаее</i>	85
	<i>цис</i>	<i>еаеа</i>	15
1,1,2,3-Тетраметилциклогексан	<i>транс</i>	<i>еаее</i>	85
	<i>цис</i>	<i>еаеа</i>	15
1,1,2,4-Тетраметилциклогексан	<i>цис</i>	<i>еаее</i>	80
	<i>транс</i>	<i>еаеа (еаеа)</i>	20
1,1,2,5-Тетраметилциклогексан	<i>транс</i>	<i>еаеа</i>	80
	<i>цис</i>	<i>еаеа</i>	20
1,1,3-Триметил-5-этилциклогексан	<i>цис</i>	<i>еаеа</i> **	99
	<i>транс</i>	<i>еаеа</i> **	1
1,3,5-Триметил-1-этилциклогексан	<i>цис, цис</i>	<i>а**е</i> е	38,5
	<i>транс, цис</i>	<i>ае**е</i> е	59,5
	<i>цис, транс</i>	<i>ае**ае</i>	2,0

* По данным работы [Allinger N., 1959] для 600 К.

** Отмечена ориентация этильного заместителя.

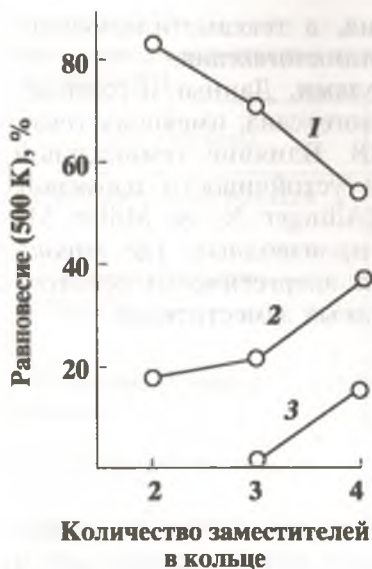


Рис. 1.19. Диаграмма зависимости равновесных концентраций диастереомеров от количества заместителей и числа цис-вицинальных взаимодействий между ними в углеводородах ряда циклопентана: 1 – нет взаимодействий; 2 – одно взаимодействие; 3 – два взаимодействия

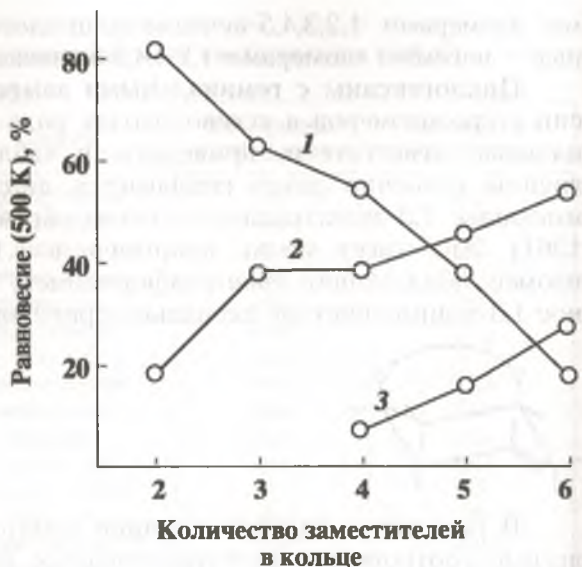


Рис. 1.20. Диаграмма зависимости равновесных концентраций диастереомеров от количества заместителей и числа аксиально ориентированных метильных групп в вицинально замещенных углеводородах ряда циклогексана: 1 – нет аксиальных заместителей; 2 – один аксиальный заместитель; 3 – два аксиальных заместителя

Интересно провести сопоставление закономерностей, связанных с относительной устойчивостью стереоизомеров в углеводородах ряда циклопентана и циклогексана. Уже отмечалось, что основным фактором, определяющим относительную устойчивость пространственных изомеров в углеводородах ряда циклопентана, является количество *цис*-вицинальных взаимодействий. Увеличение числа таких взаимодействий неизменно приводит к уменьшению термодинамической устойчивости стереоизомеров. В то же время увеличение общего числа заместителей заметно повышает относительную концентрацию изомеров, имеющих *цис*-вицинальные взаимодействия, и соответственно понижает концентрацию углеводородов, их не имеющих. Все это хорошо видно на рис. 1.19, где рассматриваемые закономерности представлены в виде диаграммы.

В углеводородах ряда циклогексана фактором, определяющим устойчивость стереоизомеров, является количество аксиально ориентированных заместителей. (С энергетической точки зрения появление *цис*-вицинального взаимодействия двух метильных групп в циклопентанах или аксиальной ориентации метильного заместителя в циклогексанах равноценно и приводит к повышению энтальпии на величину 1800 кал/моль.)

По мере увеличения числа аксиальных заместителей устойчивость стереоизомеров падает. Хорошей иллюстрацией этого является рис. I.20, где представлены данные по относительной устойчивости стереоизомеров в углеводородах различной степени замещения (использованы только циклогексаны, содержащие вицинальные метильные заместители). Видно, что по мере роста числа аксиально ориентированных метильных заместителей устойчивость стереоизомеров резко падает. В то же время по мере увеличения общего числа заместителей в цикле, так же как и в углеводородах ряда цикlopентана, несколько возрастает концентрация менее устойчивых изомеров с одной или двумя аксиальными группами.

Все отмеченные в данной главе закономерности в устойчивости стереоизомеров и особенно влияние на термодинамическую устойчивость *cis*-вицинальных взаимодействий и аксиальной ориентации заместителей являются общими, определяющими относительную устойчивость пространственных изомеров не только в моноциклических, но, как будет показано далее, также и в более сложных – полициклических – углеводородах.

2.3. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ В НЕФТЯХ

Нафтенy C₉–C₁₀. В настоящее время имеются многочисленные и достаточно надежные данные о содержании в нефтях различных моноциклических нафтенoв. Данные эти, полученные методом капиллярной газожидкостной хроматографии, дают неискаженные представления о количественном распределении индивидуальных цикланов C₅–C₁₀ в различных нефтях.

Результаты исследования легких фракций в общем подтвердили закономерности, сформулированные Ф. Россини [Россини Ф.Д., 1967]:

1. Все нефти содержат один и тот же набор углеводородов.
2. Нефти отличаются относительными концентрациями нормальных и разветвленных алканов, пяти- и шестичленных нафтенoв.
3. Распределение углеводородов внутри каждой из отмеченных групп в первом приближении постоянно.

Всего в нафтенoвых нефтях во фракции C₉–C₁₀ (150–175 °C) было определено 87 углеводородов, принадлежащих, главным образом, к шестичленным нафтенам. Хроматограмма этой фракции и расшифровка пиков приведены на рис. I.21 и в табл. I.19.

По сравнению с алканами относительное распределение цикланов более однородное, хотя и здесь имеются явно выраженные отличия, например в концентрациях гем-замещенных углеводородов. Весьма важным представляется нам вопрос о соотношениях шести- и пятичленных цикланов. Соотношения эти широко используются для различных геохимических корреляций. Как известно, пятичленный цикл – система на-

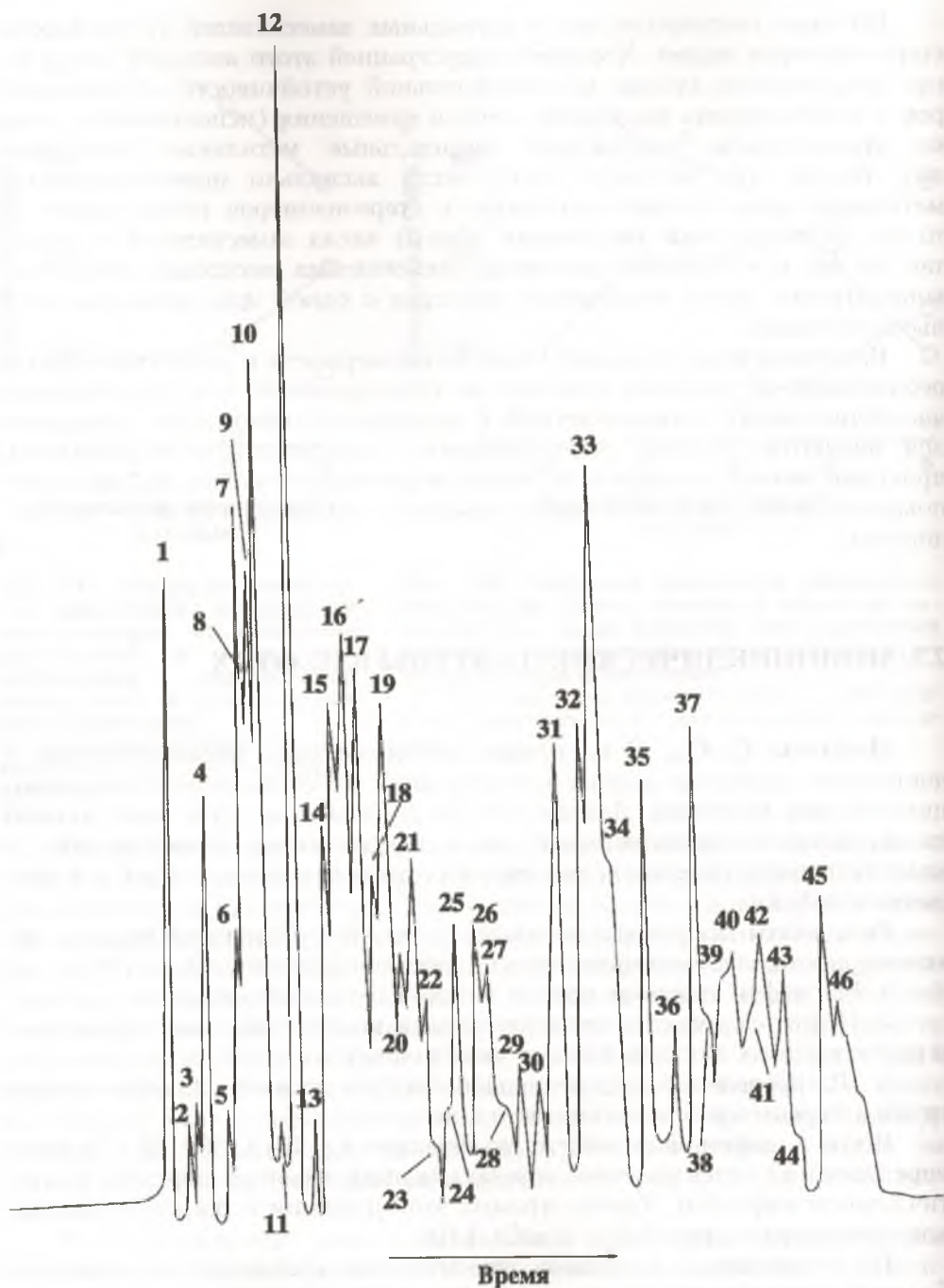


Рис. I.21. Хроматограмма насыщенных углеводородов C₁₀ фракции 150–175 °С нефтяной нефти (тип Б).

Обозначение пиков см. в табл. I.19. Капиллярная колонка 50 м, сквалан, 80 °С

Таблица 1.19

Углеводородный состав фракции C₁₀

Номер пика на рис. 1.21	Углеводород
1	1-Метил-4-этилциклогексан, <i>транс</i>
2	<i>n</i> -Нонан
3	1,1,3,5-Тетраметилциклогексан
4	1-Метилбицикло[3.2.1]октан
5	1,2,3-Триметил-4-этилциклопентан, <i>транс</i> , <i>транс</i> , <i>транс</i>
6	1-Метил-3-этилциклогексан, <i>транс</i>
7	1,1,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>
	1-Метил-2-этилциклогексан, <i>транс</i>
8	2,4-Диметилоктан
9	3-Метилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i>
10	2-Метилбицикло[3.3.]октан, <i>экзо</i>
	1,1,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>
11	1-Метил-4-этилциклогексан, <i>цис</i>
	2,5-Диметилоктан
12	Изопропилциклогексан
13	3-Метилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i>
14	3-Метилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>
	1,5-Диметилбицикло[3.2.1]октан
	2,6-Диметилоктан
15	Пропилциклогексан
	1-Метил-2-этилциклогексан, <i>цис</i>
16	3-Метил-4-этилгептан
17	2-Метил-3-этилгептан
	6-Метилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>
18	1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i>
	1,1,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис</i>
19	1,1,2,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис</i>
	1,1,2,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>
	1,3-Диметил-4-этилциклопентан, <i>транс</i> , <i>транс</i>
21	2-Метилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i>
	1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i>
	1,1-Диметил-3-этилциклогексан
	1,2,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i> , <i>транс</i> , <i>цис</i>
22	1,3-Диметил-1-этилциклогексан
24	3,4-Диметилоктан (α), <i>транс</i>
25	3,4-Диметилоктан (β), <i>цис</i>
	2,3-Диметилоктан
	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>цис</i> , <i>цис</i>
26	1,3-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>
	1,6-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>
	1,1-Диметил-4-этилциклогексан
27	Бицикло[4.3.0]нонан, <i>транс</i>
	2-Метилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>
	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>транс</i> , <i>цис</i>
	5-Метилнонан
28	4-Метилнонан
29	2,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i> , <i>экзо</i>
30	2-Метилнонан
31	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>транс</i> , <i>транс</i>
	1,5-Диметилбицикло[3.3.0]октан

Продолжение табл. I.19

Номер пика на рис. I.21	Углеводород
32	1,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i> 2,8-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, экзо</i> 1,1,2,3-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i> 1,2,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>цис, транс, цис</i> 1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс, транс, транс</i> 1,4-Диметил-2-этилциклогексан, <i>транс, цис</i> 2,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, эндо</i>
33	3-Метилнонан 1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>транс, цис</i> 2,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, эндо</i> 2,6-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, экзо</i> 3,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, эндо</i>
34	1,4-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>эндо</i> 2,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, экзо</i>
35	1-Метил-3-изопропилциклогексан, <i>цис</i> 1,3-Диметилбицикло[2.2.2]октан 1,6-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>эндо</i> 1,3,5-Триметилбицикло[3.2.1]октан
36	1,2-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i> 1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс, цис, транс</i> 1,4-Диметил-2-этилциклогексан, <i>цис, транс</i>
37	1-Метил-4-изопропилциклогексан, <i>транс</i> 1,3-Диметил-2-этилциклогексан, <i>транс, транс</i>
38	<i>втор</i> -Бутилциклогексан
39	Бицикло[4.3.0]нонан, <i>цис</i>
40	1-Метил-3-пропилциклогексан, <i>цис</i> 1-Метил-3-изопропилциклогексан, <i>транс</i> <i>трет</i> -Бутилциклогексан
41	1,2-Диметил-3-этилциклогексан, <i>транс, транс</i> 1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис, транс, цис</i>
42	1-Метил-4-пропилциклогексан, <i>транс</i> 1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс, цис, цис</i>
43	1-Метил-4-изопропилциклогексан, <i>цис</i> 1,1,3-Триметил-5-этилциклогексан, <i>цис</i>
44	1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>цис, цис</i> 1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>цис, транс</i>
45	1-Метил-2-пропилциклогексан, <i>транс</i>
46	<i>n</i> -Декан 1,4-Диэтилциклогексан, <i>транс</i> 1-Метил-3-пропилциклогексан, <i>транс</i>

Примечание. Пики № 20 и 23 не идентифицированы.

пряженная и при низких температурах термодинамически малоустойчивая. К тому же эта группировка обычно менее распространена в тех природных соединениях, которые могут рассматриваться в качестве возможных предшественников нефтей. Поэтому относительно высокие концентрации пентаметиленовых углеводородов в ряде нефтей вызывают большой интерес с точки зрения возможностей их образования.

Интересно отметить, что соотношение между метилциклогексаном и

суммой циклопентановых углеводородов состава C_7 в нефтях колеблется в диапазоне 0,3–1,6; а в конденсатах оно поднимается до значений 3–5. На наш взгляд, скорее всего, наличие столь высоких концентраций метилциклогексана в первичных газовых конденсатах обусловлено исходным органическим веществом.

При рассмотрении изомерного состава цикланов снова может встать вопрос о возможности существования равновесия между изомерами и о средней температуре нефтеобразования. На наш взгляд, среди структурных изомеров цикланов, так же, как и среди алканов, нет полного состояния равновесия. Можно лишь говорить о тенденциях к достижению равновесия. Следует также учесть, что легкие углеводороды нефти могут постоянно обновлять свой состав за счет процессов деструкции как высокомолекулярных алканов и цикланов, так и смол и асфальтенов.

Действительно, более половины найденных углеводородов представлены термодинамически малоустойчивыми метилпропил- и метилизопропилциклогексанами. Несколько меньше концентрация диметилэтилциклогексанов. В то же время концентрация *гем*-замещенных структур, явно преобладающих в условиях равновесия, в нефтях составляет лишь 1–5 %.

Во фракции C_9 присутствует первый представитель реликтовых углеводородов 1,1,3-триметилциклогексан, являющийся очевидным продуктом деструкции высших углеводородных систем каротиноидного типа строения. Его следующий гомолог – 1,1,2,3-тетраметилциклогексан – найден во фракции C_{10} . Эти углеводороды имеют большое познавательное значение при рассмотрении вопросов о происхождении нефти. Также относительно высока во фракции C_{10} концентрация метилизопропилциклогексанов – углеводородов, имеющих явную генетическую связь с терпенами.

Вместе с тем, необходимо отметить, что более приближены к состоянию равновесия пространственные изомеры ряда наиболее легкокипящих цикланов. Так например, *цис*- и *транс*- 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны в нефтях находятся в термодинамически равновесных концентрациях. Константа равновесия эпимерных 1,3-диметилциклопентанов мало зависит от температуры и не может быть использована для расчетов определения температуры нефтеобразования, в то время как значение константы равновесия между *транс*- и *цис*-1,2-диметилциклопентанами колеблется в диапазоне 5,7–11,5 и следовательно, возможно определить температуру нефтеобразования в пределах 130–300 °С. На рис. 1.22 показаны возможные температурные пределы нефтеобразования.

Нафтыны C_{12} – C_{25} . Относительно высокие концентрации моноалкилциклогексанов и моноалкилциклопентанов состава C_8 – C_{12} вызвали предположения о наличии в нефтях их более высококипящих гомологов. Действительно, при изучении фракции 200–420 °С найдены и соответствующие более высококипящие гомологи. На рис. 1.23 приведен фрагмент хроматограммы насыщенных углеводородов фракции 200–420 °С (C_{11} – C_{25}) самотлорской нефти. Знаком «x» отмечены пики, соответст-

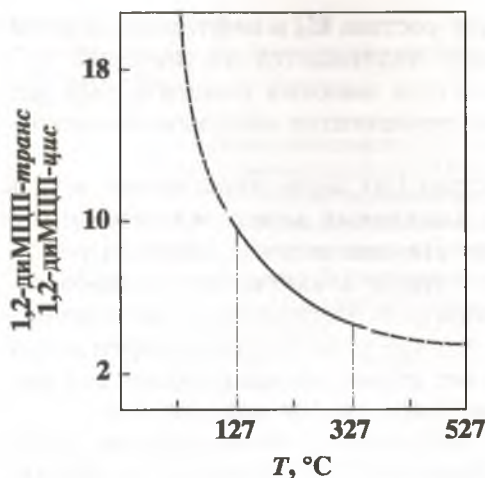
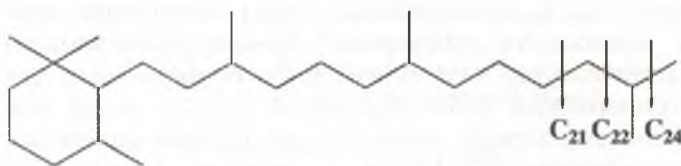


Рис. 1.22. Соотношение эпимерных 1,2-диметилциклопентанов и возможные температурные пределы нефтеобразования. Сплошной линией выделены соотношения эпимеров в различных нефтях

вующие нормальным алкилциклогексанам. Углеводороды определены добавкой эталонных соединений, легко получаемых при крекинге любого высокомолекулярного гомолога, например октадецилциклогексана.

В условиях ГЖХ-анализа с линейным программированием температуры нормальные алкилциклогексаны начинают элюироваться все позднее и позднее по сравнению с нормальными алканами, имеющими такое же число атомов углерода в молекуле. Моноцикланы C_{13} – C_{16} попадают в область монометилалканов (имеющих на один атом углерода больше), цикланы выше C_{16} элюируются в виде отдельных пиков.

Триметилзамещенные циклогексаны с изопреноидной цепью (циклогексаны каротиноидного типа строения). В нефти месторождения Каражанбас, помимо изопреноидных алканов, были найдены углеводороды гомологического ряда состава C_{10} – C_{21} , имеющие явно реликтовую структуру. Эти углеводороды принадлежат к гомологам 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана [Воробьева Н.С. и др., 1980]:



Как и ожидалось, гомологи состава C_{12} и C_{17} обнаружены не были. Строение моноцикланов было доказано встречным синтезом ряда эталонов, а также хромато-масс-спектрометрией. Строение первого из рассматриваемых гомологов – *транс*-1,1,2,3-тетраметилциклогексана – было подтверждено также спектрами ЯМР на ядрах ^{13}C . Ориентация заместителей при C-2 и C-3 всюду *транс* (*ee*). Общее количество рассматриваемых углеводородов в исследованной фракции составляет ~3 %, или 1 % в пересчете на нефть.

Вызывает интерес происхождение этих углеводородов в нефтях. В качестве источников образования здесь могут рассматриваться как

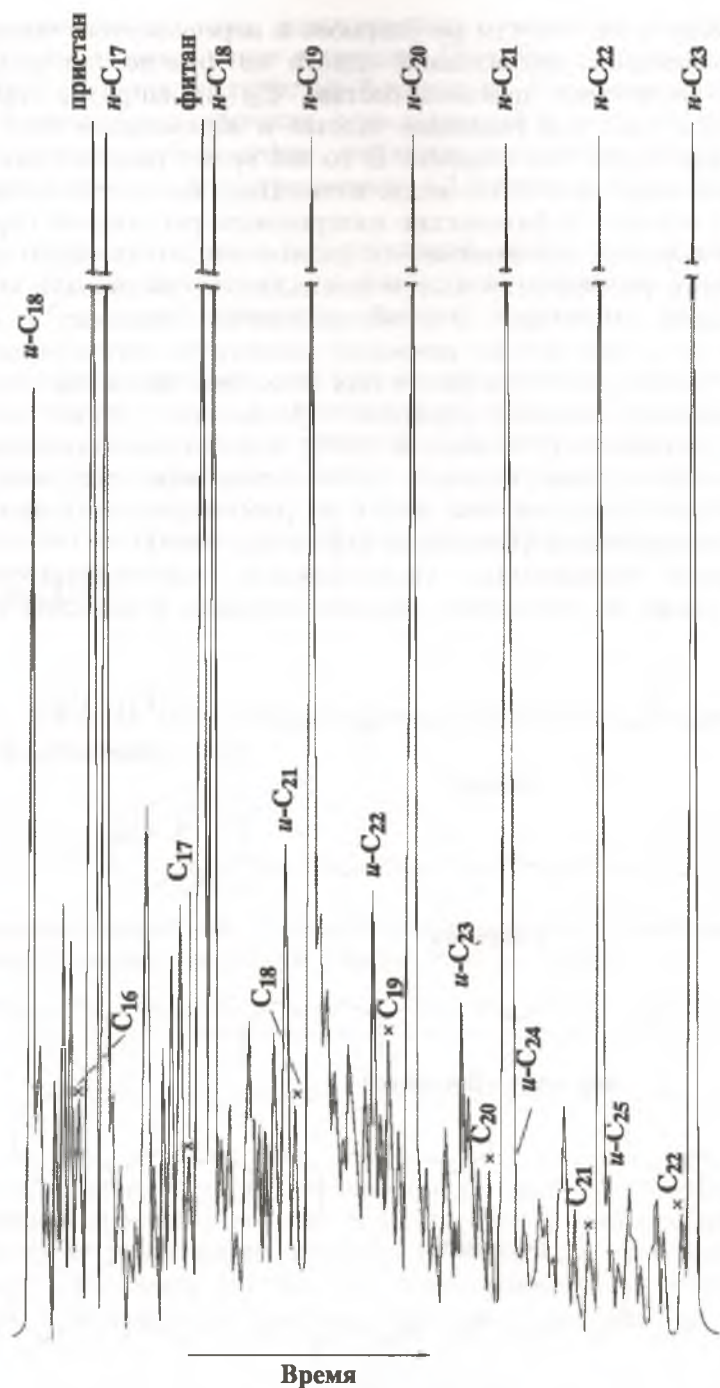


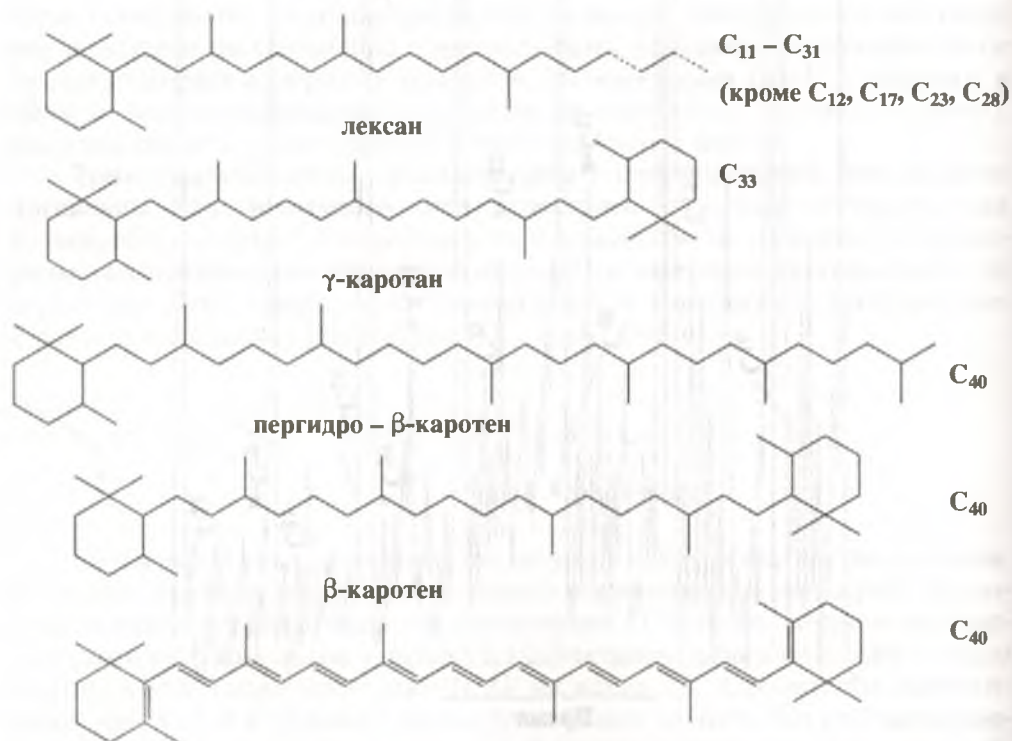
Рис. 1.23 Фрагмент хроматограммы смеси насыщенных углеводородов самотлорской нефти.
Капиллярная колонка 50 м, апиезон-Л, линейное программирование температуры $200^{\circ} \rightarrow 2^{\circ}/\text{мин}$

алифатические изопреноиды регулярного и нерегулярного типа строения (с предварительной циклизацией одного из фрагментов цепи), так и β -каротин. Отсутствие циклана состава C_{17} и, напротив, присутствие циклана C_{18} ставит под сомнение участие в образовании этих цикланов такого изопреноида, как сквален. В то же время наличие моноциклана C_{22} заставляет исключить из числа возможных предшественников и высокомолекулярные алифатические изопреноиды регулярной структуры.

Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в образовании рассматриваемых моноцикланов участвовали соединения каротиноидной структуры. Это обстоятельство вызывает и некоторое удивление, если принять во внимание известную неустойчивость каротиноидов, связанную с наличием в них большого числа кратных связей.

Насыщенный аналог β -каротина – β -каротан – также был обнаружен Ал.А. Петровым (с помощью ГЖХ) в нефти месторождения Каражанбас, однако он присутствовал там в весьма небольших концентрациях, значительно меньших, чем любой из рассматриваемых здесь каротиноидных моноцикланов [Воробьева Н.С. и др., 1980].

Формулы насыщенных углеводородов, идентифицированных в нефтях, а также их вероятного предшественника β -каротана приведены ниже:

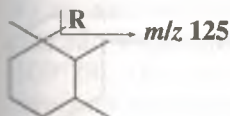


Широкое исследование высших насыщенных каротиноидов было выполнено в работах, посвященных изучению высокомолекулярных углеводородов, нефтей и сланцев [Tissot B. et al., 1978; Murphy M. et al.].

Тетраалкилзамещенные циклогексаны, вероятно близкого типа строения были найдены ранее в сланцах Грин-Ривер, также содержащих относительно большое количество β -каротана. Несомненно также и то, что и 1,1,3-триметилциклогексан, определяемый в значительных количествах в бензинах любой нефти, является продуктом деструкции алифатической цепи в рассматриваемых 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанах.

Кроме тетразамещенных моноцикланов этого типа, в нефти Каражанбас удалось определить серию близких по строению углеводородов состава C_{11} – C_{15} , принадлежащих, однако, к другому гомологическому ряду.

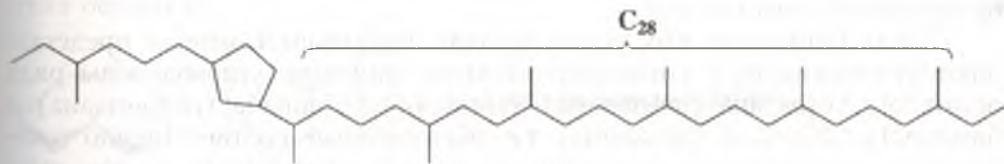
Судя по масс-спектрам, эти углеводороды имеют связанный с четвертичным атомом углерода длинный алифатический радикал, при отрыве которого образуется интенсивный фрагментарный ион с R, $m/z = 125$. Данные масс-спектров, а также отсутствие углеводорода этого типа состава C_{10} (он тождествен ранее описанным 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанам) заставляют предположить для них следующее строение:



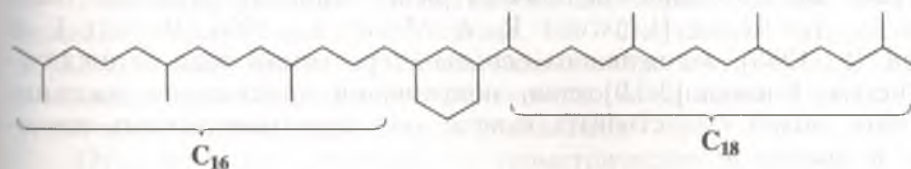
Эти структуры могут быть образованы за счет 1,2-смещения метильного радикала по схеме:



Еще один интересный представитель цикланов с изопреноидной цепью состава C_{40} описан в работе Charpe V. et al., 1979:



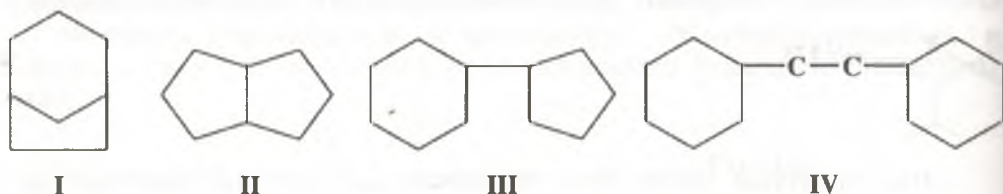
Предполагается, что этот углеводород наравне с алифатическими изопреноидами «голова к голове» присутствует в липидах древних бактерий. Имеются указания на наличие в нефтях димеров фитиана, в частности углеводорода состава C_{40} , образованного по реакции Дильса–Альдера. Углеводород этот имеет следующее строение:



При деструкции алифатических цепей двух последних углеводородов могут образовываться дополнительные количества различных изопреноидных алканов. Наличие длинных алифатических цепей нормального и изопреноидного типа строения доказывается термическим крекингом высокомолекулярных нефтяных цикланов.

2.4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

По типу взаимного расположения циклических группировок бициклические углеводороды могут быть разбиты на углеводороды мостикового (I), конденсированного (II), сочлененного (III) и изолированного (IV) типов строения.

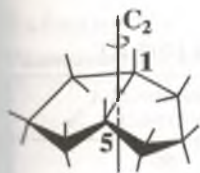


Для стереохимии бициклических углеводородов особый интерес представляет изучение особенностей пространственного строения самих полициклических систем. Наибольшее распространение имеют углеводороды, в которых циклы между собой достаточно тесно связаны. В углеводородах этого строения возможны два типа пространственной изомерии, из которых один связан с особенностями пространственного строения самой бициклической системы, а другой – с пространственной ориентацией заместителей.

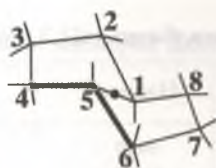
Среди бициклических углеводородов наибольший интерес представляют углеводороды с конденсированными циклами: углеводороды ряда бицикло[3.3.0]октана (пенталана), бицикло[4.3.0]нонана (гидриндана) и бицикло[4.4.0]декана (декалина), т.е. образованные соответственно сочетанием двух пятичленных, пятичленного и шестичленного и двух шестичленных колец.

2.4.1. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАНА (ПЕНТАЛАНА)

Первые исследования соединений ряда бицикло[3.3.0]октана были выполнены Линстедом [Linstead R. & Meade E., 1934; Barrett I. & Linstead R., 1935], заложившим основы стереохимии этих бициклических систем. Бицикло[3.3.0]октан, получивший тривиальное название «пенталан», может существовать в виде двух пространственных изомеров: *цис* и *транс*.



цис

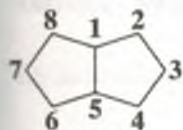


транс

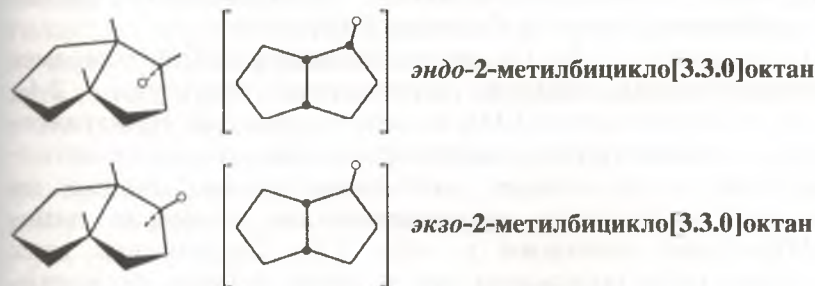
Первая структура имеет две плоскости симметрии, вторая – центр симметрии. Кроме того, для *цис*-пенталана характерно также наличие оси симметрии 2-го порядка, проходящей через центр связи 1–5.

Молекула *транс*-пенталана весьма напряжена и под влиянием соответствующих катализаторов полностью перегруппировывается в более устойчивую *цис*-форму. Обычно в природных объектах встречаются лишь *цис*-пенталан и его производные. Поэтому стереохимию бицикло[3.3.0]октана мы в дальнейшем будем рассматривать лишь для *цис*-соединений, опуская для простоты эту приставку.

Как видно из приведенной выше пространственной формулы, молекула *цис*-пенталана имеет конформацию, в которой оба пятичленных цикла, примыкая друг к другу, образуют две плоскости под углом $109^{\circ}28'$. Нумерация углеродных атомов в соответствии с правилами Жевневской номенклатуры следующая:



Для 2- и 3-моноалкилзамещенных бицикло[3.3.0]октанов возможно существование двух пространственных изомеров, получивших наименование *эндо* (внутри) и *экзо* (снаружи). В *эндо*-изомере заместитель направлен в сторону второго кольца; в *экзо*-изомере направление заместителя обратное.



Термодинамическая устойчивость эпимеров зависит от расположения заместителей в кольце. В 2-алкилзамещенных бицикло[3.3.0]октанах более устойчив *экзо*-изомер, в то время как среди 3-алкилзамещенных структур наблюдается лишь незначительно большая устойчивость также *экзо*-изомера (табл. I.20).

Относительная устойчивость геометрических изомеров 2- и 3-ал-

Таблица I.20

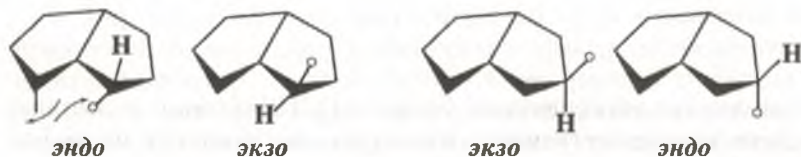
Равновесные концентрации изомеров моноалкилбицикло[3,3,0]октанов (600 К)

Углеводород	Изомер	Равновесная концентрация, %
2-Метилбицикло[3.3.0]октан	экзо	80*
	эндо	20
3-Метилбицикло[3.3.0]октан	эндо	44
	экзо	56
2-Этилбицикло[3.3.0]октан	экзо	82
	эндо	18
3-Этилбицикло[3,3,0]октан	эндо	41
	экзо	59

*Расчетным путем получено соответственно 82 и 18 %.

килзамещенных бицикло[3.3.0]октанов хорошо соответствует порядку относительной устойчивости стереоизомеров 1,2- и 1,3-диметилциклопентана. В самом деле, *эндо*-2-метилбицикло[3,3,0]октан имеет *цис*-вицинальное взаимодействие, аналогичное взаимодействию метильных групп в *цис*-1,2-диметилциклопентане. Роль второго заместителя играет в данном случае углерод-углеродная связь другого кольца.

В 3-метилбицикло[3,3,0]октанах (подобно 1,3-диметилциклопентауам) как *эндо*-, так и *экзо*-изомеры практически не имеют взаимодействий несвязанных атомов.



Равновесные концентрации стереоизомеров моноалкилзамещенных бицикло[3.3.0]октанов приведены в табл. I.20.

Несколько более сложными являются закономерности термодинамической устойчивости диметилбицикло[3.3.0]октанов.

Ангулярно замещенные 1,2-, 1,3-диметилбицикло[3.3.0]октаны имеют по два пространственных изомера; симметричные структуры – 2,4-, 2,6-, 3,7- и 2,8-диметилбицикло[3.3.0]октаны – по три пространственных изомера; несимметрично замещенные 2,3- и 2,7-диметилбицикло[3.3.0]октаны – по четыре. Экспериментальные данные по термодинамической устойчивости пространственных изомеров диметилбицикло[3.3.0]октанов помещены в табл. I.21. Стереохимия этих углеводов также была определена при помощи реакции метилирования [Макушина В.М. и др., 1970].

Связь между пространственным расположением метильных групп в диметилбицикло[3.3.0]октанах и их термодинамической устойчивостью характеризуется некоторыми особенностями.

В углеводородах с ангулярной метильной группой, т.е. в 1,3- и 1,4-диметилбицикло[3.3.0]октанах, относительная устойчивость эпимеров

Таблица 1.21

Равновесные концентрации изомеров диметилбицикло[3.3.0]октанов

Углеводород	Изомер*	Равновесная концентрация, %	
		эксперимент	расчет**
1,2-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>эндо</i>	43	50
	<i>экзо</i>	57	50
1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>эндо</i>	44	50
	<i>экзо</i>	56	50
1,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>экзо</i>	80	82
	<i>эндо</i>	20	18
2,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>экзо, экзо (мезо)</i>	71	68
	<i>экзо, эндо</i>	25	29
	<i>эндо, эндо (мезо)</i>	4	3
3,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан***	<i>эндо, эндо (мезо)</i>	12	25
	<i>эндо, экзо (мезо)</i>	57	50
	<i>экзо, экзо (мезо)</i>	31	25
2,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>экзо, эндо</i>	28	41
	<i>экзо, экзо</i>	49	41
	<i>эндо, эндо</i>	12	9
	<i>эндо, экзо</i>	11	9
2,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>экзо, эндо</i>	60	67
	<i>эндо, экзо</i>	17	15
	<i>экзо, экзо</i>	21	15
	<i>эндо, эндо</i>	2	3
2,8-Диметилбицикло[3.3.0]октан	<i>экзо, экзо (мезо)</i>	76	70
	<i>экзо, эндо</i>	24	30
	<i>эндо, эндо (мезо)</i>	<1	<1

*За исключением отмеченных особо, все изомеры – *dl*-пары.***цис*-Вицинальное взаимодействие всюду принято равным 1800 кал/моль.***Равновесная смесь 3,7-диэтилбицикло[3.3.0]октана при 600 К состоит из 15 % *эндо, эндо*-, 47 % *эндо, экзо*- и 38 % *экзо, экзо*-изомеров.

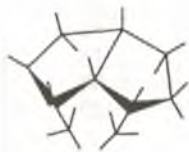
близка к относительной устойчивости эпимерных пар 1,3- и 1,2-диметилциклопентапов соответственно, т.е. 1,3-дизамещенные углеводороды не имеют *цис*-вицинальных взаимодействий, в то время как *эндо*-1,4-диметилбицикло[3,3,0]октан и *цис*-1,2-диметилциклопентан имеют по одному такому взаимодействию.

В 1,2-диметилбицикло[3.3.0]октане оба эпимера имеют одинаковые *цис*-вицинальные взаимодействия, что и находит свое отражение в близкой устойчивости этих углеводородов.

*эндо**экзо*

Распределение по устойчивости стереоизомеров 2,4-, а также 2,8-диметилбицикло[3.3.0]октанов напоминает распределение по устойчивости стереоизомеров 1,2,3-триметилциклопентана. Так, не имеющий *цис*-ви-

цинальных взаимодействий *экзо*, *экзо*-изомер соответствует *транс*, *транс*-триметилциклопентану. Изомеры эти являются во всех случаях наиболее устойчивыми. Далее по устойчивости следуют *экзо*, *эндо* (*транс*, *цис*)-изомеры, имеющие по одному *цис*-вицинальному взаимодействию. И, наконец, самыми неустойчивыми для всех углеводородов этой серии являются *эндо*, *эндо*- (*цис*, *цис*)-изомеры, имеющие уже по два *цис*-вицинальных взаимодействия. Дополнительную неустойчивость *эндо*, *эндо*-2,8-диметилбицикло[3.3.0]октану придает также сильное взаимодействие (сжатое пентановое) метильных радикалов.



Несимметричная структура 2,3-диметилбицикло[3.3.0]октана может быть сопоставлена также со структурой несимметричного 1,2-диметил-3-этилциклопентана (см. выше).

Несомненный интерес представляет структура 3,7-диметилбицикло[3.3.0]октана – углеводорода, не имеющего аналога среди углеводородов ряда циклопентана. Все три пространственных изомера здесь лишены *цис*-вицинальных взаимодействий, и, таким образом, энтальпия всех изомеров в первом приближении должна быть близкой. Однако в случае равенства энтальпии особенно заметную роль начинают играть энтропийные характеристики стереоизомеров. С этих позиций, несомненно, большей устойчивостью должен обладать *эндо*, *экзо*-изомер, представляющий собой *dl*-пару, что и было показано экспериментально. Пониженная устойчивость *эндо*, *эндо*-изомера (по сравнению с *экзо*, *экзо*-изомером) указывает на то, что существует некоторое пространственное взаимодействие несвязанных атомов водорода при C-3 и C-7.



Более сложной закономерности подчинены стереоизомеры 2,7-диметилбицикло[3.3.0]октана. Четыре пространственных изомера этого углеводорода можно разбить на две группы, из которых первая лишена *цис*-вицинальных взаимодействий (*экзо*, *эндо*- и *экзо*, *экзо*-изомеры), в то время как стереоизомеры второй группы (*эндо*, *эндо*- и *эндо*, *экзо*-) имеют по одному *цис*-вицинальному взаимодействию. Следовательно, изомеры первой группы должны быть более устойчивы, чем изомеры второй группы. Стереохимическая картина распределения пространственных изомеров по их термодинамической устойчивости напоминает в данном случае картину равновесного распределения стереоизомеров 1,2,4-триалкилциклопентанов.

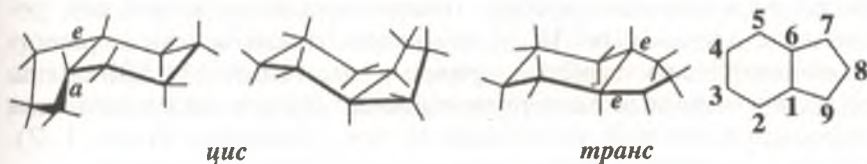
Таким образом, закономерности, связывающие строение и устойчивость пространственных изомеров в углеводородах ряда циклопентана, в известной мере прослеживаются и при рассмотрении свойств пространственных изомеров углеводородов ряда бицикло[3.3.0]октана. Во всех случаях наиболее устойчивые изомеры лишены *цис*-вицинальных взаимодействий. В то же время по мере роста числа таких взаимодействий устойчивость изомеров соответственно уменьшается.

2.4.2. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА (ГИДРИНДАНА)

Система бицикло[4.3.0]нонана также является чрезвычайно важной для химии различных природных соединений. Достаточно напомнить хорошо известное сочленение циклов *C* и *D* в стероидах. Стереохимия углеводородов ряда бицикло[4.3.0]нонана является весьма своеобразной и, без сомнения, самой сложной из всех здесь рассматриваемых бициклических систем.

Как сам бицикло[4.3.0]нонан, так и его гомологи могут существовать в виде вполне устойчивых *цис*- и *транс*-форм. Ниже приведены устойчивые конформации бицикло[4.3.0]нонанов. *транс*-Изомер является *dl*-парой, имеющей ось C_2 , *цис*-изомер – неразделяемой *dl*-парой.

В *транс*-изомере обе связи, образующие пятичленное кольцо, имеют экваториальную ориентацию, в *цис*-изомере одна из них аксиальна. Нумерация атомов по Женевской номенклатуре начинается с узлового атома углерода (в старой номенклатуре, где углеводород, назывался гидринданом, нумерация атомов иная).



Пятичленное кольцо в обоих стереоизомерах деформировано и имеет конформацию, близкую к конверту в *цис*-изомере (симметрия C_s) и конформацию полукресла в *транс*-изомере (симметрия C_2) [Granger R. & Girard J., 1965; Blanchard K. & von Schleyer P., 1963]. Кресловидная конформация циклогексанового кольца также заметно искажена. Объясняется это стерическими трудностями, возникающими при сочленении более планарной формы циклопентанового кольца с кресловидной формой циклогексанового кольца, вицинальные связи которого расположены под углом. Особенно неблагоприятно в этом смысле образование *транс*-изомера. Причиной этого является то, что для циклопентана с симметрией C_2 диэдральный угол между связями, образующими сочленение, равен $39,5^\circ$ [Pitzer K. & Donath W., 1959; Илиел Э. и др., 1969], в то время как в циклогексане соответствующий угол равен 60° . Более удобное сочленение имеет конформация C_s в *цис*-изомере (диэдральный угол равен $46,1^\circ$). Так как оба цикла в системе бицикло[4.3.0]нонана

различны по своему геометрическому строению, то при сочетании этих колец в *цис*-изомере происходит сближение аксиальных и экваториальных связей узловых атомов углерода. При этом деформация циклогексанового кольца (в *цис*-изомере) проявляется в уплощении его кресловидной конформации и в увеличении расстояния между 1,3-диаксиальными связями [Qainkert G., 1957; Eliel E. & Pillar C., 1955]. В *транс*-изомере наоборот, экваториальные связи (в месте сочленения) должны расходиться, а кресловидная конформация как бы сморщивается, что приводит к уменьшению расстояния между 1,3-диаксиальными связями [Djerassi C. et al., 1958; 1959].



цис
диэдральный угол
увеличивается



транс
диэдральный угол
уменьшается

Однако циклогексановое кольцо значительно легче претерпевает уплощение, чем сморщивание, так как уменьшение диэдрального угла между связями *ee* протекает значительно труднее, чем между связями *ea* [Allinger N., 1956].

Указанные обстоятельства несколько уменьшают напряженность *цис*-изомера, возникающую из-за наличия аксиально ориентированного заместителя (связь 1–9), и увеличивают напряженность *транс*-изомера, деформация колец в котором, вообще говоря, несколько выше, чем деформация колец в *цис*-изомере. Все это должно отразиться на выравнивании термодинамических свойств *транс*- и *цис*-бицикло[4.3.0]нонана. Действительно, проведенные экспериментальные исследования показали близость термодинамической устойчивости этих эпимеров (табл. I.22). Ниже 466 К более устойчив *транс*-изомер, при более высоких температурах более устойчив *цис*-изомер [Allinger N. & Coke J., 1960; Blanchard K. & von Schleyer P.; 1963; Qainkert G., 1957; Browne C. & Rossini F., 1960].

Подсчеты разницы энтальпий этих изомеров показали, что *транс*-изомер более устойчив на ~1200 кал/моль. Отсюда видно, что величина скошенного взаимодействия в *цис*-изомере значительно меньше обычной

Таблица I.22

Равновесные концентрации пространственных изомеров бицикло[4.3.0]нонана

Углеводород	В равновесии (%) при				
	300 К	325 К	466 К	550 К	600 К
<i>транс</i> -изомер	62	59	50	48	43
<i>цис</i> -изомер	38	41	50	52	57

и равна всего 600 кал/моль. Более высокая устойчивость *цис*-изомера при высоких температурах определяется его более высокой энтропией.

Рассчитанная по равновесным данным разница энтропий *цис*- и *транс*-изомеров составила 2,3 э.е. [Allinger N. & Coke J., 1960]. Это заметно больше, чем следовало ожидать на основании того, что *транс*-изомер имеет симметрию C_2 . Вероятно, низкая энтропия *транс*-изомера связана с большой жесткостью этой молекулы, значительно превышающей жесткость молекулы *цис*-изомера.

2.4.3. МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНЫ

Введение заместителей в структуру бицикло[4.3.0]нонана несколько усложняет стереохимическую картину. В настоящее время имеются опытные данные по равновесным концентрациям всех монометилзамещенных и некоторых диметилзамещенных бицикло[4.3.0]нонанов [Макарова И.М. и др., 1967; Соколова П.М. и др., 1979]. Принципы номенклатуры стереоизомеров алкилзамещенных бицикло[4.3.0]нонанов те же, что и углеводов ряда бицикло[4.4.0]декана. Ниже приведены изображения всех теоретически возможных стереоизомеров 7-метилбицикло[4.3.0]нонана. На рис. 1.24 приведена хроматограмма смеси тех же углеводов, полученных в процессе синтеза.

Связь между пространственной конфигурацией стереоизомеров и их температурами кипения (порядком элюирования) была определена при помощи реакции метиленирования [Макарова И.М. и др., 1967].

Рассмотрим теперь данные о термодинамической устойчивости углеродно замещенного 1-метилбицикло[4.3.0]нонана. Углеводород этот весьма интересен как соединение, моделирующее фрагмент *C/D* стеранов. 1-метилбицикло[4.3.0]нонан представлен двумя пространственными

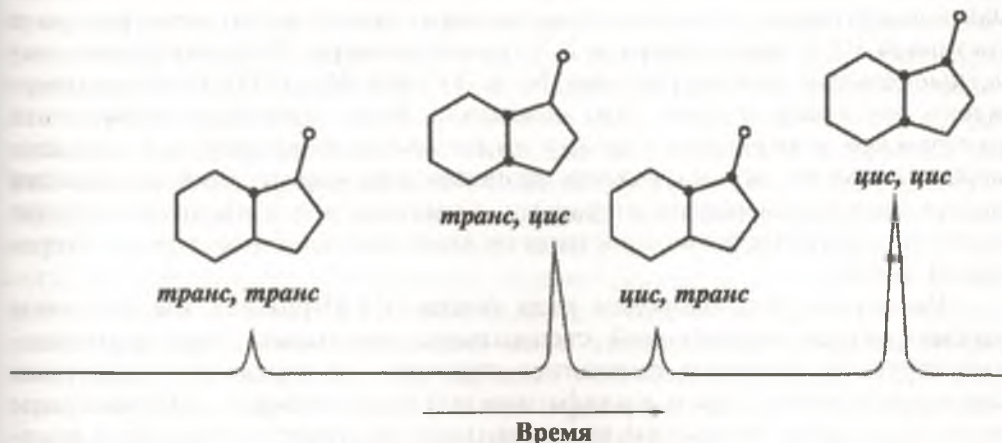
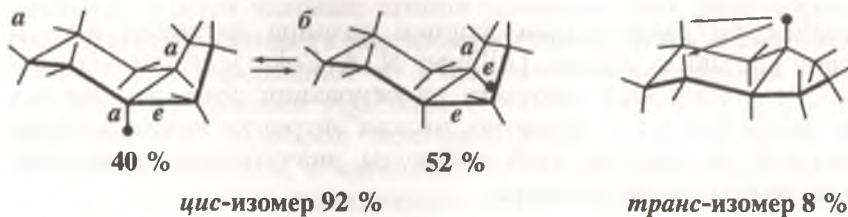


Рис. 1.24. Хроматограмма смеси диастереомеров 7-метилбицикло(4,3,0)нонана

изомерами: *цис*- и *транс*-. *цис*-Изомер существует в виде двух конформеров: *а* – стероидная, *б* – нестероидная форма.



В работах Аллинжера [Allinger N. & Trubble M., 1972; Allinger N. & Zalkow V., 1961] на основании конформационного анализа указано, что разница в энтальпиях между *цис*- (более стабильным) и *транс*-изомерами достигает 1230 кал/моль. Среди конформеров *цис*-изомера несколько более стабилен (на 250 кал/моль) конформер с экваториальной ориентацией метила (нестероидная форма).

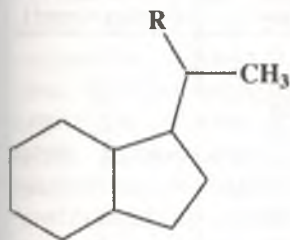
Рассчитанный на основании этих данных равновесный состав стереоизомеров 1-метилбицикло[4.3.0]нонанов для 470 К составил 11 % *транс*- и 89 % *цис*-изомера (оба изомера – *dl*-пары, лишенные элементов симметрии). Более высокая устойчивость *цис*-изомера (помимо энтропии смешения конформеров) связана с тем, что ангулярная метильная группа в *транс*-изомере из-за сморщивания кольца отклонена и имеет более сильное, чем обычная аксиальная группа, скошенное взаимодействие с 1,3 аксиальными атомами водорода (см. выше). Напротив, в *цис*-изомере кольцо более плоское и взаимодействие это уменьшено. Уже указывалось, что скошенное взаимодействие аксиальных групп в *цис*-изомере достигает всего лишь 600 кал/моль, тогда как в *транс*-изомере оно составляет 1200 кал/моль.

Позднее в работе [Соколова И.М., Петров Ал.А., 1977] равновесие между *транс*- и *цис*-1-метилбицикло[4.3.0]нонанами было определено экспериментально для температурного интервала 470–570 К. Равновесная концентрация эпимеров оказалась мало зависящей от температуры и составила 92 % *цис*-изомера и 8 % *транс*-изомера. Таким образом, расчетные данные работы [Allinger N. & Trubble M., 1972] были подтверждены экспериментально. Это позволило более достоверно определить равновесное соотношение между отдельными конформерами *цис*-изомера, что имеет весьма важное значение для определения равновесия между стереоизомерными стеранами. Отметим, что в последнем случае возможно существование пространственных *цис*-изомеров лишь в стероидной форме.

Раздел по углеводородам ряда бицикло[4.3.0]нонана мы закончим рассмотрением особенностей стереохимии некоторых 7-алкилзамещенных структур, имеющих смешанное строение – с хиральными центрами как в циклической, так и в алифатической части молекул. Углеводороды этого типа также интересны как модельные фрагменты стеранов и некоторых тритерпанов (см. ниже) [Гордадзе Г.Н. и др., 1977].

7-Алкилзамещенные гидринданы и 1-алкилинданы. 7-Алкилзаме-

ценные бицикло[4.3.0]нонаны (гидринданы) являются соединениями в известной степени моделирующими строение гопанов и стеранов – углеводов, широко представленных в нефтях. Особый интерес представляют бицикло[4.3.0]нонаны, имеющие разветвления у α -углеродного атома боковой цепи, так как в углеводородах типа



где $R > CH_3$, возможно существование диастереомеров особого типа, образованных хиральными центрами, находящимися как в боковой цепи, так и в цикле.

Для исследования особенностей стереохимии таких соединений в работе Г.Н. Гордадзе и др. (1977) были синтезированы 7-(1-метилпропилбицикло[4.3.0]нонан (I) и 7-(1-метилпентил)бицикло[4.3.0]нонан (II). Для сравнения был получен также углеводород близкого строения, но не имеющий хирального центра в алифатической цепи – 7-изопропилбицикло[4.3.0]нонан (III). Синтез исходных углеводов (I–III) был осуществлен конденсацией индена с метилэтилкетон, метилбутилкетон и ацетоном, с последующим исчерпывающим гидрированием полученных углеводов в автоклаве над никелем Ренея при 150 °C и избыточном давлении водорода 150 ат. Стереохимический состав продуктов гидрирования приведен в табл. I.23.

Углеводы I и II, имеющие по 4 хиральных центра в молекуле, были представлены, как и следовало ожидать, 8 диастереомерами, отличающимися различной ориентацией заместителя, различным типом сочленения колец и различной конфигурацией α -углеродного атома алифатической цепи. Однако если вопросы номенклатуры диастереомеров первых двух типов достаточно ясны и названия *цис*- или *транс*- определяют последовательно пространственную ориентацию замещающего радикала и тип связи колец в молекуле, то общепринятой номенклатуры для обозначения пространственной ориентации заместителей у α -углеродного атома цепи пока еще не существует. Конечно, в этом случае можно воспользоваться известной номенклатурой Кана–Ингольда–Пролога, определяющей абсолютную конфигурацию α -углеродного атома цепи. Однако, используя эту номенклатуру, трудно представить особенности пространственного строения всего углеводорода в целом. Кроме того, не вполне обоснованным является сочетание *цис-транс*-номенклатуры, определяющей относительное пространственное расположение отдельных частей рассматриваемых молекул, и R/S-номенклатуры, определяющей конфигурацию того или иного хирального центра в молекуле.

Таблица I.23

Свойства пространственных изомеров 7-алкилзамещенных бицикло[4.3.0]нонанов и 1-алкилинданов (температура 570 К)

Углеводород	Стереои- зомеры*	Продукты гидрирова- ния, % (мас.)	Равновесная концентрация, % (мас.) (эксперимент)
7-(1-метилпропил)бицикло[4.3.0]нонан (I)	<i>транс, транс</i> 1	5	24
	<i>транс, транс</i> 2	5	23
	<i>транс, цис</i> 1	24	22
	<i>транс, цис</i> 2	29	21
	<i>цис, транс</i> 1	4	1
	<i>цис, транс</i> 2		
	<i>цис, цис</i> 1	17	4
	<i>цис, цис</i> 2	16	5
<i>транс-эпимеры : цис-эпимеры</i> = 48 : 52			
7-(1-метилпентил)бицикло[4.3.0]нонан (II)	<i>транс, транс</i> 1	4	22
	<i>транс, транс</i> 2	4	24
	<i>транс, цис</i> 1	25	23
	<i>транс, цис</i> 2	26	20
	<i>цис, транс</i> 1	1	2
	<i>цис, транс</i> 2		
	<i>цис, цис</i> 1	21	4
	<i>цис, цис</i> 2	19	5
<i>транс-эпимеры : цис-эпимеры</i> = 48 : 52			
7-Изопропилбицикло[4.3.0]нонан (III)	<i>транс, транс</i>	8	47
	<i>транс, цис</i>	51	38
	<i>цис, транс</i>	3	3
	<i>цис, цис</i>	38	12
<i>транс-эпимеры : цис-эпимеры</i> = 50 : 50			
1-(1-метилпропил)индан** (IV)	-1	-	50
	-2	-	50
1-(1-метилпентил)индан** (V)	-1	-	50
	-2	-	50

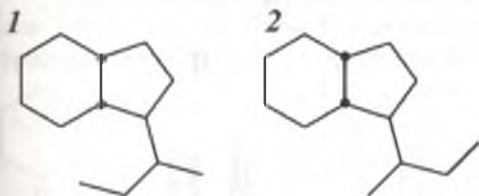
*Первая приставка (*цис-* или *транс-*) относится к ориентации алифатического радикала, вторая – к типу сочленения колец; 1 и 2 – диастереомеры.

**Образовались при дегидрировании углеводов I и II.

На наш взгляд, для соединений, имеющих хиральные центры в конформационно-подвижных частях молекул, необходимо использование определенной стандартной конформации, позволяющей применять и в этих случаях обычную *цис-транс*-номенклатуру, выявляющую особенности пространственного расположения отдельной части молекулы (такой принцип был широко использован ранее для определения пространственного строения диастереомерных алканов, а также моноциклических углеводов, имеющих хиральные центры как в цикле, так и в замещающей алифатической цепи [Петров Ал.А., 1974]). Характерно, что для определения пространственного расположения атома водорода при хиральном центре C₂₀ в стероидах по предложению Физера также ис-

пользуется одна определенная конформация [Физер Л. и Физер М., 1964].

Применительно к рассматриваемым углеводородам I и II в качестве «стандартной конформации» (следует иметь в виду, что «стандартная конформация» не обязательно является термодинамически наиболее устойчивой) мы будем использовать такую конформацию, в которой боковая цепь будет иметь наибольшую длину и состоять из трансoidных сегментов. Кроме того, в месте сочленения алифатической цепи с циклом должно быть минимально возможное число скошенных взаимодействий, а плоскость, проведенная через вершины тетраэдров боковой цепи, должна разделять цикlopentanовое кольцо как бы на две равные половины. В такой конформации метильный радикал, находящийся у α -углеродного атома цепи, может быть ориентирован либо в сторону шестичленного кольца, либо в противоположную сторону. В первом случае мы будем обозначать пространственную ориентацию этого метила как *син*-, а во втором как *анти*-. Для иллюстрации ниже приведены проекции стандартных конформаций углеводорода I и даны обозначения пространственной ориентации отдельных частей молекул:



1 – *син*, *транс*-7-(1-метилпропил)-*цис*-бицикло[4.3.0]нонан
2 – *анти*, *транс*-7-(1-метилпропил)-*цис*-бицикло[4.3.0]нонан

Добавим, что в первом углеводороде α -углеродный атом алифатической цепи имеет (R), во втором (S) конфигурацию. Для превращения *син*- в *анти*-, также как и для превращения *цис*-бицикло[4.3.0]нонанов в *транс*-бицикло[4.3.0]нонаны необходим разрыв связи C–H, т.е. необходима конфигурационная изомеризация.

Определение пространственного строения углеводородов, представленных тем или иным пиком на хроматограммах, проводили на основании известных закономерностей гидрирования алкил- (или алкенил-) инданов, приводящих, главным образом, к получению углеводородов с *цис*-сочленением циклов. Эта особенность гидрирования хорошо видна по результатам, представленным в табл. I.23. Для определения пространственной ориентации замещенных радикалов мы воспользовались результатами равновесной конфигурационной изомеризации пространственных изомеров I–III. При этом заранее, на основании общих положений конформационного анализа, можно было ожидать, что в каждой паре эпимеров, имеющих одинаковый тип сочленения колец, стереоизомеры с *цис*-ориентацией замещенных радикалов должны быть термодинамически значительно менее устойчивы. Эксперимент подтвердил это, что и позволило приписать менее устойчивым диастереомерам *цис*-ориентацию замещающих радикалов. Характерно, что благодаря особен-

ностям своего пространственного строения наиболее устойчивым стереоизомером во всех случаях должен быть углеводород, имеющий *транс*-сочленение колец и *цис*-ориентацию замещающего радикала. Данные по равновесию диастереомеров (см. табл. I.23) подтвердили рассмотренные выше закономерности гидрирования алкилинданов, так как наиболее неустойчивые изомеры оказались среди соединений с *транс*-сочленением колец.

К сожалению, одинаковая термодинамическая устойчивость большинства *син*- и *анти*-изомеров не позволила использовать результаты равновесной конфигурационной изомеризации для определения их строения. Поэтому порядок элюирования этих соединений остается пока еще неизвестным. Результаты равновесной конфигурационной изомеризации углеводородов I–III приведены в табл. I.23 и на рис. I.25.

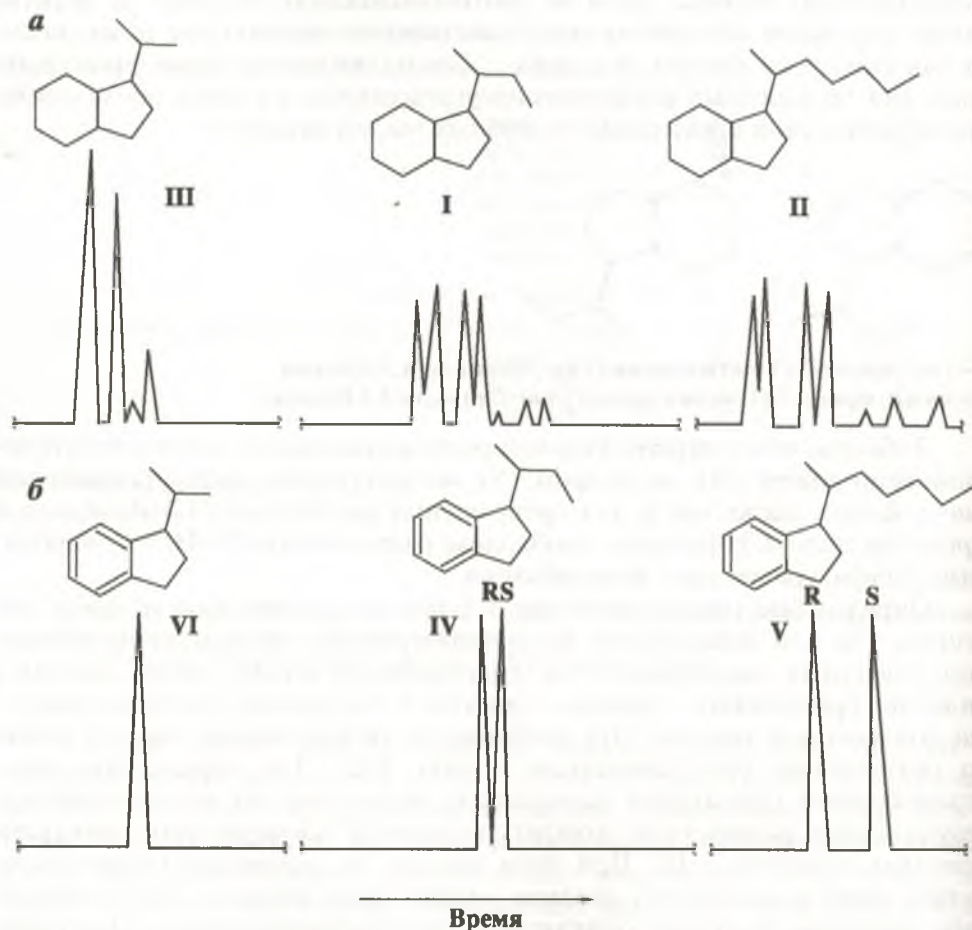


Рис. I.25 Хроматограммы равновесных смесей (570 К):

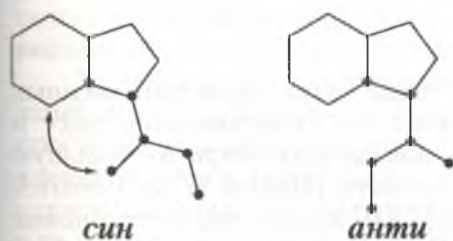
a – углеводороды I–III; *б* – продукты дегидрирования углеводородов I–III; VI – 1-изопропилиндан.

Расшифровка пиков приведена в табл. 1.23. Капиллярная колонка 30 м × 0,25 мм, неподвижная фаза – сквалан, линейное программирование температуры 100→140 °С, 1°/мин

Реакцию равновесной конфигурационной изомеризации проводили при 570 К в жидкой фазе в стальных капсулах объемом 20 мл. В качестве катализатора использовали платину, нанесенную в количестве 20 % на активированный уголь. В процессе реакции поддерживали постоянное избыточное давление водорода, равное 50 ат. Равновесие достигалось в течении 50–60 часов. Равновесная смесь была получена как со стороны смеси углеводов, обогащенных эпимерами с *цис*-сочленением колец (продукты гидрирования), так и со стороны смеси углеводов, обогащенных эпимерами с *транс*-сочленением колец. Эта смесь была выделена из продуктов изомеризации препаративной газожидкостной хроматографией. Составы равновесных смесей, полученные на основе различных смесей стереоизомеров, были практически одинаковыми.

Как видно из данных таблицы и рисунка, разделение большинства диастереомеров в этих условиях достаточно хорошее. В то же время нам не удалось разделить *син*- и *анти*-эпимеры *цис*, *транс*-диастереомеров углеводов I и II (т.е. наименее устойчивых диастереомеров). Отсутствие второго эпимера можно объяснить следующим образом.

Наиболее устойчивой конформацией рассматриваемых углеводов будет та, где одна из связей пятичленного кольца образует единую трансoidную цепь с алифатическим заместителем:



Однако в *син*, *цис*, *транс*-изомере существует сильное пространственное взаимодействие между метильной группой C₁₃ и аксиальным атомом водорода при C₅. Взаимодействие это близко к заслоненной конформации (GG') *n*-пентана. В то же время всякая попытка изменения пространственного расположения алифатической цепи вызывает дополнительные стерически неблагоприятные взаимодействия. Таким образом, найденный в опытах изомер является, очевидно, *анти*, *цис*, *транс*-изомером, в то время как *син*-изомер присутствует лишь в виде следов. Во всех остальных случаях наиболее устойчивые конформации *син*- и *анти*-изомеров не имеют дополнительных взаимодействий несвязанных атомов, а поэтому относительная их устойчивость, как уже указывалось, достаточно близка.

Наличие (и удовлетворительное деление при помощи ГЖХ) *син*- и *анти*-диастереомеров нам удалось показать также и на примерах 1-(2-бутил)индана (IV) и 1-(2-гексил)-индана (V) (см. табл. 1.23, рис. 1.25). Углеводы эти были получены путем парофазного дегидрирования соединений (I) и (II) над платинированным углем при 300 °С.

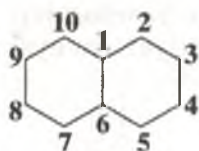
Строение насыщенных углеводов I–III, а также ароматических углеводов IV–VI было подтверждено исследованием их масс-

спектров. На основании полученных весьма близких масс-спектров отдельных диастереомеров можно сделать вывод о том, что распад этих соединений соответствует рассматриваемым структурам.

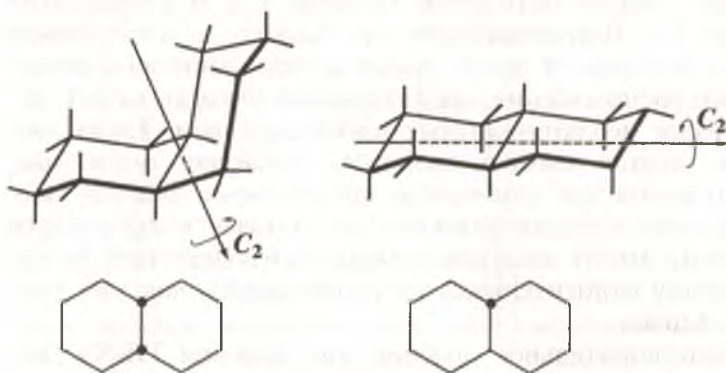
2.4.4. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БИЦИКЛО [4,4,0]ДЕКАНА (ДЕКАЛИНА)

Бициклические углеводороды с конденсированной системой шестичленных циклов ряда бицикло[4.4.0]декана (декалина) принадлежат к числу важнейших нефтяных углеводородов, в то время как их функциональные производные широко представлены в ряде других природных объектов. В стереохимическом отношении рассматриваемая бициклическая система довольно проста, так как сочленение циклов здесь, так же как и в бицикло[3.3.0]октане происходит без всякого искажения валентных углов, что и можно было ожидать заранее, поскольку оба цикла имеют одинаковую геометрию [Петров Ал.А., 1981].

Нумерация атомов в системе бицикло[4.4.0]декана следующая:



Бицикло[4.4.0]декан существует в виде двух пространственных изомеров: *транс*- и *цис*-. Первое указание на существование *цис*- и *транс*-изомеров было сделано Хюккелем, доказавшим тогда же большую термодинамическую устойчивость *транс*-изомера [Huckel W. & Friedrich H., 1927]. В обоих изомерах бицикло[4.4.0]декана циклогексановые кольца имеют форму кресла [Bastiansen O. & Hassel O., 1946]. Устойчивые конформации *цис*- и *транс*-бицикло[4.4.0]деканов приведены ниже.



транс-изомер является мезо-формой и имеет ось симметрии 2-го порядка. Оптическая форма *цис*-изомера (нерасщепляемая *dl*-пара) была уже рассмотрена ранее. Молекула также имеет ось симметрии C_2 , проходящую через середину общей связи С-С и рассекающую пополам диэдральный угол, образованный третичными атомами углерода.

Значительная разница в теплотах образования *цис*- и *транс*-изомеров бицикло[4.4.0]декана связана с наличием в *цис*-изомере трех скошенных бутановых взаимодействий. В *транс*-изомере такие взаимодействия отсутствуют. Все это определяет энергетическую разницу между изомерами в 2700 кал/моль. Столь большая разница в теплотах образования определяет низкую концентрацию *цис*-изомера в равновесных смесях, составляющую при 300 К всего 2 % [Parks G. & Hatton J., 1949]. С ростом температуры концентрация *цис*-изомера в равновесных смесях несколько повышается и составляет 9 % при 530 и 13,5 % при 640 К [Allinger N. & Coke J., 1960].

Молекула *транс*-бицикло[4.4.0]декана имеет жесткое сочленение циклов с участием только *ее*-связей. Конверсия и конформационная изомеризация здесь невозможны. Напротив, *цис*-бицикло[4.4.0]декан аналогично углеводородам ряда циклогексана способен легко претерпевать конформационную изомеризацию. Последнее особенно важно для понимания особенностей стереохимии алкилзамещенных *цис*-бицикло[4.4.0]деканов.

Метилбицикло[4.4.0]декан. Углеводороды эти представлены тремя структурными и десятью геометрическими изомерами. Поскольку в равновесных смесях присутствуют соединения, различающиеся как типом сочленения колец, так и ориентацией заместителей, рассмотрим вначале принципы номенклатуры таких соединений.

В любом монозамещенном бицикло[4.4.0]декане, кроме ангулярно замещенных, возможно существование изомеров, различающихся как пространственным расположением метильной группы, так и типом сочленения колец. (Ангулярно замещенные бицикло[4.4.0]деканы различаются лишь типом сочленения колец.) Поэтому первая приставка (*цис* или *транс*) будет в дальнейшем указывать на пространственное расположение заместителя, вторая – на тип сочленения колец. Пространственное расположение заместителей в бициклических углеводородах с конденсированной системой ядер удобно рассматривать по отношению к ближайшему атому водорода в месте сочленения циклов (т.е. по отношению к ближайшему ангулярному атому водорода). При этом нагляднее всего сравнивать пространственное расположение ангулярного атома водорода и атома водорода, находящегося у атома углерода, непосредственно связанного с алкильным заместителем [Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry, 1960; Foote C. & Woodward R., 1964]. В случае одинаковой их ориентации данному изомеру приписывается *цис*-ориентация алкильной группы. Принятая система обозначений пространственного строения изомеров проиллюстрирована на примере 2-метилбицикло[4.4.0]декана. Хроматограмма смеси этих стереоизомеров приведена на рис. 1.26.

Как уже указывалось, жирными точками обозначается ориентация атомов водорода, направленных вверх от плоскости чертежа. Эпимерами мы будем называть углеводороды, обладающие общим типом сочленения колец, но различной пространственной ориентацией заместителей. Здесь углеводороды I и II являются *транс*-эпимерами, в то время как III и

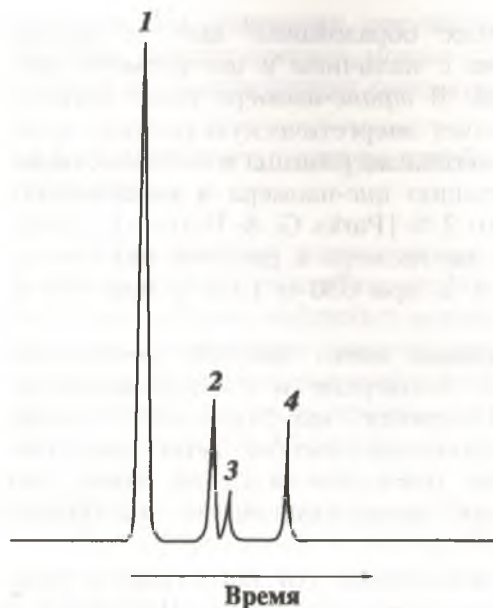
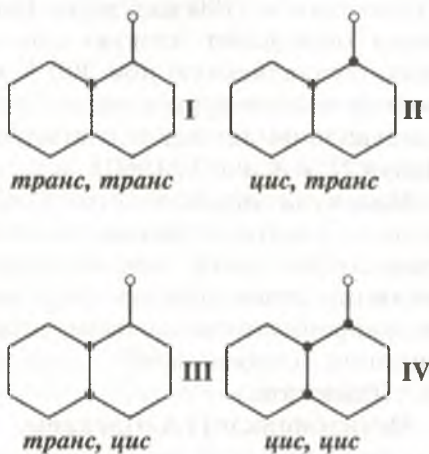
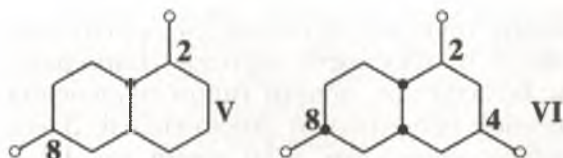


Рис. 1.26. Хроматограмма смеси диастереомеров 2-метилбицикло[4.4.0]декана: 1 – *транс, транс*; 2 – *цис, транс*; 3 – *транс, цис*; 4 – *цис, цис*. Капиллярная колонка, апиэзон – L

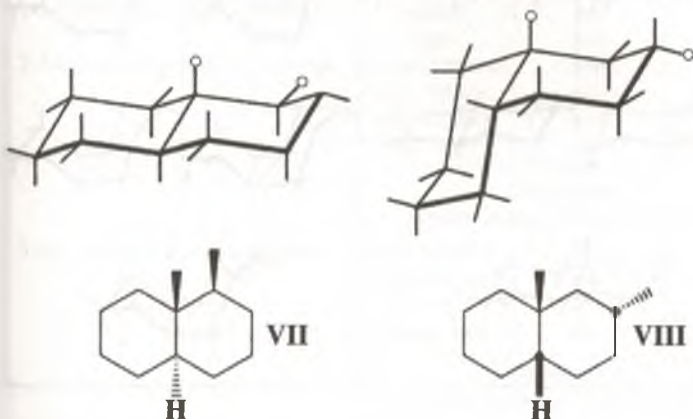


IV – *цис*-эпимерами. Полное наименование изображенных углеводородов будет соответственно: 2-*транс*-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]декан, 2-*цис*-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]декан, 2-*транс*-метил-*цис*-бицикло[4.4.0]декан и 2-*цис*-метил-*цис*-бицикло[4.4.0]декан. Иногда для краткости изложения обозначение пространственного положения заместителей, а также типа сочленения колец указывается после обычного номенклатурного названия углеводорода, в некоторых случаях последнее опускается вовсе. Принятый порядок обозначения при этом сохраняется, т.е. первая приставка (*цис* или *транс*) относится к ориентации заместителя, а вторая – к типу сочленения колец. Так, можно сказать, что 2-метилбицикло[4.4.0]декан имеет четыре геометрических изомера: *транс, транс* (V), *цис, транс* (II), *транс, цис* (III) и *цис, цис* (IV).

Используемая система применима и к углеводородам, имеющим несколько заместителей в кольце (кольцах). В этих случаях после каждого номера атома углерода, содержащего заместитель, указывается его пространственная ориентация; последнее же наименование [Linstead R. & Meade E., 1934] вновь определяет порядок сочленения циклов. Например, V – 2-*транс*-метил-8-*цис*-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]декан (*транс, цис, транс*); VI – 2-*транс*-метил-4-*транс*-метил-8-*цис*-метил-*цис*-бицикло[4.4.0]декан (*транс, транс, цис, цис*).



Несколько сложнее обстоит дело в тех случаях, когда в молекуле имеются одновременно как ангулярные, так и неангулярные заместители. В этих случаях в качестве отправной точки для стереохимической индикации вместо ангулярного атома водорода берется ангулярный заместитель. Например, соединение VII является 2-*цис*-метил-*транс*-1-метилбицикло[4.4.0]деканом, в то время как соединение VIII – 3-*транс*-метил-*цис*-1-метилбицикло[4.4.0]деканом.



Мы намеренно уделили много внимания стереохимической номенклатуре производных бицикло[4.4.0]декана, так как изложенные выше принципы будут использованы и для углеводов других рядов, имеющих конденсированные циклические системы.

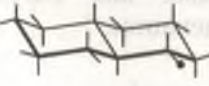
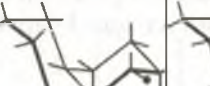
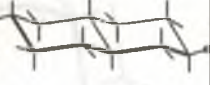
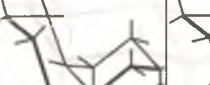
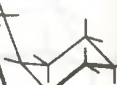
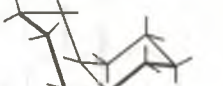
Вернемся теперь к стереохимии метилбицикло[4.4.0]деканов. Устойчивые конформации всех метилбицикло[4.4.0]деканов приведены в табл. I.24, равновесные концентрации пространственных изомеров метил- и этилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов – в табл. I.25 [Allinger N. & Coke J., 1961; Стуканова Л.Н. и др., 1969]. Отметим, что в равновесной смеси метилдекалинов при 400 К находится 81 % 3-метилбицикло[4.4.0]деканов, 18 % 2-метилбицикло[4.4.0]деканов и ~1 % 1-метилбицикло[4.4.0]деканов (всюду смеси эпимеров).

Из данных табл. I.25 в первую очередь обращает на себя внимание относительная близость термодинамической устойчивости ангулярных *транс*- и *цис*-1-метилбицикло[4.4.0]деканов.

Такое «выравнивание» энергетических свойств этих углеводов объясняется тем, что в *транс*-изомере метильная группа занимает аксиальное положение в отношении обоих колец (сумма скошенных взаимодействий равна 4), в то время как в *цис*-изомере она аксиальна только по отношению к одному из колец (сумма скошенных взаимодействий равна 5). Таким образом, разница в энтальпиях составляет в данном случае лишь 900 кал/моль в противоположность незамещенным *цис*- и *транс*-бицикло[4.4.0]деканам, где эта разность была, как уже указывалось, 2700 кал/моль. Энтропийные характеристики несколько благоприятнее у *цис*-изомера, так как *транс*-1-метил-изомер яв-

Таблица 1.24

Основные конформации метилбицикло[4.4.0]деканов

Углеводород	транс-Эпимеры		цис-Эпимеры	
	транс, транс	цис, транс	транс, цис	цис, цис
2-Метилбицикло[4.4.0]декан				
3-Метилбицикло[4.4.0]декан				
1-Метилбицикло[4.4.0]декан				

ляется *мезо*-формой, *цис*-изомер представляет собой нерасщепляемую *dl*-пару.

Рассматривая данные, помещенные в табл. 1.25, нетрудно убедиться, что стереохимическая картина устойчивости пространственных изомеров в алкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканах довольно проста. С одной стороны, здесь полностью повторяются закономерности, присущие стереоизомерам незамещенного бицикло[4.4.0]декана, так как во всех случаях сумма *транс*-эпимеров значительно превышает сумму *цис*-эпимеров. В то же время устойчивость стереоизомеров, имеющих одинаковый тип сочленения колец, всецело определяется (так же, как и в углеводородах ряда циклогексана) пространственной ориентацией заместителя. При этом в *транс*-эпимерах, различающихся ориентацией (*a* или *e*) заместителя, устойчивость углеводородов с экваториально ориентированным заместителем в 5–6 раз большая, чем устойчивость, углеводородов, в которых эта ориентация аксиальна. В *цис*-эпимерах (благодаря инверсии цикла) во всех случаях заместители ориентированы экваториально, и поэтому устойчивость стереоизомеров здесь одинакова. Нетрудно также убедиться, что устойчивость стереоизомерных метилбицикло[4.4.0]деканов обратно пропорциональна числу скошенных взаимодействий. В качестве примера в табл. 1.25 приведены расчетные значения равновесных концентраций стереоизомерных 2-метилбицикло[4.4.0]деканов. Данные эти применимы и к любым другим неангулярно монозамещенным бицикло[4.4.0]деканам. Все эти углеводороды лишены элементов симметрии и являются *dl*-парами.

Таблица I.25

Равновесные концентрации изомеров метил- и этилбицикло[4.4.0]деканов (эксперимент)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация	Число скошенных взаимодействий	Равновесная концентрация, %	
				400 К	523 К
1-Метилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс</i>	<i>aee</i>	4	—	56
	<i>цис</i>	<i>eaе</i>	5	—	44
2-Метилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, транс</i>	<i>eee</i>	1	85,0	76,0(72)
	<i>цис, транс</i>	<i>aee</i>	3	9,0	15,0(15)
	<i>транс, цис</i>	<i>eea</i>	4	3,0	5,0(6,5)
	<i>цис, цис</i>	<i>eaе</i>	4	3,0	4,0(6,5)
3-Метилбицикло[4.4.0]декан	Отношение <i>транс</i> -эпимеры/ <i>цис</i> -эпимеры			94/6	91/9
	<i>цис, транс</i>	<i>eee</i>	0	89,5	79
	<i>транс, транс</i>	<i>aee</i>	2	6,5	11,5
	<i>цис, цис</i>	<i>eea</i>	3	2,0	5,0
	<i>транс, цис</i>	<i>eaе</i>	3	2,0	4,5
2-Этилбицикло[4.4.0]декан	Отношение <i>транс</i> -эпимеры/ <i>цис</i> -эпимеры			96/4	90,5/9,5
	<i>транс, транс</i>	<i>eee</i>	2	—	74
	<i>цис, транс</i>	<i>aee</i>	4	—	11
	<i>транс, цис</i>	<i>eea</i>	5	—	7
	<i>цис, цис</i>	<i>eaе</i>	5	—	8
3-Этилбицикло[4.4.0]декан	Отношение <i>транс</i> -эпимеры/ <i>цис</i> -эпимеры				85/15
	<i>цис, транс</i>	<i>eee</i>	1	—	74
	<i>транс, транс</i>	<i>aee</i>	3	—	18,5
	<i>цис, цис</i>	<i>eea</i>	4	—	3,5
	<i>транс, цис</i>	<i>eaе</i>	4	—	4,0
	Отношение <i>транс</i> -эпимеры/ <i>цис</i> -эпимеры				92,5/7,5

*Первая приставка относится к ориентации заместителя, две последних определяют тип сочленения колец.

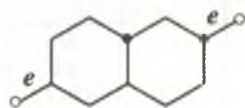
Диметилбицикло[4.4.0]деканы. Диметилбицикло[4.4.0]деканы (исключая ангулярно и геминально замещенные структуры, которые будут рассмотрены несколько позже) существуют в виде 10 структурных и 68 пространственных изомеров. Их относительная устойчивость была определена в работах [Курашова Э.Х. и др., 1975; 1976; Берман С.С. и др., 1970].

В зависимости от расположения метильных заместителей в кольцах диметилбицикло[4.4.0]деканов для каждой структуры возможно существование шести или восьми стереоизомеров. Симметрично замещенные углеводороды — 3,4-, 2,5-, 2,7-, 2,10-, 3,8- и 3,9-диметилбицикло[4.4.0]деканы — имеют по шесть пространственных изомеров; несим-

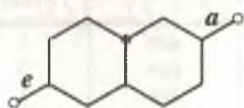
метричные – 2,3-, 2,4-, 2,8- и 2,9-диметилбицикло[4.4.0]деканы – по восемь. Ниже приведены формулы пространственных изомеров для симметричной и несимметричной структур.

3,8-Диметилбицикло[4.4.0]деканы (последняя приставка обозначает тип сочленения циклов):

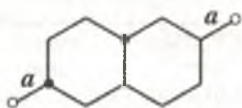
транс-Эпимеры



цис, цис, транс

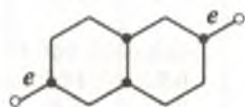


транс, цис, транс

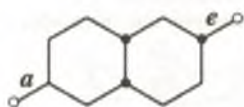


транс, транс, транс

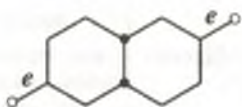
цис-Эпимеры



цис, цис, цис



цис, транс, цис

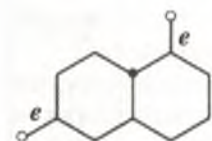


транс, транс, цис

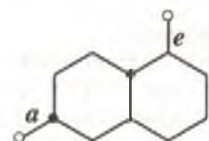
(*цис*-Эпимеры способны к конверсии. Устойчивые эпимеры каждой структуры см. в табл. I.25).

2,8-Диметилбицикло[4.4.0]деканы:

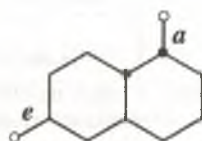
транс-Эпимеры



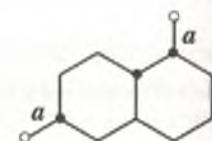
транс, цис, транс



транс, транс, транс

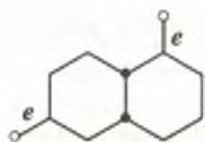


цис, цис, транс

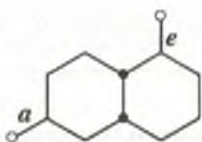


цис, транс, транс

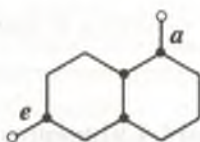
цис-Эпимеры



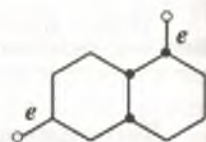
транс, цис, цис



транс, транс, цис



цис, цис, цис



цис, транс, цис

(Молекулы *цис*-эпимеров способны к конверсии. Более устойчивые конформации каждой структуры см. в табл. I.25).

Для понимания стереохимии дизамещенных декалинов полезно еще раз напомнить, что в *транс*-эпимерах сочленение колец жесткое и конверсионные формы (конформеры) не существуют. В *цис*-эпимерах конверсия колец протекает так же легко, как и в углеводородах ряда циклогексана. В дизамещенных структурах *цис*-эпимеры также представлены и углеводородами с аксиальной ориентацией заместителей.

Экспериментальные данные по равновесным соотношениям различных диметилбицикло[4.4.0]деканов приведены в табл. I.26 и I.27. По типу замещения углеводороды разбиты на две группы. В табл. I.26 рассмотрены данные по равновесию среди симметрично замещенных структур [Курашова Э.Х. и др., 1975]. Табл. I.27 содержит данные по несимметричным диметилбицикло[4.4.0]деканам [Курашова Э.Х. и др., 1976]. Так же, как и в остальных таблицах этой главы, пространственные изомеры расположены в соответствии с характеристиками элюирования при ГЖХ.

Таблица I.26

Равновесные концентрации изомеров симметрично замещенных диметилбицикло[4.4.0]деканов (570 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая информация	Число скошенных взаимодействий*	Равновесная концентрация, %
2,5-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, транс, транс</i>	<i>ееее</i>	2	67,5
	<i>транс, цис, транс</i>	<i>еаее</i>	4	22,5
	<i>транс, транс, цис</i>	<i>еаеа</i>	6	2,8
	<i>цис, транс, цис</i>	<i>ееее</i>	5	6,2
	<i>цис, цис, транс</i>	<i>ааее</i>	6	1,0
	<i>цис, цис, цис</i>	<i>аееа</i>	11	<1,0
	Σ транс-эпимеров = 91 %			
3,4-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис, транс</i>	<i>ееее</i>	1	70,2
	<i>транс, транс, транс</i>	<i>ааее</i>	4	4,0
	<i>цис, транс, транс</i>	<i>еаее</i>	3	18,5
	<i>цис, транс, цис</i>	<i>еееа</i>	4	6,7
	<i>транс, транс, цис</i>	<i>еаеа</i>	6	0,4
	<i>цис, цис, цис</i>	<i>еаеа</i>	8	0,2
	Σ транс-эпимеров = 92,7 %			
3,8-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис, транс</i>	<i>ееее</i>	0	72,2
	<i>цис, транс, транс</i>	<i>еаее</i>	2	19,2
	<i>цис, цис, цис</i>	<i>еееа</i>	3	3,3
	<i>транс, транс, транс</i>	<i>ааее</i>	4	1,6
	<i>транс, транс, цис</i>	<i>еаеа</i>	3	2,5
	<i>цис, транс, цис</i>	<i>еаеа</i>	5	1,2
	Σ транс-эпимеров = 93,0 %			
3,9-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис, транс</i>	<i>ееее</i>	0	70,7(61,0)**
	<i>цис, транс, транс</i>	<i>еаее</i>	2	20,3(25,0)
	<i>транс, транс, транс</i>	<i>ааее</i>	4	1,3(2,5)
	<i>цис, транс, цис</i>	<i>еееа</i>	3	6,7(11,0)
	<i>цис, цис, цис</i>	<i>еаеа</i>	7	0,3
	<i>транс, транс, цис</i>	<i>еаеа</i>	5	0,7(0,5)
	Σ транс-эпимеров = 92,3 %			

*Включая и скошенные пентановые взаимодействия.

**В скобках приведены расчетные данные.

Таблица 1.27

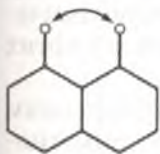
Равновесные концентрации изомеров несимметрично замещенных диметилбицикло[4.4.0]деканов (570 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация	Число скошенных взаимодействий***	Равновесная концентрация, %
2,3-Диметилбицикло- [4.4.0]декан	транс, цис, транс	eeee	2	65,1(58,5)***
	цис, транс, транс	aaee	5	4,5(5,0)
	транс, транс, транс	eaee	4	11,4(12,0)
	транс, цис, цис	eeea	5	2,6(5,0)
	цис, цис, транс	aeee	4	11,4(12,0)
	цис, транс, цис	eeae	5	3,1(5,0)
	транс, транс, цис	aeae	6	1,8(2,5)
	цис, цис, цис	eaee	9	0,1
	Σ транс-эпимеров = 92,4 %			
	2,4-Диметилбицикло- [4.4.0]декан	транс, цис, транс	eeee	1
транс, транс, транс		eaee	3	10,2
цис, цис, транс		aeee	3	9,9
транс, транс, цис		eeea	4	3,2
транс, цис, цис		aeae	5	1,2
цис, цис, цис		eeae	4	2,9
цис, транс, транс		aaee	7	0,2
цис, транс, цис		eaee	6	0,5
Σ транс-эпимеров = 92,2 %				
2,8-Диметилбицикло- [4.4.0]декан		транс, цис, транс	eeee	1
	транс, транс, транс	eaee	3	11,0
	транс, цис, цис	eeea	4	3,0
	цис, цис, транс	aeee	3	9,0
	цис, транс, транс	aaee	5	1,3
	цис, транс, цис	eeae	4	2,2
	транс, транс, цис	aeae	5	1,4
	цис, цис, цис	eaee	8	—
	Σ транс-эпимеров = 93,4 %			
	2,9-Диметилбицикло- [4.4.0]декан	транс, цис, транс	eeee	1
транс, транс, транс		eaee	3	13,8
транс, транс, цис		eeea	4	3,0
цис, цис, транс		aeee	3	9,0
цис, цис, цис		eeae	4	3,1
транс, цис, цис		aeae	5	1,4
цис, транс, транс		aaee	5	1,0
цис, транс, цис		eaee	6	0,5
Σ транс-эпимеров = 92,0 %				
*Все стереоизомеры являются <i>dl</i> -парами и лишены элементов симметрии.				
**Включая и скошенные пентановые взаимодействия				
***В скобках приведены расчетные данные.				

Отмеченное в табл. 1.26 и 1.27 распределение стереоизомерных диметилбицикло[4.4.0]деканов достаточно просто и повторяет в общих чертах закономерности термодинамической устойчивости стереоизомер-

ных монометилбицикло[4.4.0]деканов. Преобладающими в равновесных смесях углеводородами являются углеводороды с *транс*-сочленением цикла (91–93 %). Относительная устойчивость этих эпимеров определяется ориентацией метильных заместителей и резко убывает в ряду *е*е-, *е*а- (*а*е) и *а*а-изомеров. Интересно, что соотношение между *е*е- и *е*а-(*а*е)-изомерами (в *транс*-эпимерах) неизменно сохраняется, несмотря на то что в симметричных структурах присутствует один *е*а-изомер, а в несимметричных – два (*е*а и *а*е).

Дело в том, что в симметричных структурах *е*е-изомер обычно имеет меньшую энтропию (*мезо*-форма или ось симметрии C_2). Это обстоятельство и выравнивает соотношение между *е*е- и *е*а-изомерами диметилдекалинов различного типа строения. Во всех равновесных смесях суммарная концентрация *е*е- и *е*а-*транс*-эпимеров обычно достигает значений 90 % и более. Несколько необычная стереохимическая картина наблюдается лишь для 2,10-диметилбицикло[4.4.0]декана (1,8-диметилдекалина). Обычно наиболее устойчивый *е*е-*транс*-эпимер обладает энергетически очень неблагоприятным стиснутым пептановым взаимодействием, энергия которого здесь особенно велика из-за жесткости самой бициклической системы. Поэтому место *е*е-изомера занимает (в данном случае значительно более устойчивый) *е*а-*транс*-эпимер.



Во всех же остальных углеводородах устойчивость пространственных изомеров антибатно уменьшается по мере увеличения в них числа скошенных бутановых взаимодействий и рассчитанные на основании общих закономерностей конформационного анализа составы равновесных смесей различных диметилдекалинов достаточно хорошо согласуются с данными, полученными в эксперименте.

Равновесные концентрации диметилдекалинов представлены в табл. 1.28, а хроматограмма их равновесной – на рис. 1.27.

Таблица 1.28

Равновесные концентрации бицикло[4.4.0]деканов $C_{12}H_{22}$ (в %)

Углеводороды (<i>транс</i> -эпимеры)	Стереизомеры*	Равновесная концентрация, %		
		Эксперимент		Расчет
		300 К	400 К	300 К
3,3-Диметилбицикло[4.4.0]декан	–	6,5	5,0	4,0
3,9-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис</i>	26,0	16,5	30,5
3,8-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис</i>	26,0	16,5	30,5
2,9-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис</i>	8,5	10,0	7,0
2,4-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис</i>	8,0	10,0	7,0
2,8-Диметилоицикло[4.4.0]докан	<i>транс, цис</i>	–	–	7,0

Углеводороды (<i>транс</i> -эпимеры)	Стереизомеры*	Равновесная концентрация, %		
		Эксперимент		Расчет
		300 К	400 К	300 К
3,9-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, транс</i>	14,0	18,5	1,5
3,8-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, транс</i>	—	—	1,5
3,4-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис</i>	6,5	8,0	7,0
2,5-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, транс</i>	1,5	3,0	1,5
2,3-Диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис</i>	1,5	2,0	1,5
3-Этилбицикло[4.4.0]декан**	<i>цис</i>	1,0	3,5	1,0
Прочие	—	0,5	7,0	—

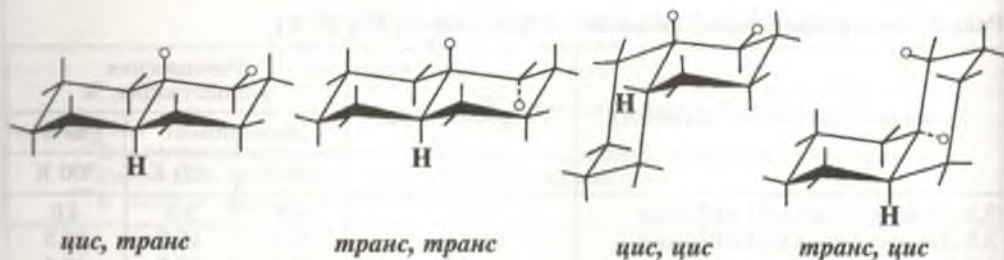
*Указана ориентация метильных групп. Сочленение колец всюду *транс*-.

**Низкая устойчивость 3-этилбицикло[4.4.0]декана обусловлена наличием лишь одного заместителя.

Геминально и ангулярно замещенные диметилбицикло[4.4.0]деканы. Углеводороды этого типа строения в последние годы были обнаружены в больших количествах в различных нефтях [Воробьева Н.С. и др., 1978; Каграманова Г.Р. и др., 1976; Bendoraitis J., 1974]. Поэтому чрезвычайно интересно рассмотреть их относительную термодинамическую устойчивость, тем более что большинство диастереомеров в нефтях обычно присутствуют в равновесных концентрациях.

В табл. I.29 приведены данные по равновесным соотношениям пространственных изомеров всех теоретически возможных диметилбицикло[4.4.0]деканов этого типа строения. Расчет выполнен на основании числа скошенных бутановых взаимодействий, имеющих в том или ином стереоизомере. Энтропийные характеристики углеводородов (одной структуры) приняты равными, так как все рассматриваемые пространственные изомеры являются *dl*-парами, лишенными каких-либо элементов симметрии.

Некоторые положения номенклатуры ангулярно замещенных диметилбицикло[4.4.0]деканов видны на примере 1,2-диметилбицикло[4.4.0]декана: первая приставка определяет ориентацию метила при С-2, вторая – порядок сочленения циклов.



Как интересную особенность равновесного состава ангулярно замещенных диметилбицикло[4.4.0]деканов можно отметить значительно большую (по сравнению с неангулярными декалинами) концентрацию

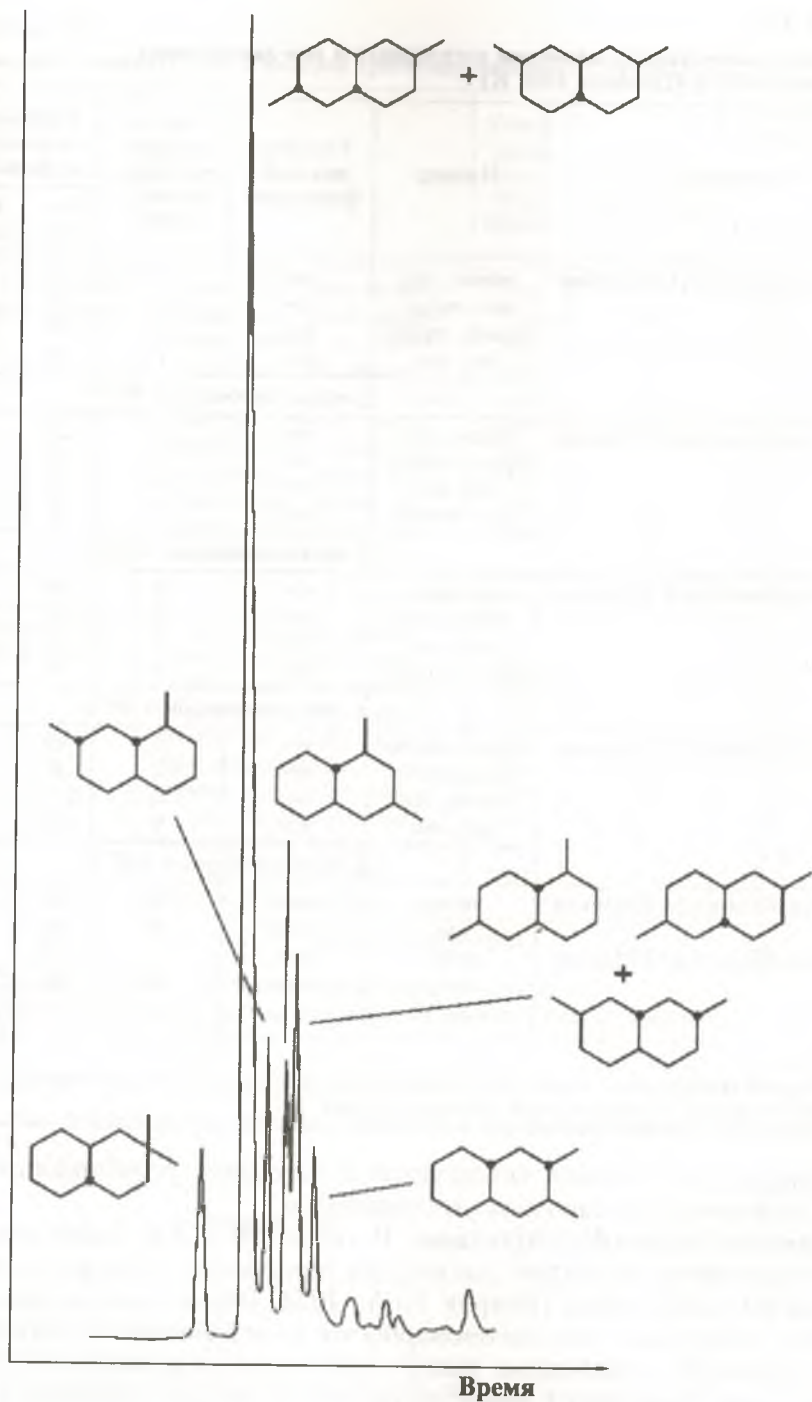


Рис. 1.27. Хроматограмма равновесной смеси (400 К) бицикло[4.4.0]деканов состава C_{12}

Таблица I.29

Равновесные концентрации изомеров ангулярных и гем-замещенных диметилбицикло[4.4.0]деканов (550 К)

Углеводород	Изомер	Устойчи- вая кон- формация*	Число скошен- ных взаи- модей- ствий**	Равновесная концентра- ция, %	
				Рас- чет	Экспе- римент
1,2-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис</i>	<i>еае</i>	7	19	18
	<i>цис, транс</i>	<i>еее</i>	6	43	63
	<i>транс, транс</i>	<i>аеа</i>	7	19	6
	<i>цис, цис</i>	<i>еаа</i>	7	19	13
	Σ <i>транс</i> -эпимеров = 62 %				
1,3-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис</i>	<i>еаа</i>	5	22	20
	<i>транс, транс</i>	<i>еее</i>	4	52	58
	<i>цис, цис</i>	<i>еае</i>	5	22	22
	<i>цис, транс</i>	<i>аеа</i>	7	4	—
	Σ <i>транс</i> -эпимеров = 56 %				
1,4-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, транс</i>	<i>еее</i>	4	49	52
	<i>транс, цис</i>	<i>еае</i>	5	21	18
	<i>цис, цис</i>	<i>еаа</i>	5	21	21
	<i>транс, транс</i>	<i>аеа</i>	6	9	9
	Σ <i>транс</i> -эпимеров = 58 %				
1,5-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, транс</i>	<i>еее</i>	5	49	—
	<i>цис, транс</i>	<i>аеа</i>	7	8	—
	<i>транс, цис</i>	<i>еаа</i>	6	21,5	—
	<i>цис, цис</i>	<i>еае</i>	6	21,5	—
	Σ <i>транс</i> -эпимеров = 57 %				
2,2-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс</i>	<i>еаеа</i>	4	84	—
	<i>цис</i>	<i>еаае</i>	6	16	—
3,3-диметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс</i>	<i>еаеа</i>	2	92	94,5
	<i>цис</i>	<i>еаеа</i>	5	8	(300 К) 5,5 (300 К)

*Первое обозначение относится к ориентации неангулярного заместителя.

**Включая и 1,3-диаксиальные взаимодействия.

цис-эпимеров, что хорошо согласуется с порядком устойчивости ангулярных монометилзамещенных углеводов.

Триметилбицикло[4.4.0]декан. В табл. I.30 и I.31 приведены экспериментальные и расчетные данные по равновесию изомеров в триметилбицикло[4.4.0]деканах [Петров Ал.А., 1971; Берман С.С. и др., 1973]. Нетрудно убедиться, что закономерности в устойчивости пространственных изомеров, отмеченные ранее, здесь также сохраняются. Во всех случаях сумма эпимеров с *транс*-сочленением циклов превышает 90 %. Наиболее устойчивый эпимер имеет *еее*-ориентацию заместителей (61,5–67 %), далее по устойчивости следуют (также *транс*-) эпимеры, имеющие аксиальную ориентацию одного (из трех) метильных замести-

Таблица I.30

Равновесные концентрации изомеров триметилбицикло[4.4.0]деканов (570 К)

Углеводород	Изомер	Устойчивая конформация*	Число скошенных взаимодействий	Равновесная концентрация, %	
				Расчет**	Эксперимент
2,4,9-Триметилбицикло[4.4.0]декан	<i>транс, цис, цис, транс</i>	<i>eee</i>	1	51,5	61,0
	<i>транс, цис, транс, транс</i>	<i>eea</i>	3	10,5	9,5
	<i>транс, транс, цис, транс</i>	<i>eae</i>	3	10,5	9,5
	<i>цис, цис, цис, транс</i>	<i>aee</i>	3	10,5	9,5
	<i>транс, транс, транс, транс</i>	<i>aaa</i>	5	2,0	1,0
	<i>цис, цис, транс, транс</i>	<i>aea</i>	5	2,0	1,0
	<i>транс, транс, транс, цис</i>	<i>eee</i>	4	5,0	3,0
	<i>цис, транс, транс, цис</i>	<i>aee</i>	4	5,0	4,5
	<i>транс, цис, транс, цис</i>	<i>eae</i>	6	1,0	0,5
	<i>транс, транс, цис, цис</i>	<i>eea</i>	6	1,0	0,5
	остальные 6 изомеров	—	—	1,0	—
	Σ <i>транс</i> -эпимеров			87,0	91,5
3,4,8-Триметилбицикло[4.4.0]декан	<i>цис, цис, цис, транс</i>	<i>eee</i>	1	51,5	67,5
	<i>цис, цис, транс, транс</i>	<i>eea</i>	3	10,5	8,5
	<i>транс, цис, цис, транс</i>	<i>aee</i>	3	10,5	8,5
	<i>цис, транс, цис, транс</i>	<i>eae</i>	3	10,5	8,5
	<i>транс, цис, транс, транс</i>	<i>aea</i>	5	2,0	1,5
	<i>цис, транс, транс, транс</i>	<i>aaa</i>	5	2,0	
	<i>транс, транс, цис, транс</i>	<i>aee</i>	4	5,0	3,0
	<i>цис, транс, цис, цис</i>	<i>eee</i>	4	5,0	2,0
	<i>транс, транс, транс, транс</i>	<i>aaa</i>	6	1,0	0,5
	<i>цис, цис, цис, цис</i>	<i>eae</i>	6	1,0	
	остальные 6 изомеров	—	—	1,0	—
	Σ <i>транс</i> -эпимеров			93,0	98,0

*Указана только ориентация метильных заместителей.

**Расчет проведен на основании числа скошенных взаимодействий.

Таблица I.31

Равновесные концентрации наиболее устойчивых триметилбицикло[4.4.0]деканов при 300 К

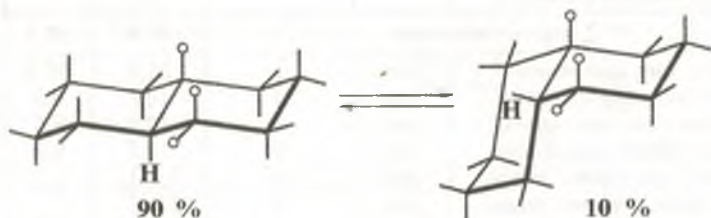
Углеводород*	Равновесная концентрация**, %	
	Эксперимент	Расчет
3,3,8-Триметилбицикло[4.4.0]декан, <i>цис</i>	28,5	12,5
3,3,9-Триметилбицикло[4.4.0]декан, <i>цис</i>		12,5
2,4,9-Триметилбицикло[4.4.0]декан, <i>транс, цис, цис</i>	29,0	25,0
2,4,8-Триметилбицикло[4.4.0]декан, <i>транс, цис, цис</i>	22,5	25,0
3,4,8-Триметилбицикло[4.4.0]декан, <i>цис, цис, цис</i>	20,5	25,0

*Указана ориентация метильных заместителей. Сочленение колец всюду *транс*.

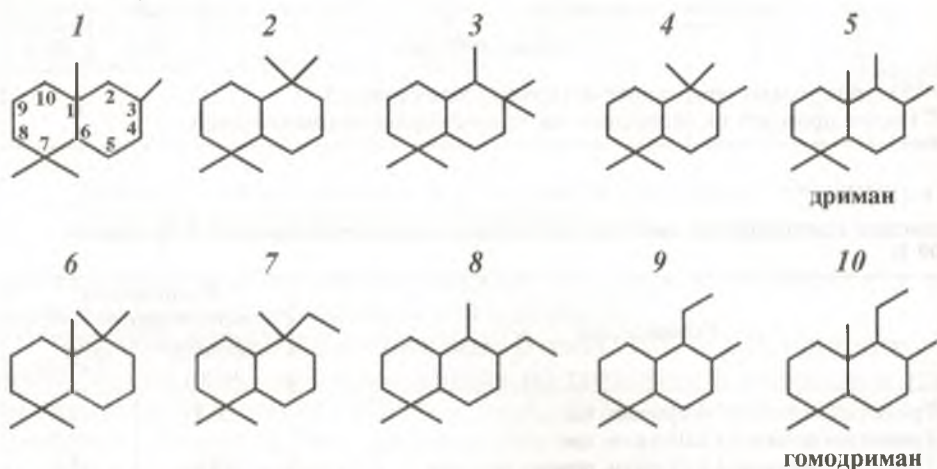
**Суммарное содержание приведенных углеводородов составляет 80 % всей равновесной смеси.

телей. Общее число пространственных изомеров здесь равняется 16. В табл. I.30 приведены значения только для 10 наиболее устойчивых изомеров. При расчетах энтропия всех пространственных изомеров считалась одинаковой, так как все они в данном случае являются *dl*-парами, лишенными осей симметрии. (Приставки *цис*- и *транс*- определяют, как уже указывалось, пространственную ориентацию метильных заместителей по отношению к ближайшему угловарному атому водорода. При этом сравнивается пространственное расположение угловарного атома водорода и атома водорода, непосредственно находящегося у метильного заместителя. Последняя приставка, как всегда, определяет тип сочленения колец.)

Расчетные данные по равновесию 1,5,5-триметилбицикло[4.4.0]декана (углеводород интересен как фрагмент гопанов – см. далее) свидетельствуют о том, что при 600 К будет содержаться в равновесной смеси 90 % более устойчивого *транс*-изомера ($\Delta H = 2700$ кал/моль). При более низких температурах равновесная смесь будет еще более обогащена *транс*-изомером.



Сесквитерпаны. В нефтях идентифицировано 10 полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} – C_{16} . Ниже приведены их структурные формулы:



1 – 1,3,7,7-тетраметилдекалин; 2 – 2,2,7,7-тетраметилдекалин; 3 – 2,3,3,7,7-пентаметилдекалин; 4 – 2,2,3,7,7-пентаметилдекалин; 5 – 1,2,3,7,7-пентаметилдекалин (дриман); 6 – 1,2,2,7,7-пентаметилдекалин; 7 – 2,7,7-триметил-2-этилдекалин; 8 – 2,7,7-триметил-3-этилдекалин; 9 – 3,7,7-триметил-2-этилдекалин; 10 – 1,3,7,7-тетраметил-2-этилдекалин (гомодриман)

Как было сказано выше, обычно для получения равновесия изомерных УВ используются различные индивидуальные УВ, из которых при контактировании с бромистым алюминием через определенное время образуется равновесная смесь. Полнота достижения равновесия контролируется получением смесей одинакового близкого состава, исходя из индивидуальных УВ различного строения. Так как синтез или выделение каждого из изомеров сесквитерпанов представляет собой очень трудную задачу, то для решения этой задачи нами были выделены их нефтей концентраты насыщенных углеводородов, содержащие сесквитерпаны с разным относительным распределением [Гордадзе Г.Н. и др., 2012].

В табл. I.32 представлены экспериментальные данные по относительной термодинамической устойчивости 7 структурных изомеров сесквитерпанов, находящихся в нефтях, при 500 и 600 К. Там же приведены устойчивые конформации и число скошенных взаимодействий, а также индексы удерживания изученных сесквитерпанов.

Преобладающим УВ в равновесной смеси является 2,3,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декан (его концентрация при увеличении температуры падает с 59,8 до 38,8 %). Такая относительно высокая концентрация этого эпимера определяется экваториальной ориентацией метильного радикала в положении 2 и геминальным атомом углерода в положении 3 (общее число скошенных взаимодействий – 9). Перемеще-

Таблица I.32

Относительная термодинамическая устойчивость (% вес)
полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C₁₅ при 500 и 600 К

Сесквитерпаны C ₁₅	Изомер*	Устойчи- вая кон- формация	Число скошен- ных взаимо- действий**	В равновесии		Индек- сы удержи- вания на НР-5
				500 К	600 К	
2,3,3,7,7-ПМ[4.4.0]БЦД	<i>транс</i>	<i>еаеае</i>	9	<u>54,6–66,4</u> 59,8	<u>34,7–42,6</u> 38,8	1422
2,2,3,7,7-ПМ[4.4.0]БЦД	<i>цис</i>	<i>аеаеа</i>	10	<u>6,7–16,2</u> 10,4	<u>16,8–18,8</u> 18,3	1454
1,2,3,7,7-ПМ[4.4.0]БЦД (дриман)	<i>цис</i> , <i>транс</i>	<i>аеаеа</i>	11	<u>3,4–15,8</u> 9,5	<u>10,7–20,3</u> 15,6	1465
1,2,2,7,7-ПМ[4.4.0]БЦД	–	<i>ааеае</i>	13	<u>0,9–5,6</u> 2,3	<u>5,8–9,1</u> 7,2	1478
2,7,7-ТМ-2-Э[4.4.0]БЦД	–	<i>аеае</i>	10	<u>1,0–2,4</u> 1,6	<u>2,0–3,6</u> 3,1	1489
2,7,7-ТМ-3-Э[4.4.0]БЦД	<i>транс</i> , <i>цис</i>	<i>еаеа</i>	7	<u>5,6–13,6</u> 9,3	<u>7,8–10,2</u> 8,6	1539
3,7,7-ТМ-2-Э[4.4.0]БЦД	<i>транс</i> , <i>цис</i>	<i>еаеа</i>	8	<u>4,4–9,4</u> 7,1	<u>7,4–9,9</u> 8,4	1547

*Указана ориентация алкильных заместителей. Сочленение колец всюду *транс*.

**Включая и 1,3-диаксиальное взаимодействие.

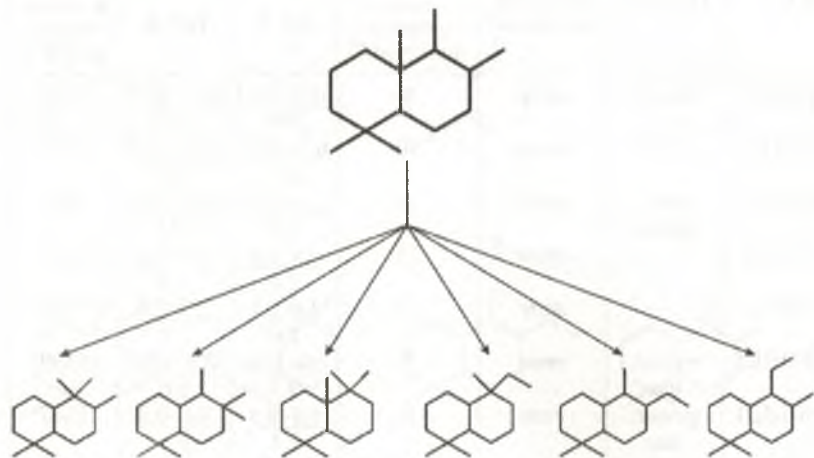
е – экваториальный, *а* – аксиальный; в числителе – минимум–максимум, в знаменателе – среднее значение.

ние метильного радикала в положение 3, а геминального атома в положение 2 увеличивает число скошенных взаимодействий до 10 и, следовательно, относительная концентрация 2,2,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декана в равновесной смеси уменьшается (10,4 % при 500 К), но увеличивается до 18,3 % при 600 К.

Присутствие ангулярного метильного радикала в 1,2,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декане также увеличивает число скошенных взаимодействий до 11, а в 1,2,2,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декане это число увеличивается до 13. Чем больше скошенных взаимодействий, тем меньше его относительная концентрация в равновесной смеси. Следовательно, в равновесной смеси УВ – 1,2,2,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декан – самый слабоустойчивый среди пентаметилзамещенных декалинов.

Аналогично, среди сесквитерпанов с этильным заместителем в молекуле сесквитерпана, самым устойчивым является 2,7,7-триметил-3-этилбицикло[4.4.0]декан, где число скошенных взаимодействий равно 7, и с увеличением температуры его относительная концентрация падает с 9,3 до 8,6 %. Относительные концентрации 2,7,7-триметил-2-этилбицикло[4.4.0]декана и 3,7,7-триметил-2-этилбицикло[4.4.0]декана меньше за счет большего числа скошенных взаимодействий (8 и 10) и увеличивается с 1,6 до 3,1 и с 7,1 до 8,4 %, соответственно.

Как было сказано выше, термодинамически наименее устойчивыми изомерами являются сесквитерпаны с ангулярным атомом углерода в молекуле и метил-этильными заместителями, и их относительные концентрации увеличиваются с увеличением температуры с 500 до 600 К; наиболее устойчивым изомером является 2,3,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декан. То есть схему образования бицикло[4.4.0]деканов C_{15} можно представить следующим образом:



Наши исследования нефтей Калмыкии показали, что бициклические сесквитерпаны являются геохимическим показателем и по их распределению можно судить о генетическом родстве или различии нефтей (см. часть III).

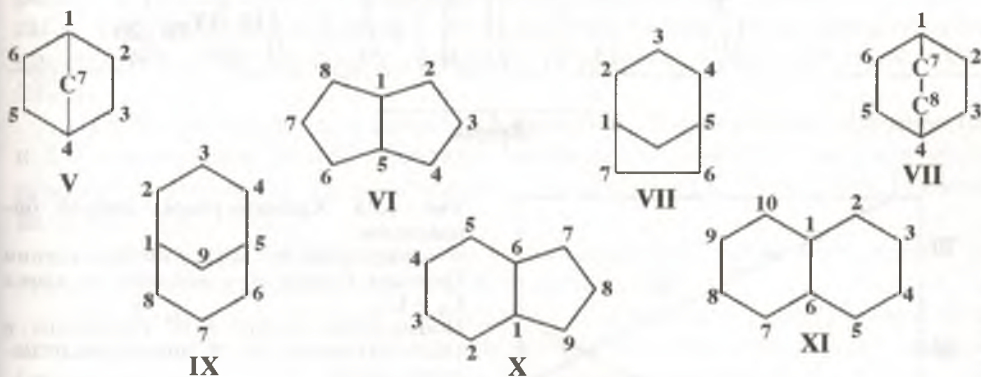
2.5. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ В НЕФТЯХ

Нафтенy C₈–C₁₀. Первые упоминания о наличии в нефтях бициклических нафтенов – гидриндана и декалина – относятся к 30-м годам прошлого века, когда Н.Д. Зелинский обнаружил в продуктах каталитического дегидрирования соответствующих нефтяных фракций индан и нафталин.

В работах Американского нефтяного института, выполненных под руководством Россини, было доказано наличие в нефтях *транс*-декалина и *цис*-пенталана (бицикло[3.3.0]октана) [Россини Ф.Д., 1971].

Большим достижением в области изучения сравнительно легкокипящих бициклических нафтенов явилась работа [Lindeman L. & Tourneau R., 1963], в которой сообщалось, что из калифорнийской нефти методом термической диффузии выделены и идентифицированы норборнан (бицикло[2.2.2]гептан) и все его четыре ближайших метильных гомолога, а также бицикло[3.3.0]октан, бицикло[3.2.1]октан, бицикло[2.2.2]октан, *транс*- и *цис*-бицикло[4.3.0]нонаны. Эта работа послужила стимулом к широкому развитию работ по химии бицикланов C₈–C₁₀ и обнаружению их в нефтях [Петров Ал.А., 1971].

В настоящее время доказано наличие в ряде нефтей бициклических углеводородов V–XI, а также их метильных и диметильных гомологов (всюду указана нумерация атомов углерода, применяемая для бицикланов).



V – Бицикло[2.2.1]гептан – норборнан; VI – бицикло[3.3.0]октан – пенталан, в нефтях присутствуют только производные более устойчивой системы *цис*-пенталана; VII – бицикло[3.2.1]октан; VIII – бицикло[2.2.2]октан; IX – бицикло[3.3.1]нонан; X – бицикло[4.3.0]нонан – гидриндан, в нефтях присутствуют производные как *цис*-, так и *транс*-гидриндана; XI – бицикло[4.4.0]декан – декалин, в нефтях преобладают более устойчивые углеводороды, имеющие *транс*-сочленение циклов

Углеводороды V, VII–IX являются соединениями мостикового типа строения. Углеводороды ряда норборнана термодинамически весьма малоустойчивы. Концентрация их в нефтях незначительна. Как указыва-

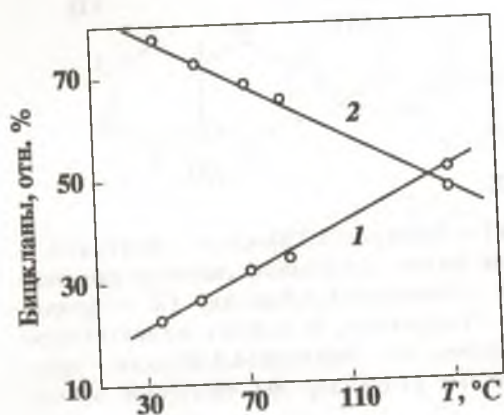
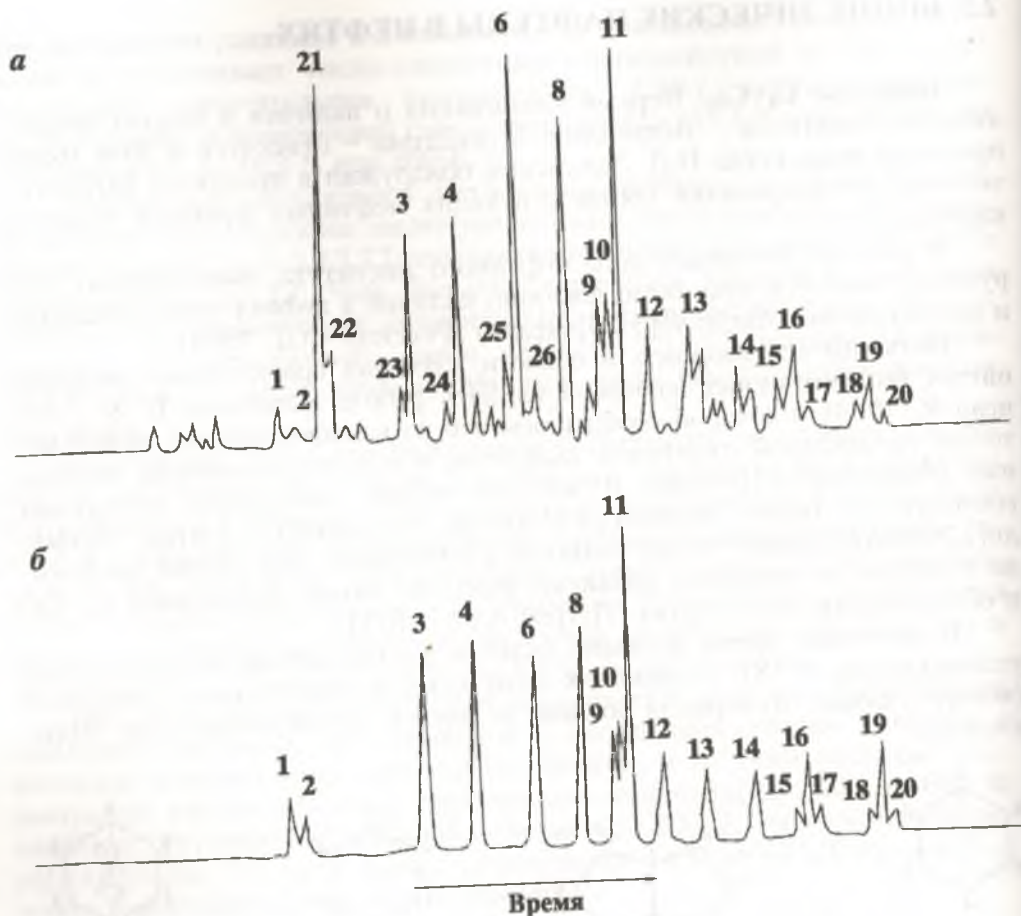


Рис. 1.28. Хроматограмма смесей бицикланов:
 а - выделены из нефти месторождения Грязевая Сопка; б - равновесная смесь C_8 и C_9 .
 Обозначения пиков 1-20 приведены в табл. 1.33; пики 21-26 принадлежат монокликанам

Рис. 1.29. Относительное распределение бицикланов C_9 .
 Углеводороды: 1 - ряда бицикло[3.3.0]октана, 2 - ряда бицикло[3.2.1]октана в равновесных смесях при различных температурах

лось, в нефтях были определены лишь сам норборнан и его ближайшие метильные гомологи в следующих соотношениях: 1-метил- : 2-метил- (экзо) : 2-метил- (эндо) : 7-метил- = 1 : 1 : 0,5 : 0,05.

Значительно более распространены углеводороды ряда бицикло[3.2.1]октана и особенно бицикло[3.3.0]октана. В табл. I.33 приведены данные о содержании бицикланов состава C_8 – C_9 в нефти месторождения Грязевая Сопка (типа Б¹, Апшерон, третичные отложения) [Петров Ал.А., 1971].

Выделение углеводородов проводилось методом термической диффузии. Хроматограмма концентрата этих углеводородов приведена на рис. I.28, а. Хотелось бы обратить внимание на весьма важную роль бицикланов ряда пенталана, составляющих свыше 50 % бицикланов C_9 . Та же картина наблюдается и в бицикланах C_{10} . Интересно, что распределение углеводородов состава C_9H_{16} в нефтях приблизительно соответствует распределению тех же углеводородов в равновесной смеси, полученной при температуре порядка 150–200 °С.

Относительное распределение бициклических углеводородов состава C_9H_{16} в равновесии при различной температуре приведено на рис. I.29; бицикло[2.2.2]октаны термодинамически малоустойчивы. Состав равновесной смеси бицикланов C_9 полностью приведен также в табл. I.34. Отметим, что в углеводородах мостикового типа (V, VII–IX) термодинамически значительно более устойчивы соединения, имеющие заместители в голове моста. Бицикло[3.3.1]нонан (IX) обладает низкой термодинамической устойчивостью из-за взаимодействия аксиальных атомов водорода при C-3 и C-7.

Примерно та же картина в распределении бициклических углеводородов наблюдалась и при изучении следующих гомологов. Так, в табл. I.35 приведены данные о содержании некоторых диметилбициклооктанов в нефти месторождения Грязевая Сопка [Петров Ал.А., 1971].

Те же бицикланы, а также 1,2-диметил-, 2,3-диметил-, 2,6-диметил- и 3,7-диметилбицикло[3.3.0]октаны затем были найдены в нефтях месторождений Норю и Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт) [Соколова И.М. и др., 1981].

Равновесные концентрации углеводородов различных рядов состава $C_{10}H_{18}$ приведены в табл. I.36 и на рис. I.30.

Особенностью состава бицикланов C_{10} является присутствие больших количеств термодинамически весьма устойчивого *транс*-декалина (*транс*-изомер – 0,27 % на нефть месторождения Грязевая Сопка, *цис*-изомер – 0,02 %). Углеводороды ряда декалина составляют в нефтях примерно половину всех бицикланов C_{10} , C_{11} и C_{12} . Соотношение сумма декалинов/сумма других бицикланов для бицикланов C_{10} , C_{11} и C_{12} равно соответственно 57 : 43; 43 : 57; 49 : 51. Из метильных гомологов декалина в этой же нефти надежно идентифицированы *цис*-3-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]- и *транс*-2-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]декан, присутствующие в равных концентрациях (по 0,15 % в расчете на нефть). Те же цикланы C_{11} найдены и в нефти Сургута (см. рис. I.1). Из простейших бицикланов, кроме углеводородов, рассмотренных выше, методом каталитического дегидрирования найден также дициклогексил [Севастьянова Г.В. и др., 1967].

Таблица 1.33

Бициклические нафты C_8-C_9 , идентифицированные в нефти месторождения
Грязевая Сопка

Номер пика на рис. 1.28	Углеводород	Содержание на сумму изомеров, %
Состав C_8H_{14}		
1	экзо-2-Метилбицикло[2.2.1]гептан	0,4
2	эндо-2-Метилбицикло[2.2.1]гептан	0,1
3	Бицикло[3.3.0]октан	67,9
4	Бицикло[3.2.1]октан	31,6
Σ		100,0
Состав C_9H_{16}		
6	1-Метилбицикло[3.3.0]октан	16,4
8	1-Метилбицикло[3.2.1]октан	13,8
9	1-Метилбицикло[2.2.2]октан	7,6
10	эндо-3-Метилбицикло[3.3.0]октан	9,2
11	экзо-2-Метилбицикло[3.3.0]октан	26,6
12	экзо-3-Метилбицикло[3.2.1]октан	9,2
13	экзо-3-Метилбицикло[3.3.0]октан	3,6
14	экзо-6-Метилбицикло[3.2.1]октан	2,5
15	эндо-2-Метилбицикло[3.3.0]октан	3,1
16	эндо-2-Метилбицикло[3.2.1]октан	2,5
17	2-Метилбицикло[2.2.2]октан	0,5
18	эндо-6-Метилбицикло[3.2.1]октан	1,0
19	транс-Бицикло[4.3.0]нонан	3,5
20	экзо-2-Метилбицикло[3.2.1]октан	0,5
Σ		100,0

Таблица 1.34

Равновесные концентрации бициклических углеводородов C_9H_{16} при 323 К

Углеводороды		I*	II**
2-Метил	} бицикло[3.3.0]октаны	6,2	34,0
1-Метил		6,9	38,0
3-Метил		5,2	28,0
Σ бицикло[3,3,0]октанов		18,3	100,0
1-Метил	} бицикло[3.2.1]октаны	46,0	74,5
2-Метил		7,8	12,5
3-Метил		3,9	6,2
6-Метил		3,1	5,0
8-Метил		1,1	1,8
Σ бицикло[3.2.1]октанов		61,9	100,0
1-Метил	} бицикло[2.2.2]октаны	6,3	86,5
2-Метил		1,0	13,5
Σ бицикло[2.2.2]октанов		7,3	100,0
Бицикло[4.3.0]нонаны		12,2	100,0
Бицикло[3.2.1]нонан		0,3	-
*На сумму всех бицикланов C ₉ .			
**Относительное распределение.			

Таблица I.35

Относительное распределение бицикланов $C_{10}H_{18}$ в нефти месторождения Грязевая Сопка и в равновесном изомеризате того же состава (в %)

Углеводород*	Содержание, %	
	в нефти	в изомеризате 450 К
1,5-Диметилбицикло[3.2.1]октан	19,5	24,0
1,3-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>	9,0	20,5
1,6-Диметилбицикло[3.2.1]октан, <i>экзо</i>		
Σ диметилбицикло[3.2.1]октанов	28,5	44,5
1,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i>	7,0	10,0
1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i>	11,5	11,0
1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо</i>	9,5	10,0
2,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, экзо</i>	6,0	5,0
1,5-Диметилбицикло[3.3.0]октан	4,5	1,5
1,4-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>эндо</i>	17,5	4,6
2,8-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, экзо</i>		
2,7-Диметилбицикло[3.3.0]октан, <i>экзо, эндо</i>	9,5	7,0
Σ диметилбицикло[3.3.0]октанов	65,5	49,0
1,4-Диметилбицикло[2.2.2]октан	6,0	6,5
Σ	100	100

Сесквитерпаны. Впервые полиметилзамещенные декалины состава C_{15} – углеводороды сесквитерпанового типа строения – были найдены в нефтях месторождений Лома-Новиа и Анастасиевско-Троицкого [Vendoraits J., 1974; Каграманова Г.Р. и др., 1976].

Те же углеводороды, а также их ближайшие гомологи были определены в докембрийской нефти Сивинского месторождения [Воробьева Н.С. и др., 1978], а недавно – и в нефтепроявлениях озера Байкал [Каширцев В.А. и др., 2006].

В сивинской нефти рассматриваемые углеводороды содержатся в очень высоких концентрациях. На рис. I.31 приведена хроматограмма концентрата этих углеводородов (фракция 200–300 °С), содержащего 56 % бицикланов [Воробьева Н.С., 1978].

Таблица I.36

Концентрация углеводородов различных рядов в равновесной смеси состава $C_{10}H_{18}$ (в %)

Углеводороды	300 К	450 К	625 К
Бицикло[3.2.1]октаны	5 (55,9)	16 (31,7)	19 (28,6)
Бицикло[3.3.0]октаны	2 (22,3)	20 (39,6)	31 (46,7)
Бицикло[2.2.2]октаны	1,3 (14,0)	2 (4,0)	2,5 (3,7)
Бицикло[4.3.0]нонаны	0,7 (7,8)	12,5 (24,7)	14 (21,0)
Бицикло[4.4.0]деканы	90	43	23
Прочие	1,0	6,5	10,6

Примечание. В скобках приведены концентрации, рассчитанные на сумму всех бицикланов за вычетом бицикло[4.4.0]деканов.

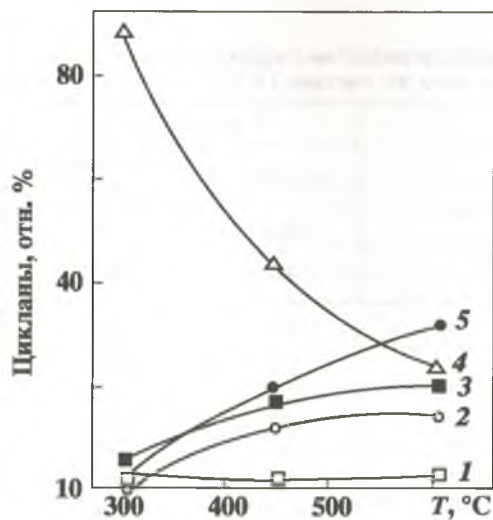


Рис. 1.30. Относительное распределение бициклов C_{10} в равновесных смесях при различных температурах.

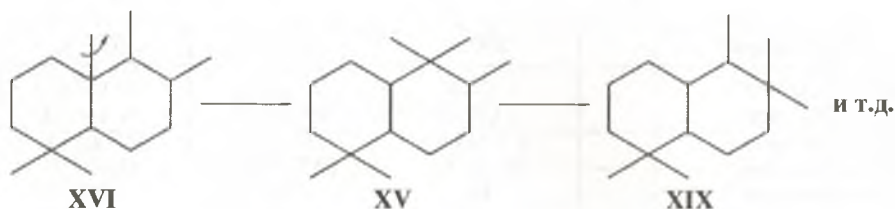
Углеводороды ряда: 1 — бицикло[2.2.2]октана, 2 — бицикло[4.3.0]нонана, 3 — бицикло[3.2.1]октана, 4 — бицикло[4.4.0]декана, 5 — бицикло[3.3.0]октана

Структурные формулы этих соединений (XII–XVIII) имеют явно реликтовый характер. Сочленения колец всюду *транс*. Ориентация метильных (этильных) заместителей при C-2 и C-3 всюду экваториальна (рассматриваются лишь углеводороды с одним заместителем при C-2 и C-3).

Структура XVI была найдена также в нефти Лома-Новиа, струк-

туры XIII и XV, т.е. *транс*-2,3,3,7,7- и *цис*-2,2,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]деканы, определены в Анастасиевско-Троицкой нефти. В то же время сивинская нефть содержит набор большого числа близких по строению углеводородов. Соединения XIII–XV являются сесквитерпанами состава $C_{15}H_{28}$. Близкое строение рассматриваемых соединений, особенности их стереохимии заставляют предположить общность генезиса этих углеводородов.

Большинство исследователей считают, что бициклические сесквитерпаны тесно связаны с терпенами высшей растительности [Alexander R. et al., 1983; Wang Z. et al., 2005; Otto A. et al., 1997]. Однако они рекомендуют использовать с осторожностью эту группу биомаркеров в качестве показателя «континентальности» исходного органического вещества. Согласно Ал.А. Петрову, наиболее вероятным источником их образования следует считать циклизацию сквалена или другого высшего алифатического полиизопрена с последующей деструкцией цепи [Петров Ал.А., 1984]. В этом случае первоначально образующейся структурой является соединение XVI, которое затем путем последовательных 1,2-смещений метильных радикалов может превратиться в другие структурные изомеры (XV, XIX и др.):



Нами показано, что сесквитерпаны C_{14} – C_{16} содержатся практически во всех нефтях. На рис. 1.32 показана типичная масс-хроматограмма се-

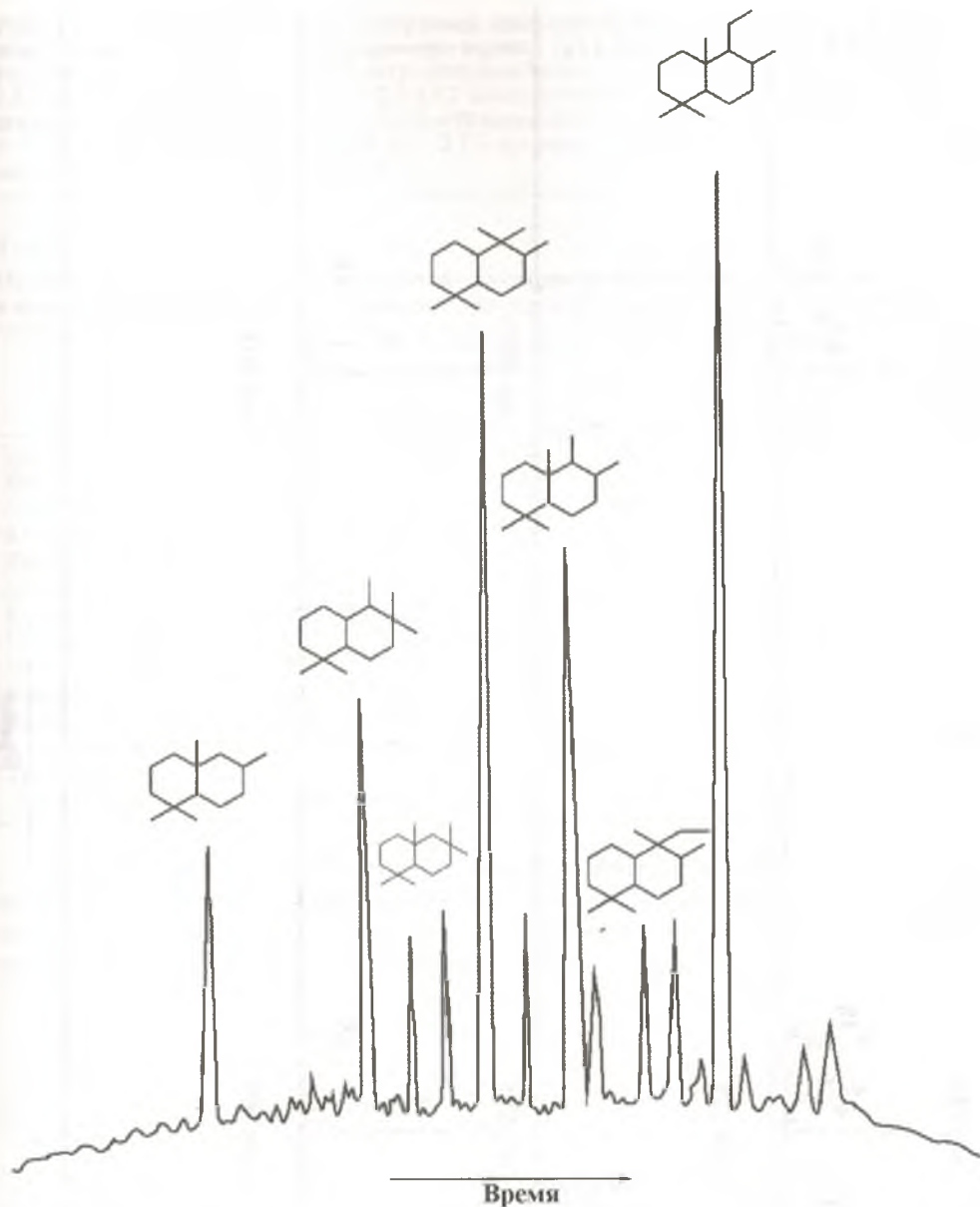


Рис. I.31. Хроматограмма концентрата бицикланов C_{14} – C_{16} сивинской нефти. Капиллярная колонка 80 м, алиезон

сквитерпанов на примере одной из нефтей Калмыкии, которые также богаты этими углеводородами [Окунова Т.В. и др., 2010].

В табл. I.37 представлено распределение сесквитерпанов в нефтях разного генотипа с различными концентрациями изомеров сесквитерпанов C_{15} .

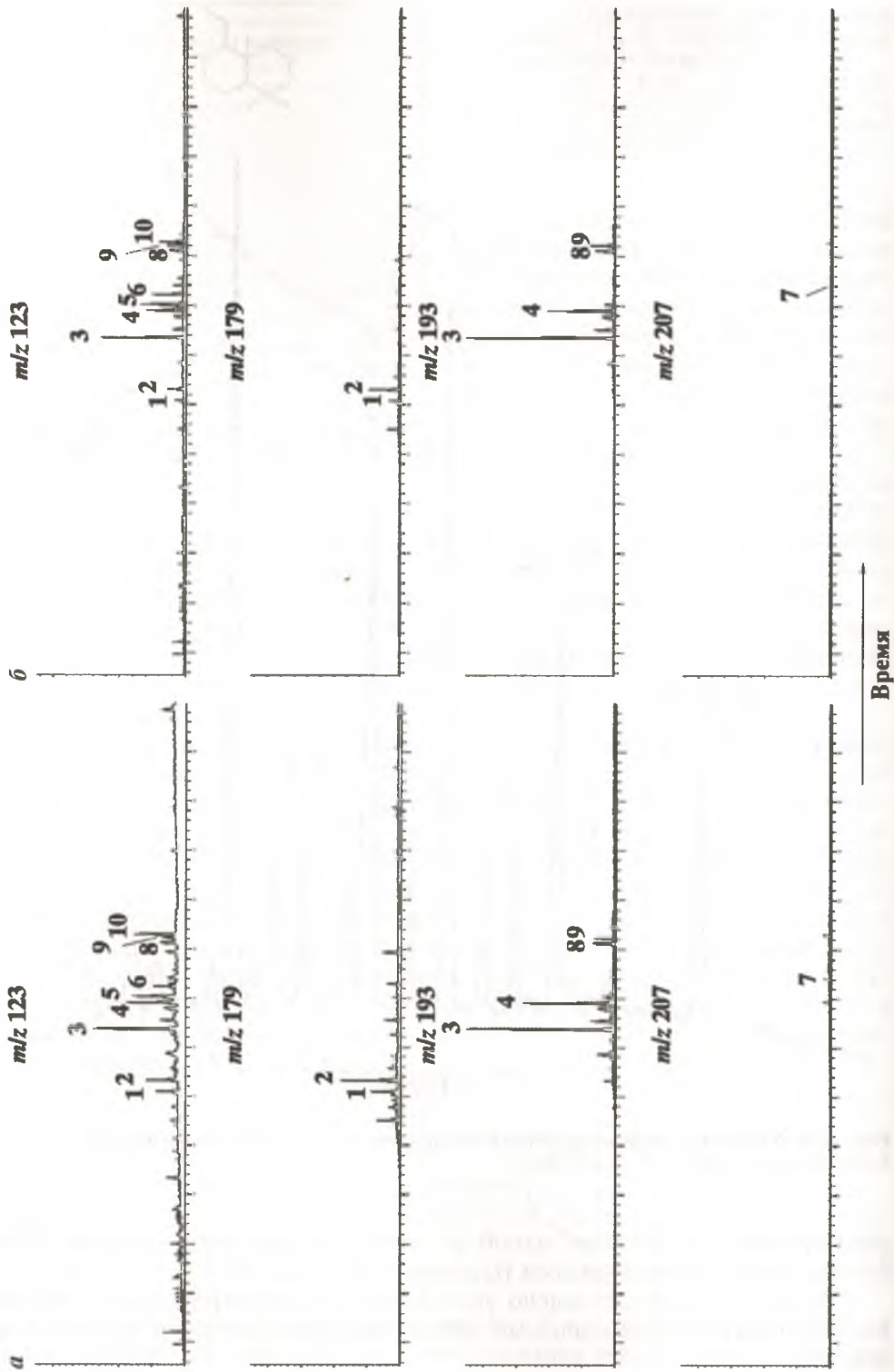


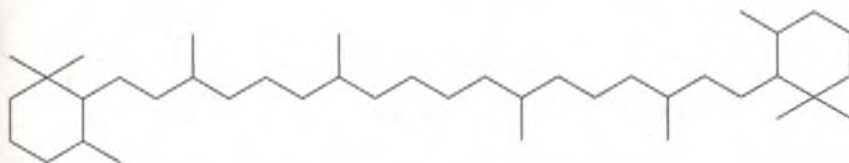
Рис. 1.32. Типичные масс-хроматограммы полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов (сесквитерпанов) C_{14} – C_{16} на примере юрских (а) и меловых (б) нефтей Калмыкии. Распифровка пиков: 1 – 1,3,7,7-тетраметилдекалин; 2 – 2,2,7,7-тетраметилдекалин; 3 – 2,3,3,7,7-пентаметилдекалин; 4 – 2,2,3,7,7-пентаметилдекалин; 5 – 1,2,3,7,7-пентаметилдекалин (дриман); 6 – 1,2,2,7,7-пентаметилдекалин; 7 – 2,7,7-триметил-2-этилдекалин; 8 – 2,7,7-триметил-3-этилдекалин; 9 – 3,7,7-триметил-2-этилдекалин; 10 – 1,3,7,7-тетраметил-2-этилдекалин (гомодриман)

Таблица 1.37

Относительное распределение полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} в нефтях разного генотипа, отобранных для проведения равновесной изомеризации

Месторождение, скважина	Бицикло [4.4.0]деканы состава C_{15}						
	2,3,3,7,7-ПМ	2,2,3,7,7-ПМ	1,2,3,7,7-ПМ	1,2,2,7,7-ПМ	2,7,7-ТМ-2-Э	2,7,7-ТМ-3-Э	3,7,7-ТМ-2-Э
Зареченское, 115	27,9	17,7	31,6	9,8	5,2	4,1	3,7
Верхне-Гайское, 43	17,9	14,7	47,0	10,4	5,2	2,7	2,1
Лапинское, 5	6,0	5,1	61,7	14,0	5,1	4,9	3,2
Юбилейное, 18	38,3	27,8	11,6	5,8	2,7	7,2	6,6
Комсомольское, 1	55,1	17,9	4,7	4,4	1,6	7,0	9,3
Дунга, 3	48,3	20,6	7,8	5,8	1,9	7,6	8,0
Камышовое, 21	45,3	22,0	8,1	7,2	2,2	7,1	8,1
Курганное, 406	35,2	25,3	13,1	8,1	2,7	8,0	7,6
Улан-Хольское, 65	39,7	19,8	17,1	8,8	3,3	5,2	6,1
Брагуни, 92	35,2	28,2	13,2	7,5	1,5	8,0	6,3
Верхне-Эчинское, 5	30,6	26,4	23,6	9,4	2,6	4,8	2,6
Анастасьевско-Троицкое	39,1	21,2	14,6	8,6	3,0	7,6	5,8
Дуваны-море, 307	34,4	26,2	17,2	7,5	2,2	7,5	5,0

Заканчивая рассмотрение бициклических нафтенов, приведем интересный углеводород с изолированной системой циклов – пергидрокаротан, найденный в сивинской нефти и в сланцах Грин-Ривер [Воробьева Н.С. и др., 1978; Горючие сланцы, 1980]:



Как уже указывалось, этот углеводород можно рассматривать в качестве источника серии углеводородов ряда 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана.

2.6. ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ

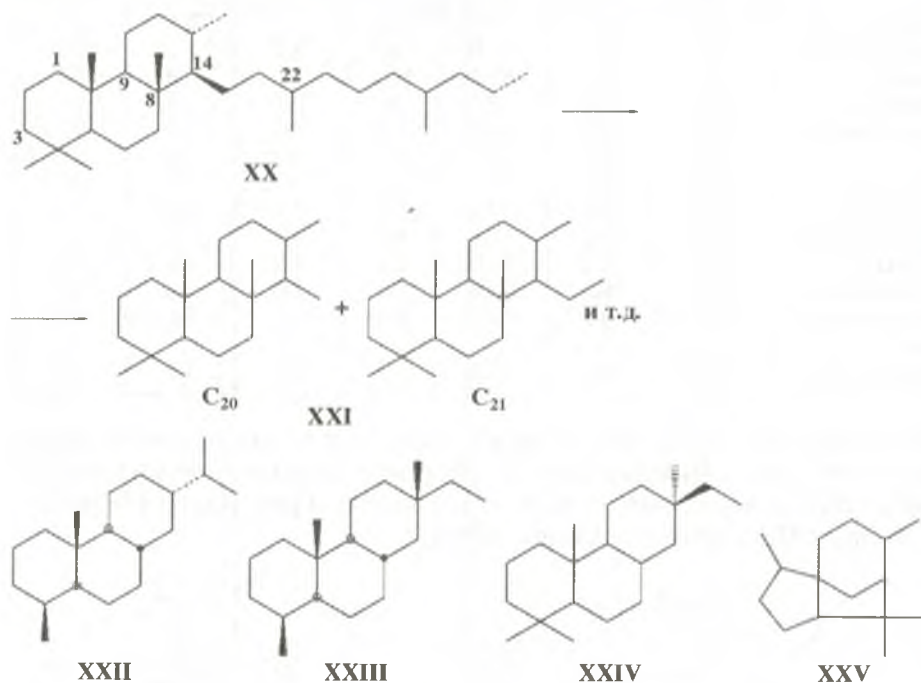
Трициклические углеводороды нефтей в зависимости от взаимного расположения колец могут быть разбиты на три основные группы:

- Углеводороды с конденсированной системой колец.
- Углеводороды мостикового типа строения.

• Углеводороды смешанного типа строения, т.е. углеводороды, где имеется как мостиковый, так и конденсированный тип сочленения колец.

Трициклические изопреноиды. Наиболее интересными представителями трициклических изопреноидов нефти несомненно являются углеводороды гомологической серии пентаметилалкилпергидрофенантронов, получившие название углеводородов ряда хейлантана. Найдена серия этих углеводородов состава C_{18} – C_{40} . Соединения имеют регулярную изопреноидную цепь, чем и определяется отсутствие гомологов C_{22} , C_{27} и т.д.

Формулы рассматриваемых углеводородов приведены на схеме ниже. Углеводороды состава C_{25} и выше, благодаря тому, что атом C_{22} становится хиральным, элюируются на хроматограммах в виде двух диастереомеров: 22S и 22R:



Идентификацию углеводородов (XX и XXI) удобно проводить путем масс-фрагментографии по основному осколочному иону с $m/z = 191$. Кроме хейлантанов в нефтях найдены также трициклические дитерпеноиды, такие, как фихтелит (XXII), норпимаран и пимаран (XXIII, XXIV). Не исключена также возможность присутствия сесквитерпана цедрана (XXV).

2.7. ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ (СТЕРАНЫ)

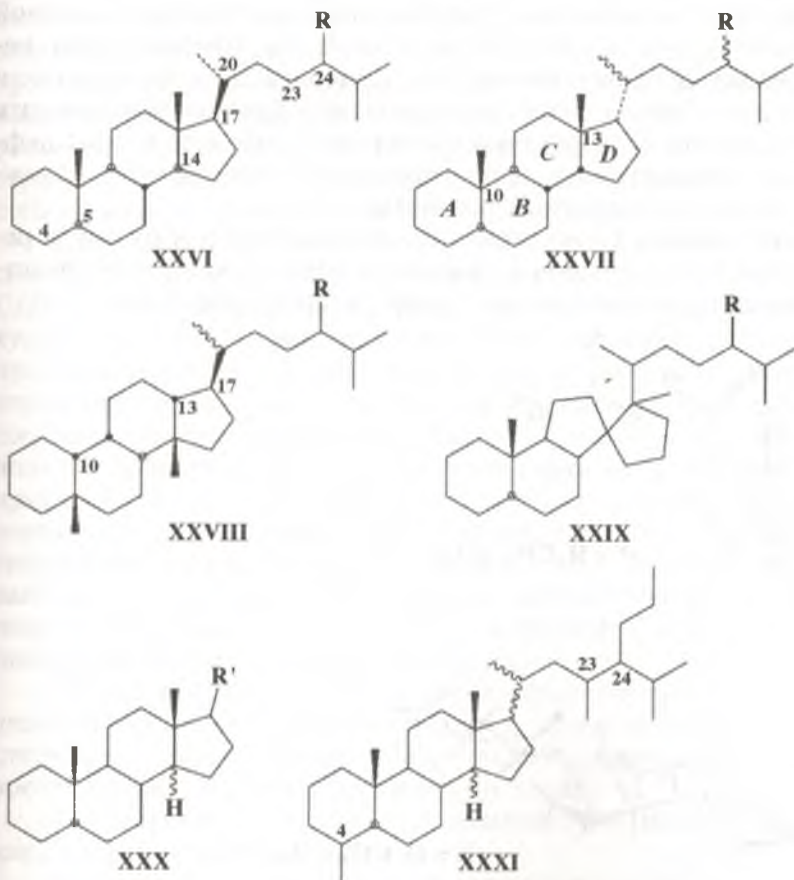
Тетрациклические изопреноиды представляют собой наиболее обширную и интересную группу изопреноидных углеводородов нефти.

Особенно велика роль стерановых углеводородов, поскольку эти соединения чрезвычайно информативны при решении ряда геохимических задач (об этом будет сказано далее).

Кроме того, образующиеся из химически достаточно лабильных стероидов, стераны претерпевают в земной коре ряд интересных структурных и стереохимических превращений, приводящих к получению серии углеводородов, не имеющих аналогов в живой природе и присутствующих лишь в нефтях. Например, изостераны ($14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -эпимеры), перегруппированные стераны и пр. (Согласно номенклатуре Физера [Физер Л., Физер М., 1964], далее буквами α или β будет всюду обозначена, кроме случаев, оговоренных особо, ориентация атомов водорода в соответствующих хиральных центрах. Поэтому символ Н далее приводиться не будет.)

Таким образом, нефть является источником совершенно новых типов органических молекул.

Ниже приведены формулы основных стерановых углеводородов, найденных в нефтях (при $\text{R} = \text{C}_1\text{--C}_3$ смесь 24S- и 24R- эпимеров):



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}' = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$

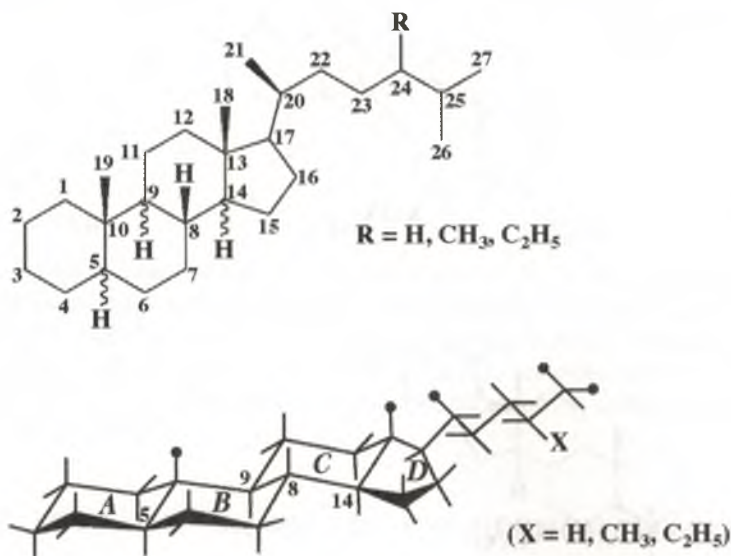
Углеводороды (XXVI) по своему пространственному строению принадлежат к серии биологических стеранов, имеющих 5 α , 14 α , 17 α , 20R-конфигурацию важнейших хиральных центров. На рис. 1.37 (см. ниже) приведена хроматограмма насыщенных углеводородов нефти Восточно-Выступовичского месторождения (Белоруссия), на которой хорошо различимы пики биологических 5 α , 14 α , 17 α , 20R-стеранов C₂₇–C₂₉ и перегруппированных стеранов (XXVIII) того же состава.

Стераны являются важнейшими реликтовыми углеводородами нефтей.

Интерес к стереохимии стеранов возник в последние годы в связи с открытием этих соединений в нефтях и других каустобиолитах, особенно после того, как было доказано наличие в этих природных соединениях конфигурационно измененных углеводородов [Воробьева Н.С. и др., 1978; Gallegos E., 1971; Balogh B. et al., 1971; Anders D. & Bobinson W., 1971; Mulheirn L. & Ryback G., 1975; Петров Ал.А. и др., 1976; Mulheirn L. & Ryback G., 1977].

Значение работ по стереохимии нефтяных стеранов трудно переоценить, так как эти соединения в условиях диа- и катагенеза в земной коре претерпевают сложное постепенное изменение конфигурации нескольких хиральных центров. Именно эта эпимеризация и является, как будет подробно рассмотрено далее, той мерой, которая способна оценить степень катагенетического созревания биоорганических молекул до нефтяного уровня, а следовательно, и прогнозировать возможности нахождения залежей нефти в конкретных регионах.

Регулярные стераны. Структурная и пространственная формула регулярных, т.е. обычных, стеранов с указанием особенностей пространственного строения и нумерации атомов углерода приведена ниже:



Хиральные центры C-5, C-14, C-17, C-20 и C-24 (для стеранов состава C₂₈ и C₂₉) способны к эпимеризации. Приведенная структура соот-

ветствует природному α -холестану, имеющему конфигурацию 5 α , 14 α , 17 α , 20R соответствующих хиральных центров. Наименование « α -холестан» углеводород получил согласно ориентации атома водорода при C-5. В более привычной для химиков-нефтяников номенклатуре α -холестан имеет *транс*-сочленение всех циклов A/B, B/C и C/D и *цис*-относительную ориентацию связей 17–20 и 13–18.

Для обозначения пространственной ориентации атома водорода при C-20 по предложению Физера условно рассматривается алифатическая цепь в конформации, развернутой вправо от полициклической системы. В этом случае водород при C-20 в зависимости от конфигурации этого хирального центра будет иметь или α -, или β -ориентацию. Как уже указывалось, стереохимическая номенклатура Физера широко используется во всех работах, посвященных природным соединениям. Номенклатура эта достаточно хорошо объясняет закономерности и свойства заместителей, связанных с полициклическим ядром. Дело в том, что рассматриваемая система циклопентановенантрена является конформационно жесткой (как и система *транс*-декалина) и все конформационные понятия являются также понятиями конфигурационными. Так, аксиальная (или экваториальная) ориентация заместителей уже полностью определяет их пространственную ориентацию. Вместе с тем в применении к конформационно подвижным частям молекул, в частности к особенностям стереохимии атомов углерода в алифатической цепи, система Физера уже страдает рядом недостатков, затрудняющих четкое восприятие особенностей пространственного строения тех или иных эпимеров.

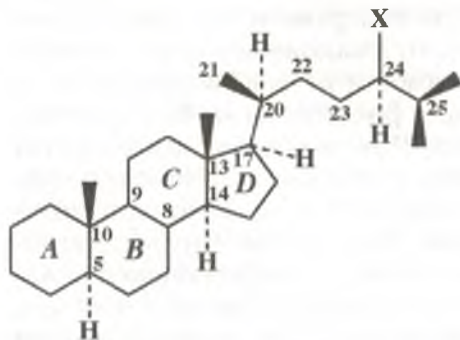
Дело усложняется еще и тем, что в последние годы в нефтях и других каустобиолитах найдены углеводороды с *цис*-сочленением циклов C/D (а также со стереохимически измененными другими частями молекулы). Для этих соединений ввиду более объемистого, чем у α -стеранов, пространственного строения иногда трудно определить однозначно пространственное направление заместителей. Поэтому в дальнейшем для стереохимической индикации отдельных эпимерных стеранов мы будем пользоваться двойной номенклатурой, как физеровской, так и обычной, применяемой во всех предыдущих разделах для определения пространственного расположения заместителей и типа сочленения конденсированных колец. Нумерация атомов углерода будет всюду использована та, которая была предложена в работах Физера (отметим, что этот порядок нумерации не совпадает с порядком нумерации, определяемым правилами Женевской номенклатуры).

Эпимеризация отдельных хиральных центров. Эпимеризация отдельных хиральных центров связана с возникновением ряда новых диастереомеров, определению относительной термодинамической устойчивости которых и будет посвящен этот раздел.

Рассмотрим в общем виде возможности эпимеризации отдельных хиральных центров в стеранах.

Кроме самого холестерина, не имеющего заместителей при C-24 в природных объектах и, в частности, в нефтях, весьма распространены также 24-метилхолестаны (эргостан, кампестан и др.) и 24-этилхоле-

станы (ситостан, пориферастан и др.). В этих углеводородах появляются уже новые хиральные центры при С-24. Таким образом, общее число хиральных центров достигает девяти (С-5, С-8, С-9, С-10, С-13, С-14, С-17, С-20, С-24). Однако действительная возможность эпимеризации в стеранах в значительной степени ограничена атомами С-5, С-14, С-17, С-20 и С-24. Ниже приведены изображения стеранов, где волнистыми связями отмечены С-Н-связи этих хиральных центров.



Мы вправе исключить здесь из рассмотрения (в принципе, конечно, возможную) эпимеризацию центров С-8 и С-9, так как исходные природные молекулы характеризуются термодинамически устойчивым *транс*-сочленением циклов В/С, а потому изменение конфигурации при С-8 или С-9, приводящее к *цис*-сочленению этих циклов, энергетически весьма неблагоприятно. (Впрочем, наличие незначительных количеств таких молекул вполне вероятно в рассматриваемых далее изомеризатах.)

Изменение конфигурации атомов С-10 и С-13 также можно исключить из рассмотрения, поскольку эти атомы являются четвертичными, неспособными уже по причинам кинетического плана к конфигурационным изменениям. Поэтому все продукты конфигурационной изомеризации природных стеранов будут обладать неизменной конфигурацией центров С-8, С-9, С-10 и С-13, т.е. будут обладать $8\beta H$, $9\alpha H$, $10\beta CH_3$ - и $13\beta CH_3$ -конфигурацией. Несколько сложнее обстоит дело с фиксацией процесса эпимеризации центра С-24, так как до настоящего времени не удалось разделить эпимеры, отличающиеся конфигурацией хирального центра С-24. Вместе с тем известно, что эпимеризация хиральных центров в алифатической цепи протекает достаточно легко, а потому весьма вероятно, что стераны, претерпевшие изменение конфигурации при С-20 (это изменение фиксируется методами ГЖХ), также содержат структуры с измененной конфигурацией центра С-24. В то же время эпимеризация хиральных центров С-5, С-14, С-17 и С-20 является вполне реальным процессом, причем эпимеризация центра С-14 является одним из наиболее важных моментов, определяющих переход биологических стеранов (или стероидов) в стерановые углеводороды нефтей. Характерно также, что все эпимеры, отличающиеся конфигурацией четырех рассматриваемых хиральных центров, достаточно хорошо разделяются методами ГЖХ (см. далее). Общее число таких диастереомеров (эпимеров) 16; именно 16, а не 8, как это может показаться. (Углеводороды эти отлич-

ны от обычных диастереомеров, так как представлены всюду только одним энантиомером (из-за невозможности эпимеризации C-10 и C-13). В то же время по отношению друг к другу эти соединения диастереомерны.)

Относительная термодинамическая устойчивость эпимерных стеранов. α -Стераны, такие, как α -холестан, α -24-метилхолестаны (эргостан и кампестан), α -24-этилхолестаны (ситостан, пориферастан), были первыми соединениями, идентифицированными в нефтях благодаря их способности легко образовывать комплекс с тиомочевинной. Кроме 5α -стеранов, в природных объектах имеются и 5α -стераны – углеводороды, отличающиеся от α -стеранов только лишь сочленением колец A/B (*цис*).

Хотя α -стераны обычно присутствуют во всех нефтях, не менее значительны и концентрации стереохимически измененных углеводородов, так как синтезированный живой материей 5α -эпимер термодинамически менее стабилен. Особенно неблагоприятным является *транс*-сочленение циклов C/D, поскольку в системе ангулярно замещенного гидриндана значительно более устойчивы углеводороды с *цис*-сочленением циклов.

Поэтому в земной коре под влиянием каталитического воздействия пород происходят конфигурационные изменения исходных молекул. Время и место изменения этой конфигурации (диагенез, катагенез) являются еще весьма дискуссионными. Кроме изменения конфигурации атома C-14, что приводит к молекулам, имеющим уже *цис*-сочленение колец C/D (14β), в нефтяных (геологических) стеранах возможна также эпимеризация 17-го и 20-го углеродных атомов. В результате этих превращений образуются так называемые изостераны (два изомера), имеющие следующую конфигурацию: 5α , 14β , 17β , 20R и 20S. Эти два углеводорода обычно хорошо разделяются при ГЖХ и хорошо видны на хроматограммах нефтей. Интересна история определения особенностей их пространственного строения. В работах Ал.А. Петрова каталитической изомеризацией 5α -холестана были получены изостераны, тождественные нефтяным. На основании масс-спектров им была приписана *цис*-C/D-, т.е. 14β -конфигурация.

Кроме рассмотренных трех стереоизомеров, для геохимических целей используется также первичный продукт эпимеризации хирального центра C-20 биостеранов – 5α , 14α , 17α , 20S-изомер (для краткости эти изомеры будут в дальнейшем называться: 5α , 20R; 5α , 20S; 14β , 20R и 14β , 20S).

На рис. I.33 приведены хроматограммы равновесных смесей холестана (C_{27}) и ситостана (C_{29}). Как и следовало ожидать, составы равновесных смесей этих углеводородов близки. Состав равновесной смеси холестана приведен в табл. I.38.

На рис. I.33, а также в табл. I.38 хорошо видно, что главными компонентами равновесной смеси, состоящей из 16 соединений, являются изостераны (5α , 14β , 17β , 20S и 20R-эпимеры), а суммарная концентрация эпимеров с *цис*-сочленением циклов C/D (14β) в изомеризате достигает 75 %.

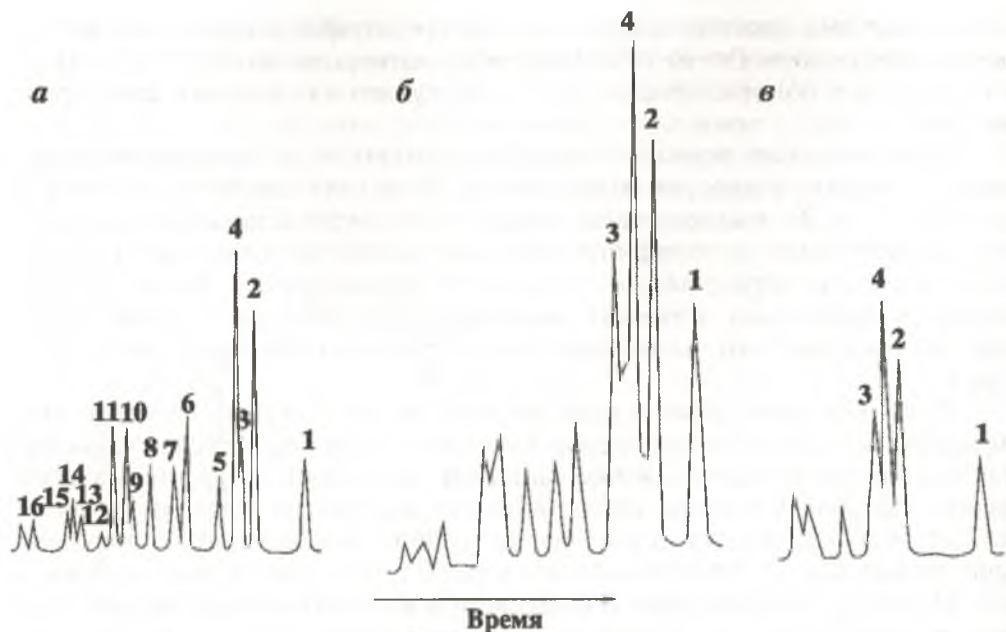


Рис. 1.33. Хроматограммы равновесных смесей эпимеров различных стеранов:
 а – холестераны, капиллярная колонка 80 м, апиэзон, 300 °С; б – холестераны, капиллярная колонка, дексиль, 270 °С; в – 24-этилхолестераны, апиэзон, 280 °С. 1 – 5 α , 20R; 2 – 5 α , 14 β , 17 β , 20S; 3 – 5 α , 20S; 4 – 5 α , 14 β , 17 β , 20R. Полная расшифровка пиков приведена в табл. 1.38. Нумерация пиков – с конца хроматограммы

Для геохимических целей чаще всего используются соотношения изостераны/ α -стераны, т.е. соотношение (14 β , 17 β , 20R + 20S)/5 α , 20R, называемое иногда коэффициентом старения (*maturation*, созревание), а также соотношение 5 α , 20R/5 α , 20S, называемое коэффициентом миграции. Кроме того, известный интерес в генетическом плане представляет собой соотношение стеранов C₂₇:C₂₈:C₂₉. Тип сочленения колец C/D в стеранах четко определяется масс-спектрометрией. Во всех эпимерах, имеющих *цис*-C/D-сочленение, интенсивность иона m/z 218 выше, чем интенсивность иона m/z 217.

Конфигурация хиральных центров и конформация алифатической цепи стеранов. Алифатическая цепь стеранов (заместитель при C-17) вследствие конформационной подвижности, свойственной алифатическим цепям, может принять в пространстве ту конформацию, при которой будет происходить наименьшее взаимодействие несвязанных атомов. Это касается как взаимодействия метильных радикалов при C-13 и C-20, так и взаимодействия водородных атомов при C-12 и C-22 с отмеченными метильными группами. Однако всякое отклонение боковой цепи от правильной трансoidalной конформации (которое может иметь место из-за несвязанных взаимодействий) приводит к повышению энергетического уровня рассматриваемых соединений. Ниже изображены более устойчивые конформации 14 β H, 17 β H, 20R- (а) и 14 β H, 17 β H,

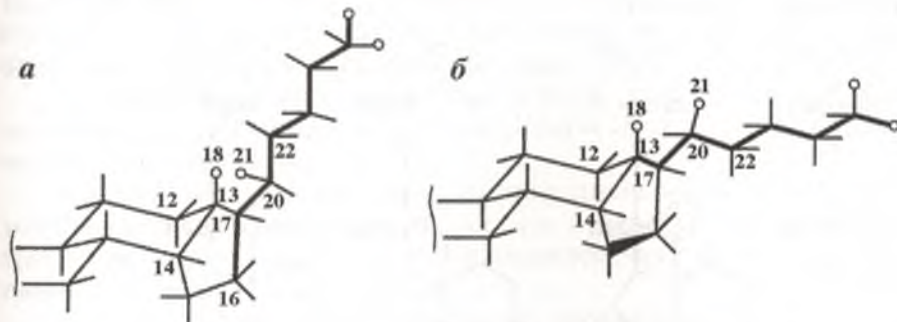
Таблица 1.38

Равновесные концентрации изомеров холестана

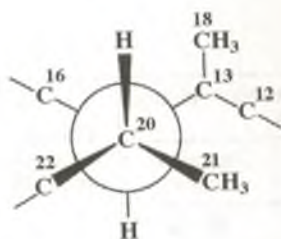
Изомер	Тип сочленения циклов		Ориентация заместителя у C-17	Равновесная концентрация, %			Номер пика на рис. 1.33
	A/B	C/D		Расчет		Эксперимент	
				400 К	570 К	570 К	
5α, 14β, 17β, 20R*	транс	цис	транс	21,1	15,6	22,0	2
5α, 14β, 17β, 20S*	транс	цис	транс	21,1	15,6	23,1	4
5α, 14β, 17α, 20R	транс	цис	цис	7,5	7,7	4,4	7
5α, 14β, 17α, 20S	транс	цис	цис	7,5	7,7	7,1	6
5α, 14α, 17β, 20R	транс	транс	транс	4,6	5,5	1,6	13
5α, 14α, 17β, 20S	транс	транс	транс	4,6	5,5	3,0	9
5α, 14α, 17α, 20R**	транс	транс	цис	4,6	5,4	6,4	1
5α, 14α, 17α, 20S	транс	транс	цис	4,6	5,4	7,3	3
5β, 14β, 17β, 20R	цис	цис	транс	6,8	7,1	6,5	10
5β, 14β, 17β, 20S	цис	цис	транс	6,8	7,1	6,7	11
5β, 14β, 17α, 20R	цис	цис	цис	2,5	3,6	1,6	15
5β, 14β, 17α, 20S	цис	цис	цис	2,5	3,6	2,4	14
5β, 14α, 17β, 20R	цис	транс	транс	1,5	2,6	1,1	16
5β, 14α, 17β, 20S	цис	транс	транс	1,5	2,6	2,2	12
5β, 14α, 17α, 20R***	цис	транс	цис	1,4	2,5	1,9	5
5β, 14α, 17α, 20S	цис	транс	цис	1,4	2,5	2,7	8

*Изостераны.
**α-Холестан.
***Копростан.

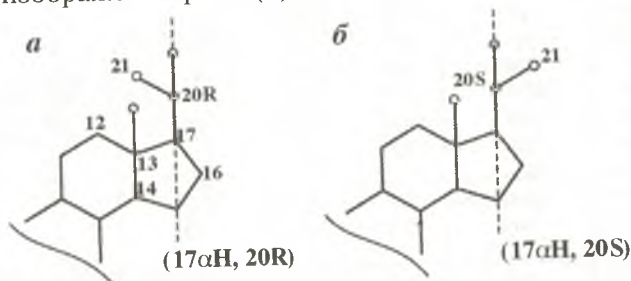
20S-холестанов (б). В обоих эписимерах молекулы стремятся прежде всего избежать пространственных взаимодействий метилов при C-13 и C-20, а также взаимодействий атомов водорода при C-21 и C-12. Связи 20–22 и 17–16 (а также для другого эписимера 20–22 и 13–17) должны лежать в одной плоскости или занимать близкое к этому пространственное расположение. Алифатическая цепь должна иметь трансoidную конформацию или приближаться к таковой.



Пространственное расположение заместителей у C-20 хорошо видно также на проекции Ньюмена (по связи 20–17) наиболее устойчивой конформации 14αH, 17αH, 20R-холестана:

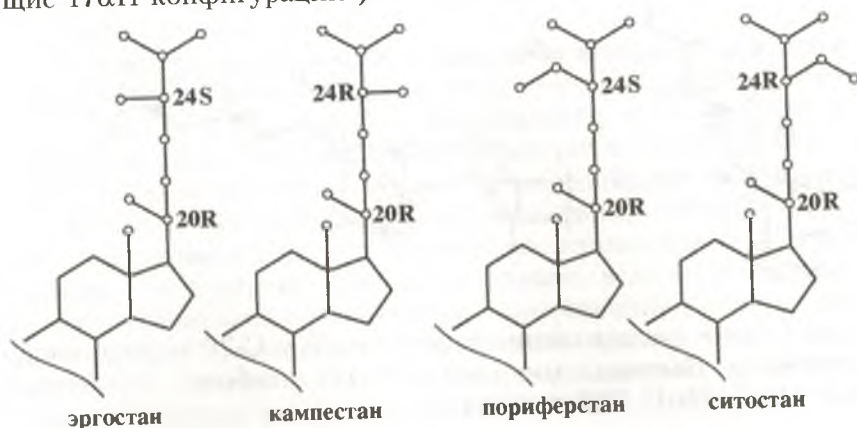


Ниже приведено изображение рассматриваемого фрагмента молекулы природного α -холестана (а). Отметим, что в принципе те же стандартные конформации будут иметь все остальные $17\alpha\text{H}$, 20R -холестаны. Stereoизомерный ему холестеран, обладающий уже 20S -конфигурацией, изображен справа (б).



Первый углеводород (а) можно назвать 20 -син-метилом..., в то время как второй углеводород (б) является анти...метилом. Однако для всех углеводов, имеющих $17\beta\text{H}$ -конфигурацию, пространственная ориентация метила при $\text{C}-20$ будет уже обратной, т.е. 20R -изомер будет иметь анти-расположение метила, в то время как 20S -изомер будет характеризоваться син-расположением метила при $\text{C}-20$. Напомним еще раз, что приставки син и анти относятся лишь к соединениям, алифатическая цепь которых рассматривается в стандартных конформациях.

Аналогично можно обозначить и пространственное расположение метильных заместителей в алифатической цепи 24 -метил- и 24 -этилхолестанов. (Далее всюду рассматриваются природные соединения, имеющие $17\alpha\text{H}$ -конфигурацию.)



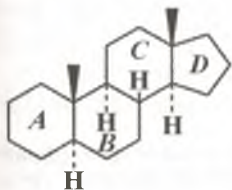
В эргостане (конфигурация 20R, 24S) метильные группы при C-20 и C-24 имеют *син*-ориентацию. В то же время кампестан обладает 20R, 24R-конфигурацией, что определяет (для стандартной конформации) *син*-ориентацию метила при C-20 и *анти*-ориентацию метила при C-24.

Можно также добавить, что метильные группы боковой цепи эргостана имеют относительную *цис*-ориентацию, а в кампестане – *транс* (подобно относительной ориентации метильных заместителей в родственных алканах).

Несколько иное пространственное строение имеют стераны состава C₂₉.

Стигмастан (ситостан) обладает 20R, 24R-конфигурацией (*син*, *анти*-ориентация заместителей), для пориферастана характерна 20R, 24S-конфигурация, что определяет *син*, *син* (*цис*)-ориентацию заместителей при C-20 и C-24 [Mulheirn L. & Ryback G., 1977].

Стереохимия андростана. После сложных расчетов, связанных с определением относительной термодинамической устойчивости эпимерных холестанов, более простым является определение устойчивости эпимерных андростанов. Сам андростан – соединение, являющееся моделью циклической системы стеранов, не имеет заместителя при C-17.



Наиболее устойчивыми являются здесь четыре пространственных изомера, имеющих соответственно: I – *транс*, *цис*-конфигурацию (5 α H, 14 β H); II – *цис*, *цис*-конфигурацию (5 β H, 14 β H); III – *транс*, *транс*-конфигурацию (5 α H, 14 α H) и IV – *цис*, *транс*-конфигурацию (5 β H, 14 α H). Расчетами (570 K) было показано, что в условиях равновесия должно присутствовать: 54,6 % эпимера I, 24,6 % эпимера II, 14,2 % эпимера III и 6,6 % эпимера IV. В опыте для той же температуры была получена смесь, состоящая из четырех эпимеров в следующих соотношениях (в порядке элюирования при ГЖХ): 55,6 : 23,9 : 14,3 : 6,2.

Хорошее совпадение найденных и расчетных величин позволяет однозначно идентифицировать состав равновесной смеси эпимеров, полученной в эксперименте.

Следует обратить внимание на принципиальную разницу между устойчивостью стереоизомеров андростана и пергидроциклопентанофенантрена (см. выше). Причиной этого является наличие в андростане углеродных метильных заместителей.

На рис. 1.34 приведена типичная хроматограмма смеси нефтяных стеранов (приводится только область элюирования интересующих нас пиков). Поскольку область элюирования эпимерных стеранов одной массы достаточно велика, то рассмотренные выше коэффициенты лучше

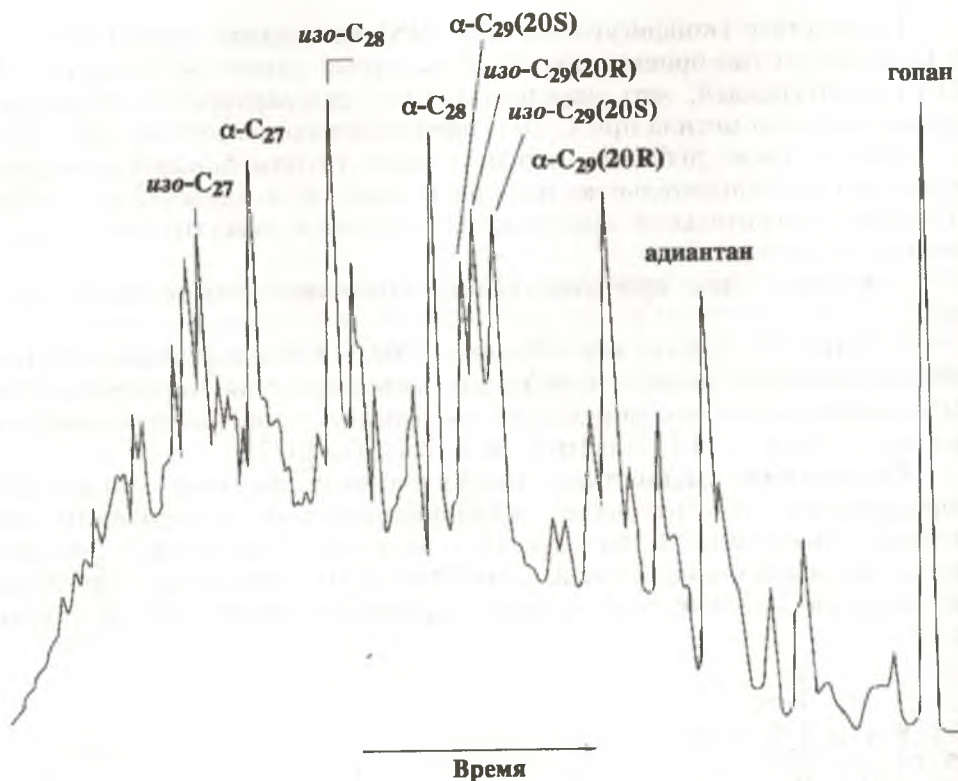
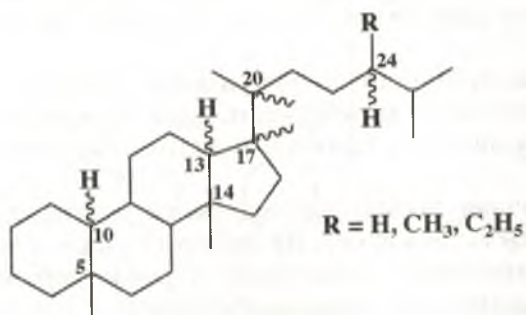


Рис. 1.34 Хроматограмма концентрата стеранов (гопанов) Гюргянской нефти (фракция 420–500 °С). Указаны важнейшие пики стеранов C_{27} – C_{29} и их частичная стереохимическая индикация.
Капиллярная колонка 80 м, апиезон, 290 °С

рассчитывать по эпимерным ситостанам (C_{29}), так как эти углеводороды менее загрязнены примесями стеранов другой молекулярной массы.

Перегруппированные стераны. Перегруппированные (структурно измененные) стераны имеют иную структуру, образующуюся вследствие карбоний-ионной перегруппировки стеренов. Реакция эта протекает также и с участием алюмосиликатов, поскольку подобные соединения обнаружены в ряде нефтей. Ниже приведена структурная формула перегруппированных стеранов:

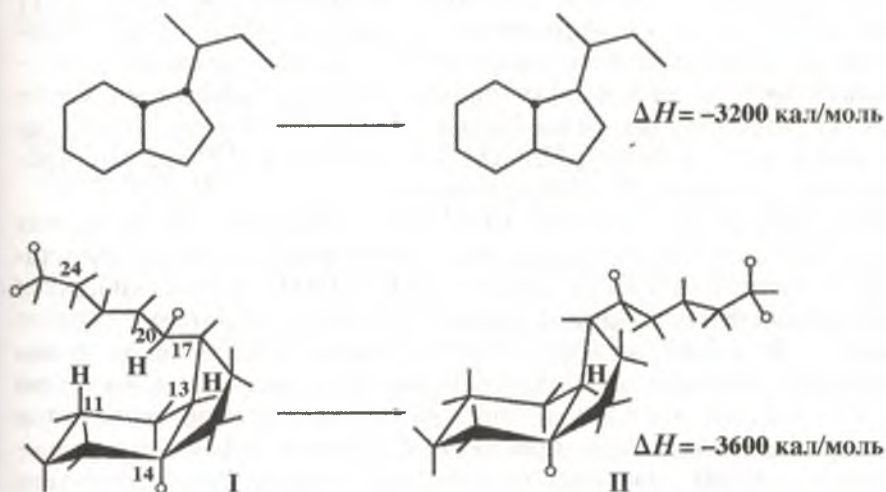


Волнистой чертой отмечены С–Н-связи хиральных центров, реально способных к эпимеризации.

По сравнению с регулярными (обычными) стеранами в перегруппированных стеранах произошла миграция метильных групп от С-10 к С-5 и от С-13 к С-14. Таким образом, перегруппированные стераны являются 5-метил- и 14-метилстеранами и соответственно 10-норметил- и 13-норметилстеранами. Следует отметить, что в перегруппированных стеранах имеет место иная (по сравнению с обычными стеранами) конфигурация хиральных центров С-8 и С-9, а именно $8\alpha\text{H}$ и $9\beta\text{H}$ (сочленение циклов В/С по-прежнему – транс). Все рассматриваемые далее эпимеры имеют *транс*-сочленение колец А/В и В/С. Сочленение колец С/Д различно. Поскольку перегруппированные стераны являются не биологическими продуктами, а углеводородами, возникшими при кислотной перегруппировке стеренов, особый интерес представляет определение пространственного строения наиболее устойчивых эпимеров. В лаборатории Ал.А. Петрова было исследовано равновесие эпимеров и определена их конфигурация.

В табл. I.39 приведены расчетные и экспериментальные данные по составу равновесной смеси эпимерных перегруппированных холестанов [Каюкова Г.В. и др., 1980]. (Рассматриваются эпимеры, образующиеся при изменении конфигурации хиральных центров С-10, С-13, С-17 и С-20.)

Изменение конфигурации хирального центра С-17 оценивалось на основании следующих величин:



Отсюда можно ожидать, что в равновесии в заметных концентрациях будут присутствовать лишь изомеры, обладающие *транс*-ориентацией алифатического радикала.

В случае I исходный углеводород, для которого характерна *цис*-ориентация заместителя, имеет стерически неблагоприятное пентановое взаимодействие, возникающее между атомами водорода при С-20 и С-11.

Таблица I.39

Равновесные концентрации изомеров перегруппированных холестанов

Изомер*	Тип сочленения циклов		Ориентация радикала у C-17	ΔH , кал/моль	Равновесная концентрация, %			Шифр к рис. I.35
	A/B	C/D			расчет		эксперимент	
					400 К	570 К	570 К	
10 α H, 13 β H, 17 α H(I)	транс	цис	транс	0,0	1,3	49,0	60,5	3,4
10 α H, 13 α H, 17 α H	транс	транс	цис	4400 (1200+3200)	1	1,0	—	—
10 α H, 13 β H, 17 β H	транс	цис	цис	3600	1	2,0	—	—
10 α H, 13 α H, 17 β H(II)	транс	транс	транс	1200	13,5	17,0	17,5	7,8
10 β H, 13 β H, 17 α H	цис	цис	транс	900	19,9	22,0	15,0	1,2
10 β H, 13 α H, 17 α H	цис	транс	цис	5300	1	1	—	—
10 β H, 13 β H, 17 β H	цис	цис	цис	4500	1	1	—	—
10 β H, 13 α H, 17 β H	цис	транс	транс	2100	4,3	8,0	7,0	5,6

*Каждый изомер состоит из двух эпимеров, имеющих R- или S-конфигурацию хирального центра C-20. Эпимеры 3 и 7 обладают 20S-конфигурацией.

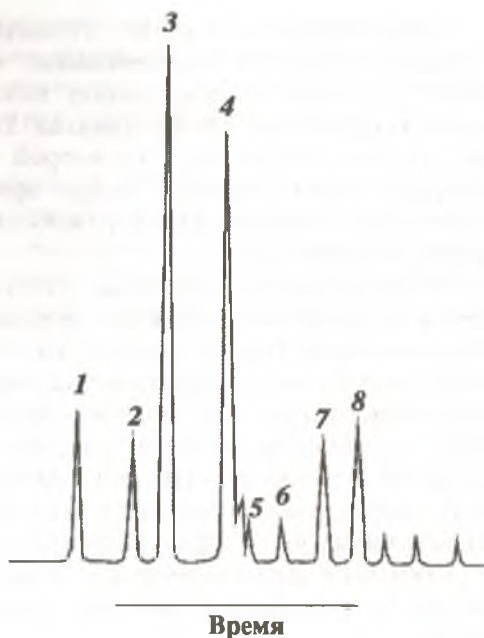
*Каждый изомер состоит из двух эпимеров, имеющих R- или S-конфигурацию хирального центра C-20. Эпимеры 3 и 7 обладают 20S-конфигурацией.

Как показали расчеты (см. табл. I.39), наиболее устойчивая пара (20R- и 20S-) эпимеров должна обладать *транс*-сочленением циклов A/B, *цис*-сочленением C/D и *транс*-ориентацией алифатического радикала у C-17. Следует отметить, что в перегруппированных стеранах в отличие от стеранов обычного строения конфигурация атома C-17 (17 α H или 17 β H) еще не определяет относительной пространственной ориентации алифатического заместителя, так как соседний атом — C-13 — также может менять конфигурацию. Поэтому ориентация заместителя у C-17 определяется относительно связи 13–12 или, что то же самое, по ориентации атомов водорода при C-13 и C-17, как это рассматривается на примерах 7-алкилгидринданов.

В работе [Ensminger A. et al., 1978] было отмечено, что в нефтях наиболее распространены два эпимерных перегруппированных холестана, имеющих *транс*-сочленение циклов A/B (10 α H) и отличающихся лишь конфигурацией хиральных центров C-13 и C-17. Соответствующие углеводороды — $\beta\alpha$ и $\alpha\beta$ (т.е. 13 β H, 17 α H, и 13 α H, 17 β H) — были названы диастеранами. Первый из этих углеводородов имеет *цис*-сочленение циклов C/D, второй — *транс*-. Оба углеводорода характеризуются *транс*-ориентацией заместителя при C-17. Обычно в нефтях и в равновесных смесях каждый диастеран присутствует в виде смеси двух эпимеров с различной конфигурацией хирального центра C-20. Диастераны являются наиболее термодинамически устойчивыми эпимерами перегруппированных холестанов (так же, как и у остальных перегруппированных стеранов). Весьма характерно, что в условиях равновесия все более устойчивые эпимеры перегруппированных холестанов (см. табл. I.39, рис. I.35) обладают *транс*-ориентацией алифатического заместителя у C-17, поскольку *цис*-ориентация (как было только что показа-

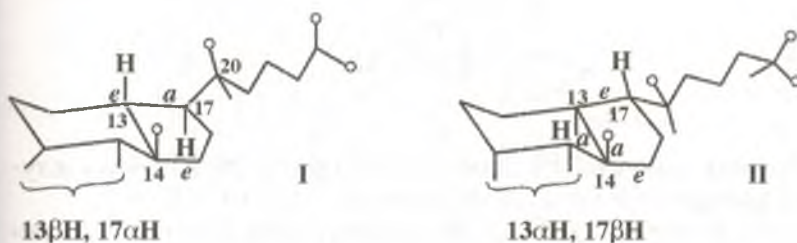
Рис. 1.35. Хроматограмма равновесной смеси эпимеров перегруппированного холестана:

1, 2 – 10 β , 13 β , 17 α , 20S и 20R; 3, 4 – 10 α , 13 β , 17 α , 20S и 20R (диастераны I); 5, 6 – 10 β , 13 α , 17 β , 20S и 20R; 7, 8 – 10 α , 13 α , 17 β , 20S и 20R (диастераны II)



но) независимо от типа сочленения колец C/D сопряжена с появлением энергетически весьма неблагоприятных пространственных взаимодействий.

Строение наиболее важной правой части молекул диастеранов рассмотрено нами ниже.



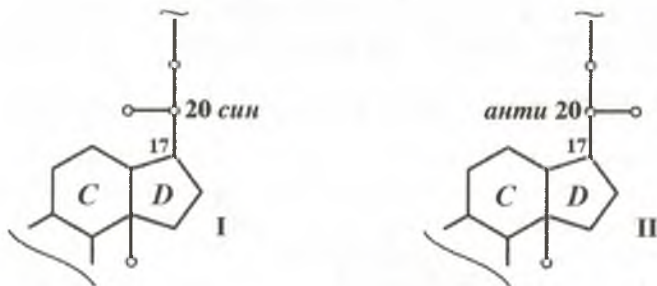
В меньших (но все же в заметных) концентрациях в равновесной смеси должны присутствовать углеводороды, обладающие тем же пространственным строением правой части молекулы, но имеющие уже в отличие от диастеранов I и II *цис*-сочленение циклов A/B.

На рис. 1.35 приведена хроматограмма равновесной смеси эпимеров перегруппированного холестана. Хорошо видно преобладание четырех пар углеводородов, принадлежащих 20R- и 20S-эпимерам диастеранов I и II, а также их аналогов, имеющих *цис*-сочленение циклов A/B (10 β H) [Каюкова Г.В. и др., 1980]. Основные два пика (№ 3 и 4) принадлежат R- и S-эпимерам 10 α , 13 β , 17 α -диастерана (I). В значительно меньших концентрациях присутствует 10 α , 13 α , 17 β -диастеран (II) (пики № 7 и 8), а также эписмеры, имеющие *цис*-сочленение циклов A/B (пики № 1, 2 и 5, 6).

Эти две пары наиболее устойчивых эпимеров перегруппированных стеранов получили наименование «диастераны I и II». Диастераны I имеют 13 β , 17 α -конфигурацию, или сокращенно $\beta\alpha$, а диастераны II – соответственно $\alpha\beta$ -конфигурацию. В первой паре сочленение колец C/D *цис*- (более устойчивое), во второй – *транс*-. Ориентация замещающего алифатического радикала всюду *транс*-. Диастераны I и II обычно присутствуют в нефтях, причем особенно четко могут быть идентифицированы диастераны I.

Концентрации остальных углеводородов, как и следовало ожидать согласно расчетам, оказались весьма незначительными. Таким образом, использование термодинамических данных по равновесию, т.е. сопоставление расчетных и экспериментально найденных величин, а также порядок элюирования диастеранов, отмеченный в работе [Ensminger A. et al., 1978], позволили достаточно надежно определить конфигурацию восьми наиболее устойчивых (из 16) эпимеров перегруппированных холестанов. В условиях равновесия доля этих восьми стереоизомеров составляет до 95 % всей массы конфигурационного изомеризата.

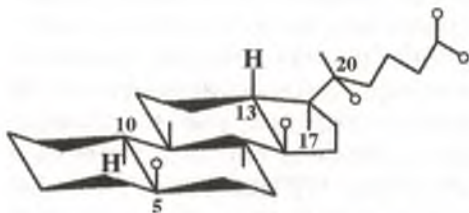
Боковую цепь перегруппированных стеранов также можно рассматривать в стандартной конформации. Ниже приведены некоторые примеры:



Пространственная ориентация заместителя при C-20 и в этом случае связана с конфигурацией хиральных центров C-20 и C-17.

Напомним, что в случае 17 α H- и R-конфигурации центра C-20 метильный заместитель (в стандартной конформации) при C-20 занимает *син*-положение.

Пространственное изображение одного из наиболее устойчивых эпимеров перегруппированных холестанов (диастеран I, 20S) приведено ниже:



10 α H, 13 β H, 17 α H, 20S

Можно предположить, что равновесные смеси перегруппированных стеранов состава C_{28} и C_{29} будут весьма близки к рассмотренным равновесным смесям перегруппированных холестеранов. Эпимеры, отличающиеся конфигурацией центра С-24, и в этих структурах методами ГЖХ не разделяются.

На рис. 1.36 приведена хроматограмма стерановой фракции (400–470 °С) самотлорской нефти. Хорошо видны дублетные пики пар 20S- и 20R-эпимеров перегруппированного холестерана, 24-метилхолестерана и 24-этилхолестерана (всюду $\beta\alpha$ -диастераны). Полезно обратить внимание на значительно более низкие температуры кипения перегруппированных

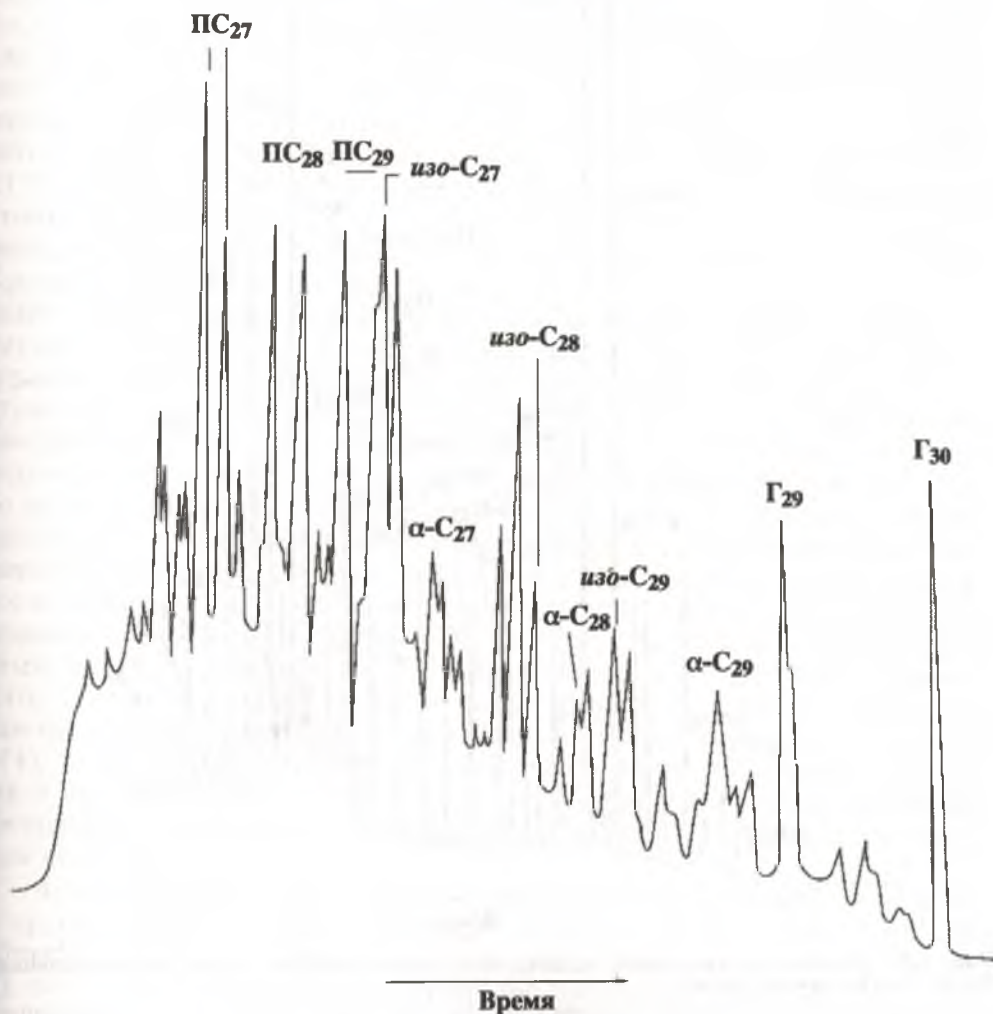
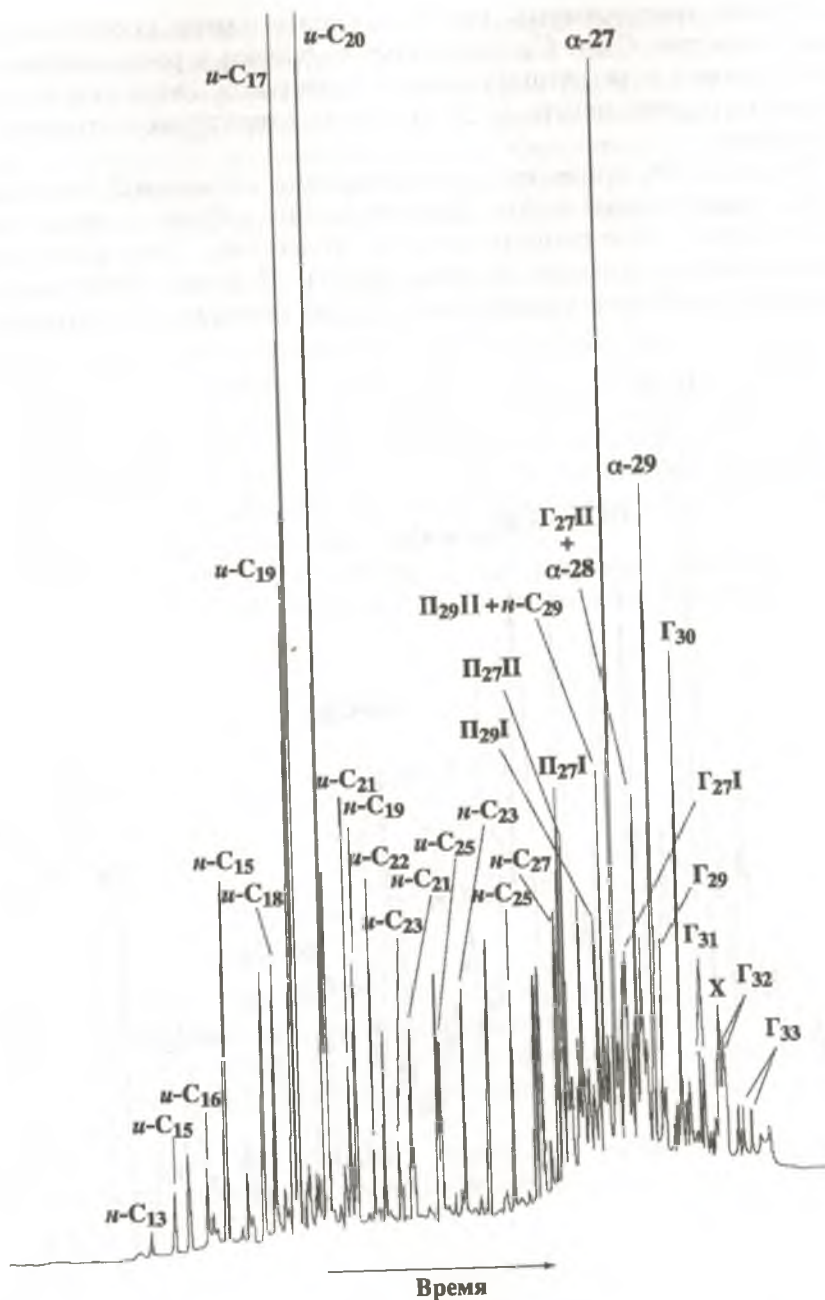


Рис. 1.36. Хроматограммы смеси стеранов самотлорской нефти. Указаны основные пики: П – перегруппированные стераны 20S и 20R (диастераны); изостераны (14 β , 17 β , 20R и 20S); α -стераны (5 α , 20R); Г₂₉ и Г₃₀: адиянтан и гопан. Капиллярная колонка 80 м, апиэзон, 290 °С



стеранов ($\Delta T_{\text{кип}} = 20^\circ \text{C}$). Так, например, эпимеры перегруппированного 24-этилдихолестана элюируются совместно с 5 α , 14 β , 17 β , 20R-холестаном.

На хроматограмме насыщенных углеводородов нефти Восточно-Выступовичского месторождения (Белоруссия) (рис. 1.37) хорошо видны дублетные пики перегруппированных 20S- и 20R-стеранов. Концентрация стереохимически измененных 5 α , 14 β , 17 β , 20S- и 20R-эпимеров (XXVII) в этой нефти невелика. Соотношение изостераны/ α -стераны равно $\sim 0,1$. Однако в других нефтях это соотношение может достигать 5 и более, вплоть до термодинамически равновесного, составляющего 7 (для 400 K). Эпимеризация 5 α , 14 α , 17 α , 20R-стеранов с образованием 5 α , 14 β , 17 β , 20S- и 20R-эпимеров термодинамически весьма выгодна, так как изменение *транс*-сочленения колец C/D на *цис*-сочленение снимает все напряжения, свойственные ангулярнозамещенным метил-*транс*-гидринданам. Протекающая одновременно эпимеризация хирального центра C(17) снимает заслонение атомов водорода при C(17)–C(20) и ангулярного метила при C(13). В то же время четвертичные атомы углерода C(10) и C(13) остаются без изменений, что и сохраняет высокую оптическую активность образующихся нефтяных изостеранов. Кроме эпимеризации центров C(14) и C(17) протекает также эпимеризация C(20), приводящая к появлению на хроматограммах дублетных пиков, образованных углеводородами $\alpha\beta\beta$, 20S- и $\alpha\beta\beta$, 20R-конфигурации, имеющими близкую термодинамическую устойчивость. Перегруппированные стераны (XXVIII) характерны своей 10 α , 13 β , 17 β -конфигурацией и также существуют в виде пар 20S- и 20R-эпимеров (углеводороды эти называют обычно диастеранами). Распределение стеранов по молекулярной массе, соотношение между α , α , α -стеранами и изостеранами, а также относительная концентрация перегруппированных стеранов принадлежат к числу важнейших геохимических характеристик исследуемых нефтей. Кроме уже рассмотренных стеранов, в нефтях определены также спiroстераны (XXIX), а также стераны с более короткими заместителями при C(17) – андростан и прегнан (XXX). Кроме того, в нефтях найдена серия стеранов состава C₃₀ (XXXI), имеющих или пропильный заместитель при C(24) или метильные заместители при C(4), C(23) и C(24). Все эти стераны также могут находиться в нефти как в виде биологических α , α , α -эпимеров, так и в виде продуктов их превращений $\alpha\beta\beta$, 20S- и 20R-стеранов и стеранов с перегруппированным скелетом.

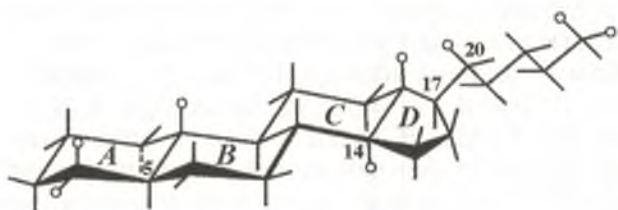
4-Метилстераны. Углеводороды этого строения найдены в нефтях и других каустобиолитах [Ensminger A. et al., 1978; Rubinstein L. & Albrecht P., 1975]. Встречаются как обычные структуры 4-метилстеранов (I), так и 4-метилстераны с перегруппированным скелетом (II).



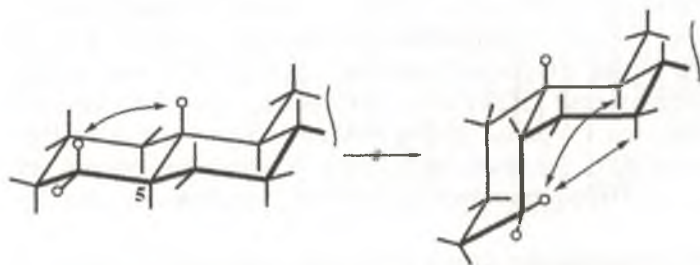
Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость этих углеводов во многом напоминают стереохимию и устойчивость углеводов, не содержащих метального заместителя у С-4. В обоих случаях термодинамически более устойчива экваториальная ориентация метильного радикала. Аксиальная ориентация особенно неблагоприятна для структуры I, поскольку здесь будет иметь место 1,3-диаксиальное взаимодействие метальных групп.

В природных соединениях встречаются 4-метилстераны состава C_{28} – C_{30} , т.е. 4-метилхолестан, 4,24-диметилхолестан и 4-метил-24-этилхолестан.

Ланостан. Пространственное изображение ланостана (углеводорода состава $C_{30}H_{54}$) приведено ниже.



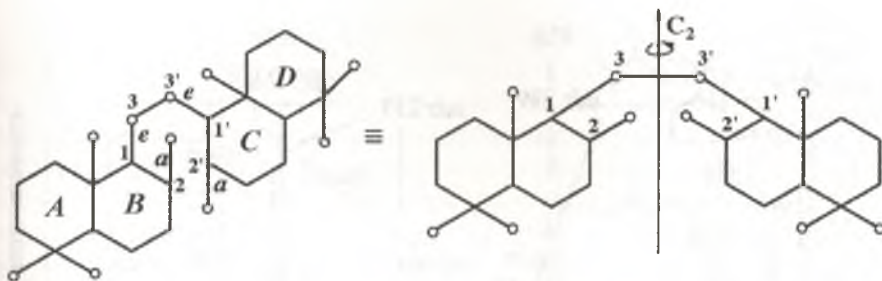
В природном ланостане сочленение всех циклов – *транс*, а ориентация метила при С-17 ($17\alpha H$) – *цис* [Barnes C. et al., 1953]. Эпимеризация в ланостане ограничена атомами С-17 и С-20. Более устойчивым должен быть углеводород, имеющий *транс*-ориентацию заместителя ($17\beta H$). Равновесная смесь должна состоять из равных количеств 20R- и 20S-эпимеров. В противоположность холестерану в ланостане по кинетическим соображениям, вероятно, невозможна эпимеризация хирального центра С-14, а по причинам уже термодинамическим мала также вероятность эпимеризации хирального центра С-5. (*цис*-изомер имеет два 1,3-диаксиальных взаимодействия, в то время как *транс*-изомер – только одно.)



Таким образом, в равновесной смеси эпимеров в основном будут присутствовать углеводороды, имеющие исходный тип сочленения циклов.

Оноцеран. Углеводород, получивший название «оноцеран», генетически связан с тритерпановыми пентациклическими углеводородами и, в частности, с гаммацераном (см. далее).

Пространственное изображение оноцерана приведено ниже. Углеводород интересен как конформационно подвижное соединение, которое может рассматриваться как октаметил-1,2-дидекалилэтан.



Структура обладает симметричным строением (ось симметрии C_2 проходит через середину связи 3–3'). Сочленение колец – всюду транс. Наиболее устойчивыми будут два эпимера, имеющие экваториальную ориентацию метильных заместителей у C-2 и C-2' и связей 1–3 и 1'–3'. Сочленения колец A/B и C/D – транс. Поскольку оноцеран является конформационно подвижным соединением, определение его пространственного строения лучше проводить в стандартной конформации, описанной ранее для 1,2-дициклогексилэтана. Добавим, что в исходной (природной) молекуле метильные заместители у C-2 и C-2' занимают аксиальное положение.

Пример оноцерана еще раз показывает, что для изучения стереохимии сложных полициклических систем всегда нужно использовать закономерности, связывающие пространственное строение и относительную устойчивость, полученные путем изучения более простых моно- и бициклических углеводородов. Особенно полезной бывает оценка относительной устойчивости характерных структурных фрагментов, повторяющихся и в более простых, и в более сложных молекулах.

Секостераны. Необычный гомологический ряд трициклических стероидных углеводородов установлен в нефтях Непско-Ботуобинской антеклизы (Восточная Сибирь) по интенсивному (100 %) фрагментному иону m/z 219 (рис. 1.38) [Каширцев В.А. и др., 2010; Каширцев В.А., 2010]. Молекулярно-массовые ионы m/z 360, 374, 388 и 402 позволяют предложить трициклическую структуру гомологического ряда секостеранов C_{26} – C_{29} . Появление двух дополнительных атомов водорода (m/z 219 вместо m/z 217) связано с разрывом цепи одного из колец стеранового скелета. Близкие по структуре два трициклических углеводорода были встречены в свое время в биodeградированной нефти месторождения Kelamayi в Китае [Jiang Zhusheng et al., 1990]. Этим углеводородам была приписана трициклическая структура с разрывом цепи между атомами углерода C_4 и C_5 кольца A. В этом случае в масс-спектрах этих соединений при электронном ударе должен был сформироваться ион m/z 97 (разрыв связей C-5–C-6, и C-10–C-11), но этого не наблюдается также, как и в синтезированной структуре [Norden S. et al., 2009]. Во всех масс-спектрах присутствует достаточно интенсивный ион m/z 95, свидетельствующий о целостности кольца A. Альтернативой, скорее всего, является структура 8–14-секостерана. Как будет показано ниже, среди гопаиноидов также встречены углеводороды секостроения с разорванной цепью C-8–C-14 [Rullkotter J. & Wendisch D., 1982; Dessort D. & Connan J. 1993].

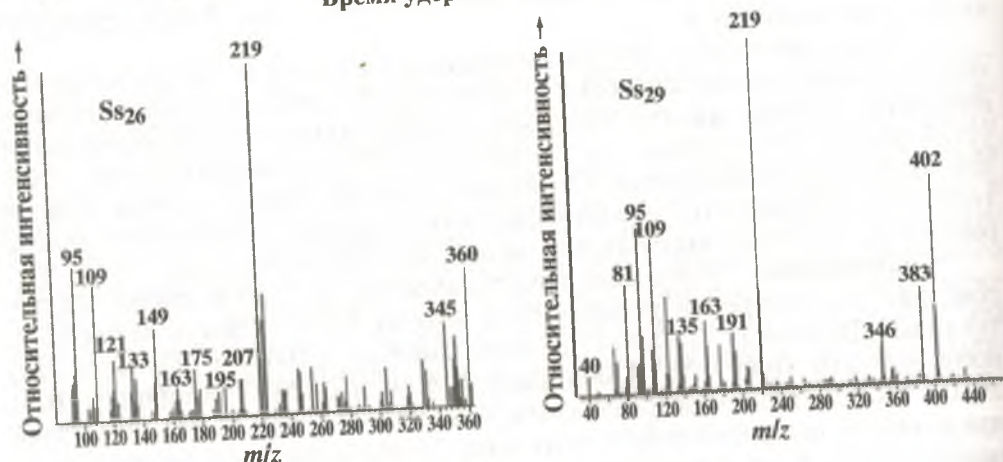
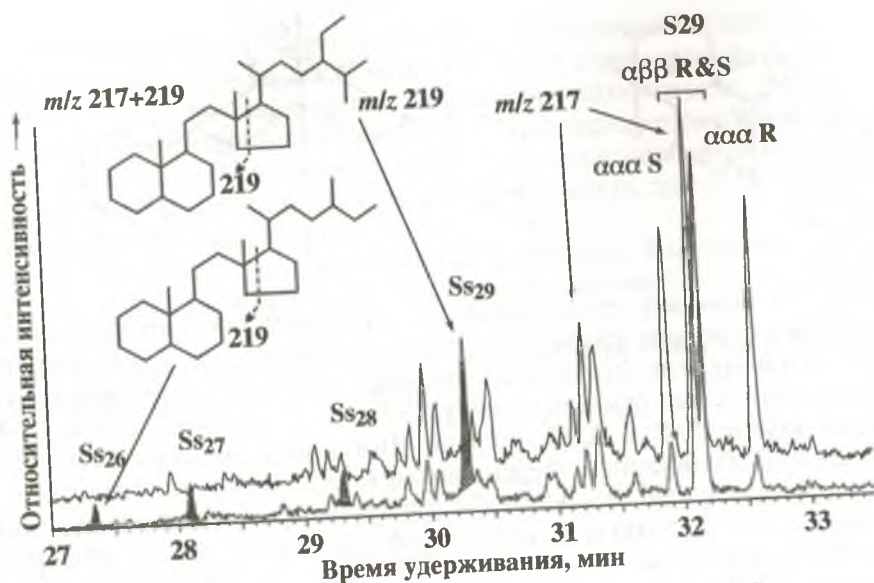


Рис. 1.38. Масс-хроматограммы по фрагментным ионам m/z 217 и m/z 219 и индивидуальные масс-спектры 8-14-секостеранов C_{26} и C_{29} :
 Ss_{26} – Ss_{29} – 8-14-секостераны C_{26} – C_{29}

Норметилстераны. В работе [Каширцев В.А., 2010] была идентифицирована серия ранее неизвестных стероидных структур в нефтях Непско-Ботубинской антеклизы по фрагментному иону m/z 203 (пики AnS19 и AnS23 на рис. 1.39), свидетельствующему об отсутствии метильной группы в положении C-10. Можно, конечно, предполагать, что метильная группа отсутствует у тринадцатого атома углерода, но в этом случае не будет интенсивного фрагментного иона m/z 203, поскольку наиболее лабильная связь C–C будет локализована у четвертичного атома углерода C-10. В результате электронного удара здесь бы сформировался интенсивный фрагмент m/z 95.

Ближние тетрациклические структуры (18-нор или 10-десметил-

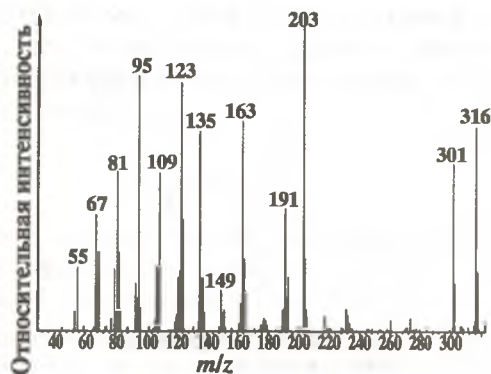
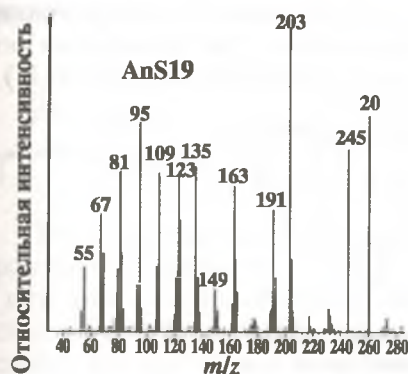
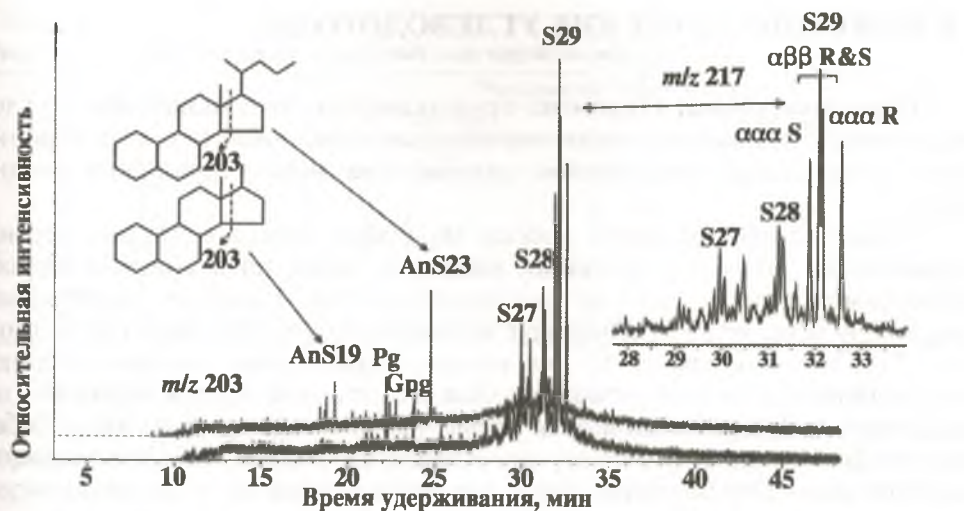


Рис. I.39. Масс-хроматограммы по фрагментным ионам m/z 203 и m/z 217 и индивидуальные масс-спектры А-норметилстеранов или 10-десметилпрегнанов C_{19} и C_{23} : AnS19, 23 – А-норметилстераны C_{19} и C_{23} , Pg-прегнан, Gpg-гомопрегнан, S27-холестаны C_{27} , S28-метилхолестаны C_{28} , S29-этилхолестаны C_{29}

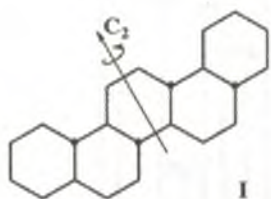
прегнаны) были обнаружены в древних нефтях Омана [Grosjean E. et al., 2009]. В последних установлены три стереоизомера C_{19} , тогда как в сибирских нефтях дополнительно найдены изомеры C_{23} .

Стереохимия изомеров деметилированных структур пока не определена. Можно лишь предполагать, что в отличие от регулярных прегнанов, имеющих 5α , 14β , 17β конфигурацию атомов водорода (α -структуры), норпрегнаны будут иметь преимущественно 5α , 14α , 17α конфигурацию (α -структуры). В противном случае основной фрагментный ион, по аналогии с фрагментацией регулярных прегнанов, должен иметь m/z 204 (аналог m/z 218). Вполне вероятно, что 10-десметилпрегнаны древних сибирских нефтей и нефтей Омана являются типичными биометками органического вещества отложений докембрия древних платформ, как и некоторые другие молекулы-биомаркеры (например, 12 и 13-монометилалканы), характерные для вышеназванных нефтей.

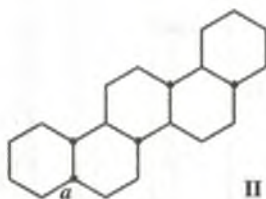
2.8. ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Пергидропицены. Одним из представителей пентациклических углеводородов, содержащих конденсированные ядра, является, пергидропицен – углеводород, чрезвычайно важный для химии природных соединений.

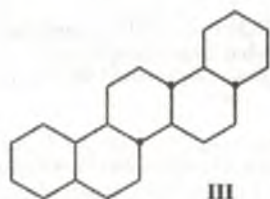
Этот углеводород имеет восемь хиральных центров. Однако термодинамически более устойчивыми являются лишь пять диастереомеров, стереохимия которых и будет рассмотрена ниже. Наиболее устойчивым соединением является углеводород, имеющий *транс*-сочленение всех циклов (I). Углеводороды II–V, для которых характерно одно *цис*-сочленение, значительно менее устойчивы, так как каждый из них обладает (по сравнению с I) тремя лишними скошенными взаимодействиями. Добавим также, что эпимер I имеет ось симметрии C_2 . Все эпимеры являются *dl*-парами. Структурные формулы углеводородов, а также порядок нумерации атомов углерода приведены ниже. (Кроме нумерации атомов углерода по Женевской номенклатуре мы приводим также нумерацию атомов углерода, характерную для пергидропицена. Эта нумерация особенно часто используется в работах по химии природных соединений.)



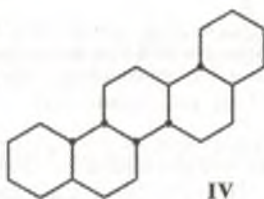
I
транс, анти, транс, анти, транс



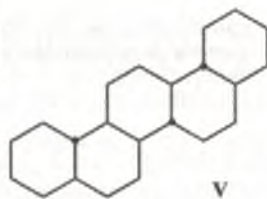
II
цис, анти, транс, анти, транс



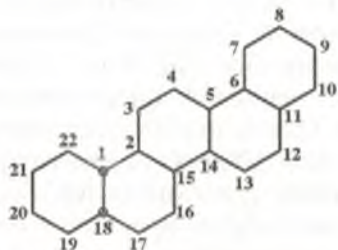
III
цис, син, транс, анти, транс, анти, транс



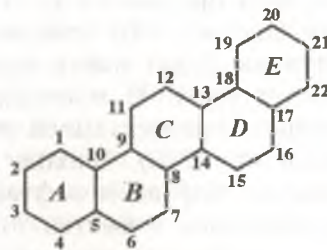
IV
транс, син, цис, син, транс, анти, транс



V
транс, анти, цис, анти, транс, анти, транс



пентацикло[16.4.0.0^{2,15}.0^{5,14}.0^{6,11}]докозан



пергидропицен

Таблица I.40

Равновесные концентрации эпимерных пергидропиценов (600 К)

№ п/п	Равновесная концентрация, %	
	Расчет	Эксперимент
I	56	68
II*	11	8,7; 8,1; 7,6; 7,6
III	11	
IV	11	
V	11	

*Порядок элюирования изомеров II–V не определялся.

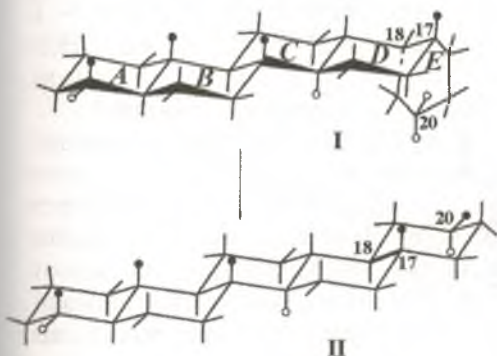
В изомерах I–V все кольца имеют правильную креслообразную конформацию. В углеводороде I все связи, образующие новые кольца, экваториальны. В эпимерах II–V одна из таких связей аксиальна. Данные о термодинамической устойчивости эпимеров I–V приведены в табл. I.40.

Пространственное изображение наиболее устойчивого эпимера I приведено ниже.



Все рассматриваемые далее углеводороды являются метильными производными (8 групп CH_3) пергидропицена. За редким исключением, в исходных (биологических) молекулах сочленение циклов *D/E* – *цис*, остальных – *транс*. Нами будут приведены как исходные, так и более устойчивые (возможные нефтяные) эпимеры этих углеводородов. Иногда одной и той же структуре соответствуют различные тривиальные названия, поскольку в исходных (функционально замещенных) соединениях имелись различные, а иногда различно расположенные функциональные группы, т.е. соединения эти являлись различными природными объектами. Некоторые вопросы стереохимии тритерпеноидов изложены в работе [Илиел Э. и др., 1969].

Олеанан (β -амиран).



Углеводород найден в нефти [Whitehead E., 1973]. Более устойчивым (на 900 кал/моль) является изомер II, имеющий *транс*-сочленение всех циклов. Полное наименование порядка сочленения колец в исходной биологической молекуле I: *транс*, *анти*; *транс*, *анти*; *транс*, *син*, *цис*. Кроме порядка сочленения циклов *D/E*, все остальные структурные элементы исходной молекулы I уже имеют термодинамически устойчивую конфигурацию.

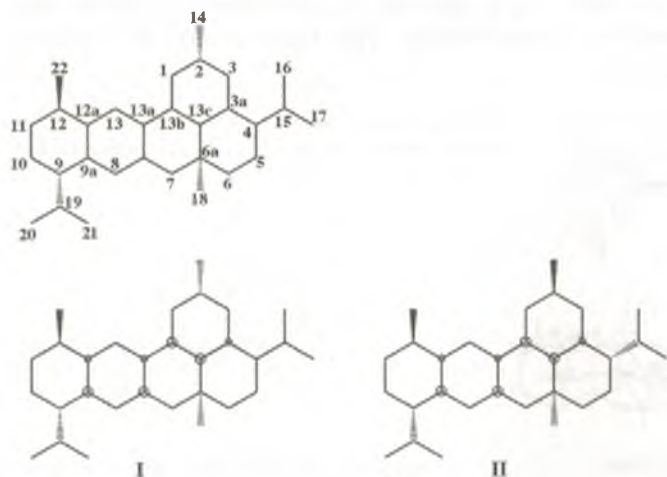
Гаммацеран. Два наиболее устойчивых стереоизомера изображены ниже.



Оба углеводорода имеют одинаковое число скопленных взаимодействий. В природном изомере II, для которого характерно *транс*-сочленение всех циклов, имеется ось симметрии C_2 , поэтому в равновесии можно будет ожидать 67 % углеводорода I и 33 % углеводорода II.

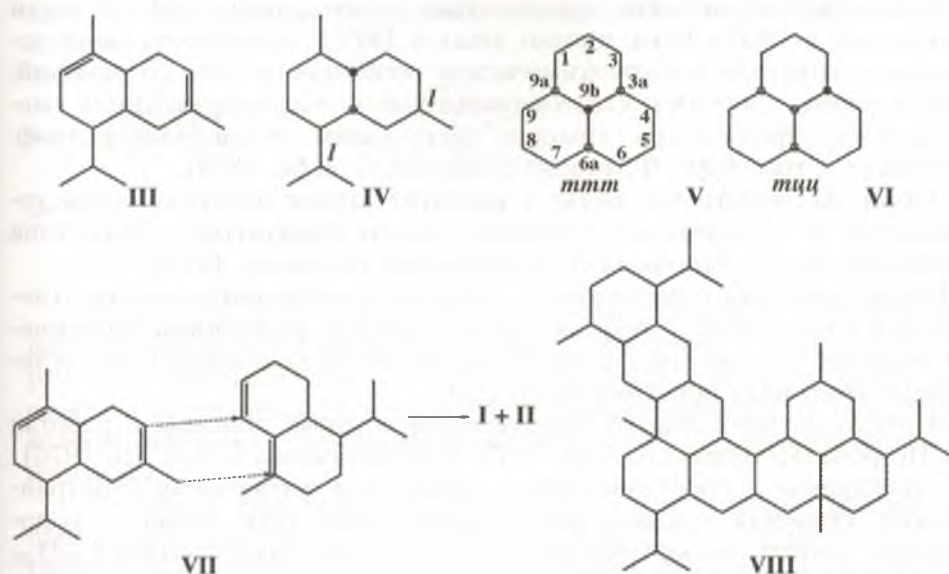
Тритерпаны со структурой дикадинана. Впервые новый тип насыщенных пентациклических тритерпеноидов состава C_{30} описан в работе [Grantham P. et al., 1983]. Эти углеводороды характерны для нефтей континентального генезиса Юго-Восточной Азии, добываемых в Южно-Китайском море, Западном Иране и в южной Суматре. Строение одного из углеводородов было позднее установлено в работе [Cox H. et al., 1986], где методом ЯМР ^{13}C было доказано, что основной углеводород данной серии является так называемым дикадинаном (II), т.е. насыщенным димером кадинана (III).

Полное название углеводорода 2,6а,12-триметил-4,9-диизопропилпергидробензо[de]нафтацен или 6,12,21-триметил-8,9-диизопропилпентацикло [14,4,0,0^{2,4},1^{4,8},0^{7,12}]генэйкозан. Строение рассматриваемых соединений приведено ниже:



Два эпимера дикадинана (C_{30}) были также найдены в биodeгради-
рованной нефти месторождения Южный Ассам, 5 (Индия), залегающей
в отложениях кайнозоя на глубине 350 м [Воробьева Н.С. и др., 1990]. В
этой работе показано, что эти углеводороды могут рассматриваться как
насыщенные продукты димеризации бициклического сесквитерпена –
кадинена.

В работе [Петров Ал.А., 1971] кроме дикадианов описан также и
октациклический трикадинан (VIII) состава C_{45} , являющийся насыщен-
ным тримером кадинена. На схеме ниже приведено его предполагаемое
строение.



На этой схеме также приведен один из возможных вариантов (VII)
образования дикадинана (I и II) из кадинена (III).

Необходимо отметить необычайно низкую температуру кипения
обоих эпимерных дикадианов. Так, углеводороды I и II элюируются в
области гопанов состава C_{27} . Более того, углеводород I при 300 °C
элюируется совместно с *n*-алканом состава C_{29} . Относительные времена
удерживания при той же температуре (по 17α H-гопану) составляют для
I – 0,37; для II – 0,52. Индексы удерживания углеводородов для I –
2900, для II – 3020 (температура 300 °C, капиллярная колонка с апиэзо-
ном L).

Гопаны. Тритерпаны наравне с тетрациклическими углеводородами
занимают одно из важнейших мест в химии углеводородов каустобиоли-
тов – соединений, сохранивших структуру (но не пространственное
строение), свойственную исходным природным соединениям. Благодаря
явной связи с биологическими продуктами углеводороды эти получили
названия биологических меток или хемофоссилий (химических иско-
паемых). В основе большинства этих углеводородов лежат ядра или
циклопентано-пергидрохризена, или иергидропицена. Рассмотрение осо-

бенностей стереохимии этих углеводов мы начнем с гопана – наиболее важного для химии нефти и других каустобиолитов углеводорода, и его гомологов. Углеводороды ряда гопана интересны также тем, что в природных объектах содержатся не только истинные тритерпаны, т.е. различные стереоизомеры состава $C_{30}H_{52}$, но и большое число гомологов состава $C_{27}-C_{35}$, т.е. серия соединений, имеющих одинаковую полициклическую систему, но различающихся длиной алифатического заместителя [Whitehead E., 1973; Ensminger A. et al., 1973; Kimble B. et al., 1974; Пустильникова С.Д. и др., 1976; Ушакова И.В. и др., 1975; van Dorsselaer A. et al., 1974; Петров Ал.А. и др., 1976; Pum J. et al., 1975].

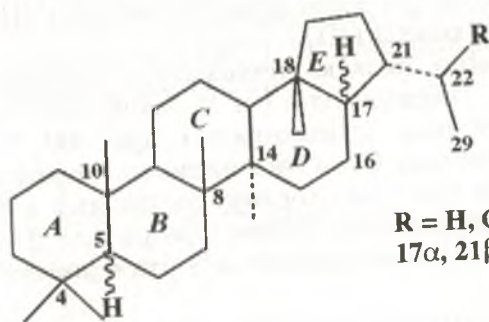
Хотя пентациклические насыщенные углеводороды нефтей были открыты еще в 1960-е годы, однако лишь в 1973 г. однозначно были установлены структура и стереохимические особенности этих соединений. В определении строения и стереохимии гопанов выдающуюся роль сыграли работы французских химиков под общим руководством проф. Уриссона (г. Страсбург, Франция) [Ourisson G. et al., 1979].

Столь же значителен вклад в развитие химии изопреноидных хеомофоссилий и органической геохимии школы профессора Эглинтон (г. Бристоль, Великобритания) [Органическая геохимия, 1974].

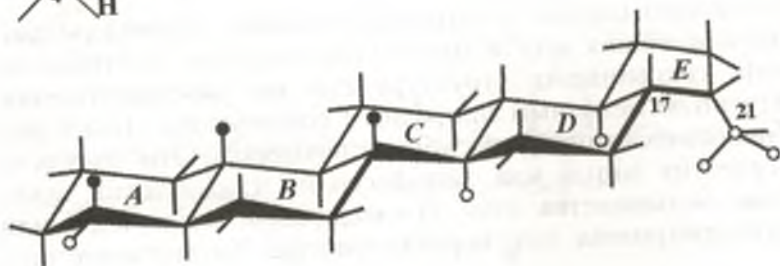
После этих работ последовали многочисленные определения углеводородов ряда гопана в нефтях, углях, сланцах, рассеянном органическом веществе земной коры и пр. В результате было показано, что углеводороды этого ряда поистине вездесущи.

В отечественных нефтях гопаны были впервые описаны в работах Ал.А. Петрова [Петров Ал.А. и др., 1976; Пустильникова С.Д. и др., 1976].

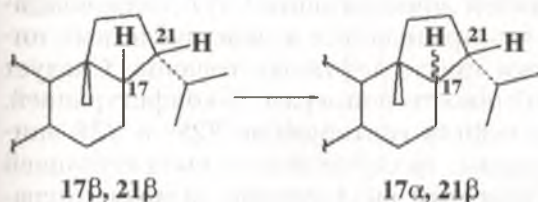
Структурная и пространственная формула и особенности пространственного строения гопанов рассмотрены ниже (сам гопан – родоначальник данной гомологической серии – углеводород состава $C_{30}H_{52}$, для него $R = CH_3$).



$R = H, CH_3-C_6H_{13} (C_{29}-C_{35})$
17 α , 21 β



Углеводороды ряда гопана имеют 21 атом углерода в циклах, шесть метильных заместителей в цикле, из которых четыре являются ангулярными. Сочленение циклов *A/B*, *B/C* и *C/D* – *транс*-. Сочленение циклов *D/E* *транс*- в биогопане и *цис*- в нефтяном гопане. Таким образом, существуют два основных типа гопанов: 17 α , 21 β – нефтяной и 17 β , 21 β – биологический. Наиболее лабильными в стереохимическом аспекте являются система сочленения циклов *D/E* и пространственная ориентация замещающего при С-21 радикала. Биологический гопан термодинамически неустойчив из-за неустойчивости *транс*-сочленения циклов *D/E* и заслонения связей 21–22 и 17–16 (*цис*-ориентация замещающего радикала). Эпимеризация хирального центра С-17 снимает оба этих напряжения.



Кроме 17 α , 21 β (нефтяной) и 17 β , 21 β гопанов, в нефтях в небольших концентрациях встречается еще углеводород с 17 β , 21 α -конфигурацией, известный под названием «моретан». Моретан имеет *транс*-сочленение циклов *D/E* и *транс*-ориентацию радикала. В табл. I.41 приведены ожидаемые равновесные концентрации рассматриваемых стереоизомеров.

В нефтях, как правило, присутствуют лишь следы гопанов, имеющих «биологическую» конфигурацию (17 α , 21 β). Главная масса гопанов представлена углеводородами 17 α , 21 β -ряда. Биогопаны как весьма неустойчивые соединения найдены лишь в торфе, бурых углях, молодых сланцах и в рассеянном органическом веществе начальных этапов катагенеза. Отметим также, что биогопаны имеют более высокую температуру кипения и при ГЖХ элюируются значительно позднее стереоизомер-

Таблица I.41

Равновесные концентрации изомеров гопана и моретана (расчет)*

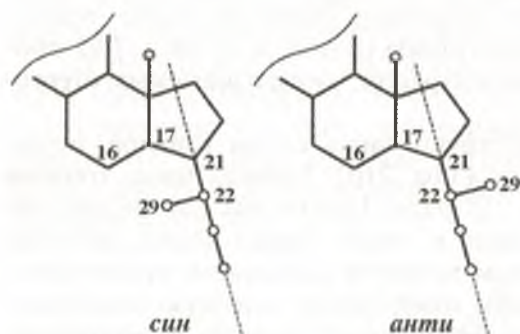
Углеводороды	Изомер	Тип сочленения циклов <i>D/E</i>	Ориентация заместителя у С-21	Равновесная концентрация, %	
				400 К	600 К
Гопаны:					
нефтяной	17 α , 21 β	<i>цис</i>	<i>транс</i>	86	76
биологический	17 β , 21 β	<i>транс</i>	<i>цис</i>	3	7
Моретан	17 β , 21 α	<i>транс</i>	<i>транс</i>	12	17

*Расчет пригоден и для остальных гопанов С₂₉–С₃₅. Для гопанов состава С₃₁ и выше каждый из рассматриваемых углеводородов представлен смесью двух диастереомеров, различающихся конфигурацией хирального центра С-22.

ных им нефтяных гопанов (например, биогопан состава C_{30} элюируется в области нефтяного гопана C_{32}).

Собственно говоря, название «гопан» применимо лишь к углеводороду состава C_{30} . Углеводород состава C_{29} называют норметилгопаном или адиантаном, состава C_{27} (отсутствует заместитель при C_{21}) – триснорметилгопаном. Углеводороды состава C_{31} , C_{32} и т.д. называются соответственно гомогопаном, бисгомогопаном и т.д.

Для углеводородов ряда гопана состава C_{31} и выше, т.е. в тех случаях, когда атом С-22 становится хиральным, возможно существование двух эпимеров, отличающихся R- или S-конфигурацией хирального центра С-22. В исходных биогопанах состава C_{31} и выше атом С-22 имеет строго определенную R-конфигурацию. В то же время переход к нефтяным гопанам, кроме уже отмечавшейся эпимеризации С-17, сопровождается эпимеризацией центра С-22, что проявляется в ряде дублетных пиков, характерных для хроматограмм смеси нефтяных гопанов. Следует отметить несколько большую устойчивость эпимера с S-конфигурацией. В условиях равновесия, а также в нефтях соотношение 22S- и 22R-эпимеров обычно равно 1,2–1,4. Изомеры, различающиеся конфигурацией С-22, несколько напоминают по свойствам аналогичные эпимеры стеранов, различающиеся конфигурацией углеродного атома С-20, особенно в β-диастерах.



На рис. I.40 приведена типичная хроматограмма смеси нефтяных (17α) гопанов, на которой хорошо видны дублетные пики, характерные для углеводородов состава C_{31} и выше. Обычно концентрации гопанов C_{34} и C_{35} меньше, чем концентрации C_{29} , C_{30} и C_{31} .

На рис. I.41 представлена хроматограмма смеси стеранов и терпанов самотлорской нефти. В табл. I.42 приведена сводка идентифицированных в нефтях стеранов и терпанов, а также их относительные времена удерживания. Из рисунка видно, что определение гопанов является более простой задачей, так как в области элюирования гопанов C_{29} – C_{35} практически отсутствует «горб», столь характерны для области элюирования стеранов.

Структурно измененные гопаны. Рассмотрим особенности стереохимического строения ряда нефтяных гопанов, имеющих несколько измененную структуру.

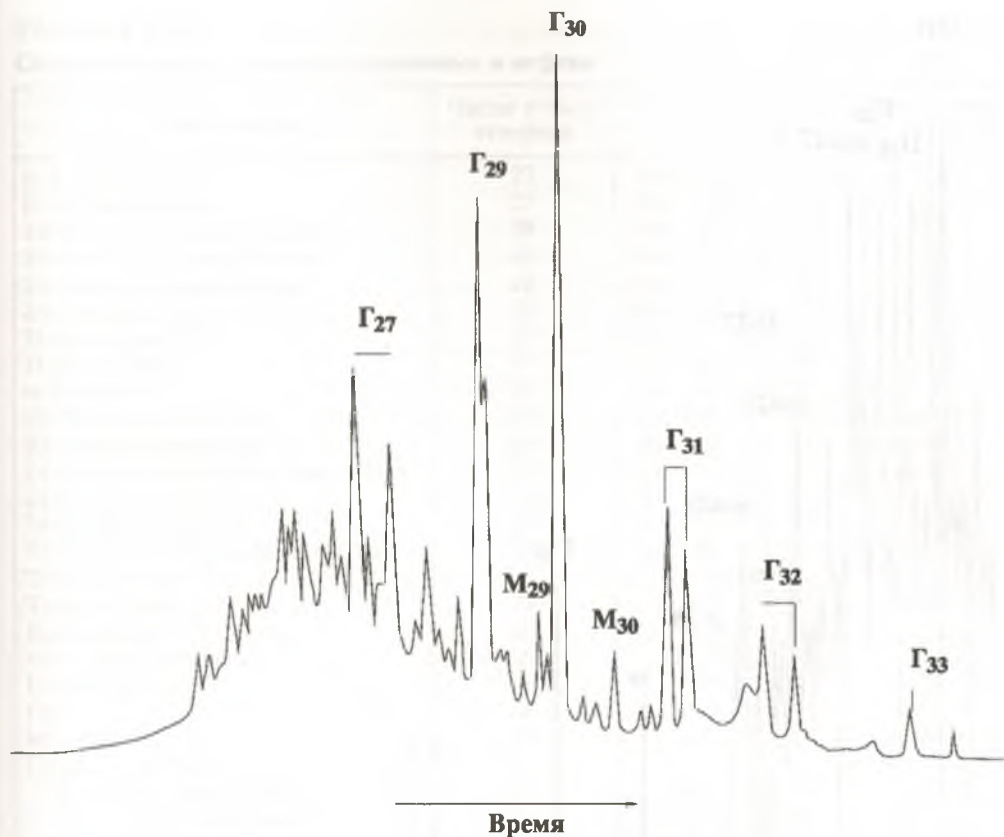
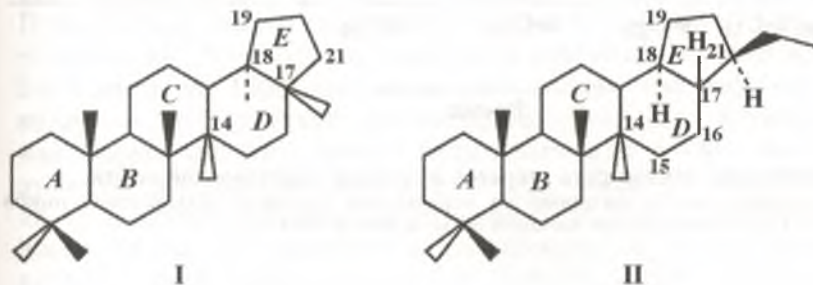


Рис. 1.40. Хроматограмма термодиффузионного концентрата гопанов нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения:

Г₂₇–Г₃₃: гопаны (17 α , 21 β) состава C₂₇–C₃₃; M₂₉; M₃₀: моретаны (17 β , 21 α) состава C₂₉, C₃₀. В гопанах C₃₁ и выше видны дублетные пики, образованные соответственно 22S и 22R-эпимерами

Первый из них 17-метил-18-норметил-22,29,30-триснорметилгопан, т.е. углеводород состава C₂₇. По сравнению с обычным гопаном здесь нет заместителя при C-21, а метил при C-18 перешел к C-17. (Структура этого гопана подобна структуре перегруппированных стеранов [Seifert W., 1978].) Пространственное строение 17-метилтриснормопана (I) приведено ниже.



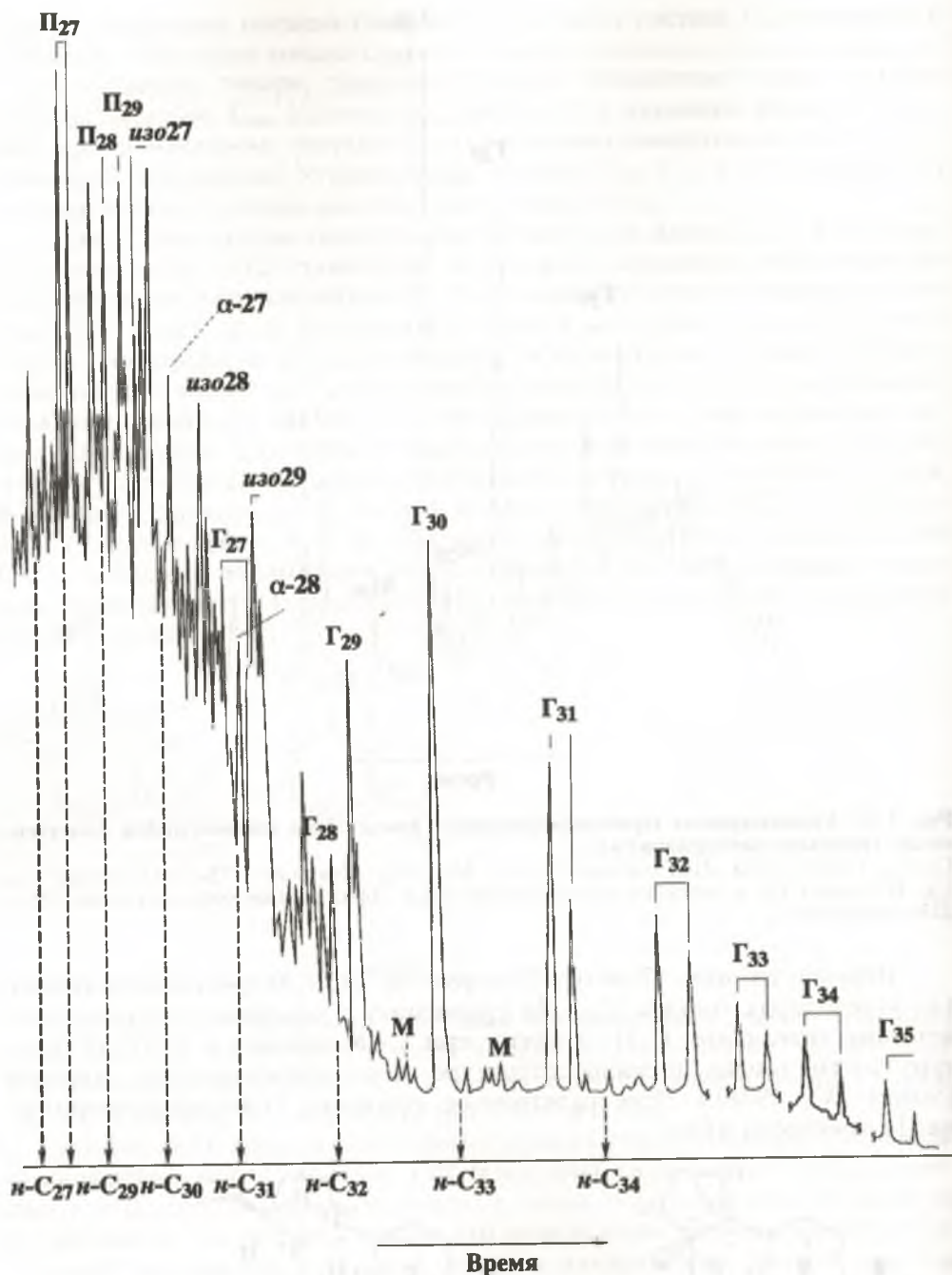


Рис. I.41. Хроматограмма концентрата стеранов и гопанов самотлорской нефти. На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов. Обозначения пиков приведены в табл. I.42. Капиллярная колонка 80 м, апиезон, 300 °С

Таблица 1.42

Стераны и гопаны, идентифицированные в нефтях

Углеводороды	Число атомов углерода	Стереохимическая индикация*	Номер пика на рис. 1.41
β, α-Диахолестан	27	10α, 13β, 17α, 20S	П ₂₇
β, α-Диахолестан	27	10α, 13β, 17α, 20R	П ₂₇
24-Метил-β, α-дихолестан	28	10α, 13β, 17α, 20S	П ₂₈
24-Мотил-β, α-дихолестан	28	10α, 13β, 17α, 20R	П ₂₈
24-Этил-β, α-дихолестан	29	10α, 13β, 17α, 20S	П ₂₉
24-Этил-β, α-дихолестан	29	10α, 13β, 17α, 20R	П ₂₉
Изохолестан**	27	5α, 14β, 17β, 20R	изо-27
Изохолестан**	27	5α, 14β, 17β, 20S	изо-27
α-Холестан	27	5α, 14α, 17α, 20R	α-27
24-Метилизохолестан	28	5α, 14β, 17β, 20R	изо-28
24-Метилизохолестан	28	5α, 14β, 17β, 20S	изо-28
24-Метил-α-холестан (α-эргостан)	28	5α, 14α, 17α, 20R	α-28
24-Этилизохолестан	29	5α, 14β, 17β, 20R	изо-29
24-Этилизохолестан	29	5α, 14β, 17β, 20S	изо-29
24-Этил-α-холестан (α-ситостан)	29	5α, 14α, 17α, 20R	α-29
Трисноргопан	27	18α, 21β	Г ₂₇
Трисноргопан	27	17α, 21β	Г ₂₇
Бисноргопан	28	17α, 18α, 21β	Г ₂₈
Норгопан (адиантан)	29	17α, 21β	Г ₂₉
Норморетан	29	17β, 21α	М
Гопан	30	17α, 21β	Г ₃₀
Моретан	30	17β, 21α	М
Гомологи гопана:			
X = C ₂ H ₅ (гомогопан)	31	17α, 21β, 22S	Г ₃₁
X = C ₂ H ₅ (гомогопан)	31	17α, 21β, 22R	Г ₃₁
X = C ₃ H ₇ (бисгомогопан)	32	17α, 21β, 22S	Г ₃₂
X = C ₃ H ₇ (бисгомогопан)	32	17α, 21β, 22R	Г ₃₂
X = C ₄ H ₉ (трисгомогопан)	33	17α, 21β, 22S	Г ₃₃
X = C ₄ H ₉ (трисгомогопан)	33	17α, 21β, 22R	Г ₃₃
X = C ₅ H ₁₁ (тетракисгомогопан)	34	17α, 21β, 22S	Г ₃₄
X = C ₅ H ₁₁ (тетракисгомогопан)	34	17α, 21β, 22R	Г ₃₄
X = C ₆ H ₁₃ (пентакисгомогопан)	35	17α, 21β, 22S	Г ₃₅
X = C ₆ H ₁₃ (пентакисгомогопан)	35	17α, 21β, 22R	Г ₃₅

*Указана ориентация атомов водорода.

**В нефтях загрязнены изомерами эргостана и ситостана.

Сочленение циклов A/B, B/C и C/D – *транс*, D/E – *цис*. Метильный заместитель при C-17 занимает экваториальное расположение. Приведенный выше диастереомер является наиболее термодинамически устойчивым. Углеводород, имеющий *транс*-сочленение циклов, обладает большей (~на 1500 кал/моль) энтальпией (см. разницу в энтальпиях *транс*- и нестероидной формы *цис*-ангулярного гидриндана). Стероидная форма *цис*-ангулярного гидриндана для сочленения циклов D/E в этом соединении весьма неустойчива из-за 1,3-взаимодействия связи 18–19 и метального заместителя при C-14. Рассмотренный выше углеводород состава C₂₇ является единственным (но весьма важным) представителем этого типа в нефтях [Seifert W., 1978]. Объясняется это тем,

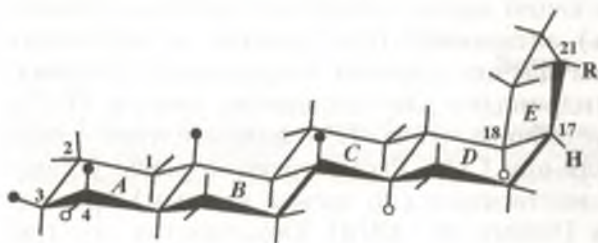
что переход метального заместителя от C-18 к C-17 возможен, видимо, только в том случае, если отсутствует заместитель при C-21.

Второй углеводород этой серии – 18-норметиладиптан – принадлежит к гопанам, потерявшим метальный заместитель при C-18 [Петров Ал.А. и др., 1976; Seifert W. et al., 1978]. Наиболее термодинамически устойчивый диастереомер этого углеводорода (II) изображен выше.

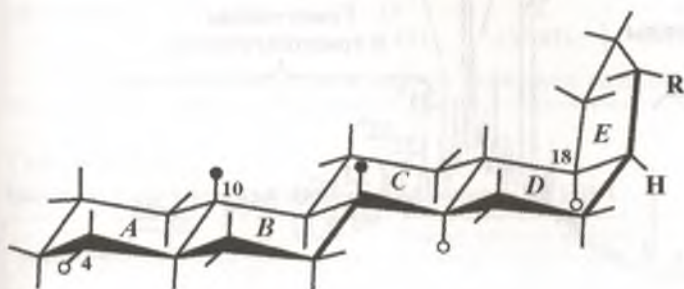
Потеря метильной группы в месте сочленения циклов D/E значительно изменяет картину стереохимической устойчивости диастереомеров. Большей устойчивостью (подобно циклопентанодекалинам) будет обладать здесь изображенный выше диастереомер, имеющий *транс*-сочленение циклов D/E. Менее устойчив (~на 1200 кал/моль) диастереомер, имеющий *цис*-сочленение циклов D/E и аксиально ориентированную связь 17–21. *цис*-Изомер с аксиальной ориентацией связи 18–19 неустойчив из-за 1,3-взаимодействия связи 18–19 и метильного заместителя при C-14. Взаимодействие это не играет особой роли в обычных гопанах, так как атом C-18 в них не способен к эпимеризации, а следовательно, взаимодействие это будет постоянным для всех диастереомеров данной структуры. Иное дело в тех случаях, когда атом C-18 становится третичным, т.е. способным к эпимеризации. Условие это значительно облегчает образование новых диастереомеров, обладающих большей термодинамической устойчивостью. Невозможность эпимеризации хиральных центров, образованных четвертичными атомами углерода (в гопанах это C-10, C-8, C-14, C-18, в стеранах – C-10, C-13), заметно сужает стереохимические возможности конфигурационной изомеризации. Вместе с тем это свойство чрезвычайно важно для сохранения оптической активности нефтяных углеводородов. Интересно также, что конфигурационный (равновесный) изомеризат α -холестана, образовавшийся после 50-часового контактирования в среде водорода (50 атм) с платинированным углем, почти сохранил величину оптического вращения, свойственную исходному (природному) α -холестану!

Следующие углеводороды принадлежат уже к ряду обычных 17 α H-гопанов, но имеющих некоторые структурные изменения в цикле A.

В первую группу входят 3-метилгопаны, присутствующие в виде гомологической серии C₂₇–C₃₅ подобно самому гопану [Seifert W. & Moldowan J., 1978]. Термодинамически более устойчивыми будут углеводороды ряда 17 α H, 21 β H, имеющие экваториальную ориентацию метильного заместителя при C-3. Углеводород с аксиальной ориентацией этого метила менее устойчив (на ~900 кал/моль). Пространственное изображение наиболее устойчивых эпимеров этой серии приведено ниже.

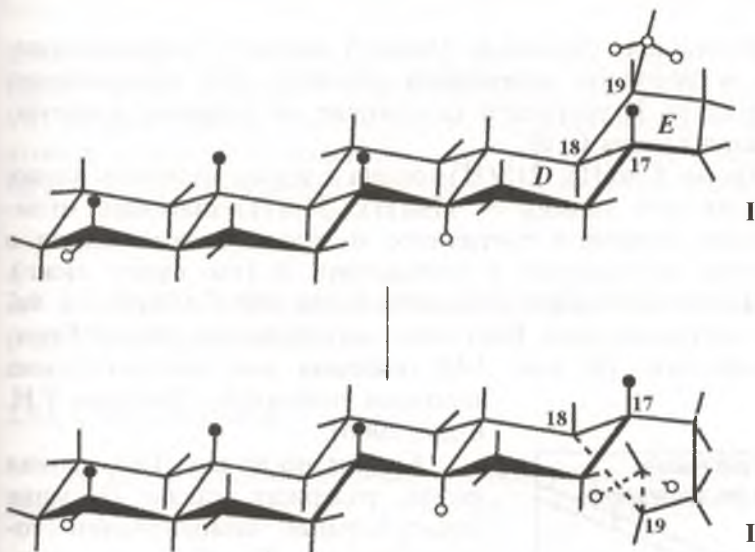


Вторая группа углеводов характеризуется отсутствием одного из метильных радикалов при С-4. В этом случае значительно более устойчивыми будут также изомеры, имеющие экваториальную ориентацию оставшегося при С-4 метильного заместителя (аксиально ориентированный заместитель имеет неблагоприятное 1,3-диаксиальное взаимодействие с метильным заместителем при С-10). Строение устойчивых эпимеров этой серии изображено ниже.



Все устойчивые эпимеры структурно измененных гопанов имеют *транс*-сочленение циклов A/B, B/C и C/D и *цис*-сочленение циклов D/E.

Углеводородом, имеющим в основе ядро циклопентанопергидрохризена, т.е. пентациклическим тритерпаном с пятичленным циклом E, является также лупан. Лупан, пространственное строение которого изображено ниже, существует (в отличие от гопана) только в виде углеводорода состава C₃₀, т.е. является истинным тритерпаном.



В природной молекуле I, имеющей *транс*-сочленение всех циклов, термодинамически неустойчивой является (как и в гопанах) правая часть молекулы. Эпимеризация хирального центра С-18 (подобно эпимеризации центра С-17 в гопанах) приводит к более устойчивому *цис*-сочленению циклов D/E. (Энергетический выигрыш порядка 1200 кал/моль.)

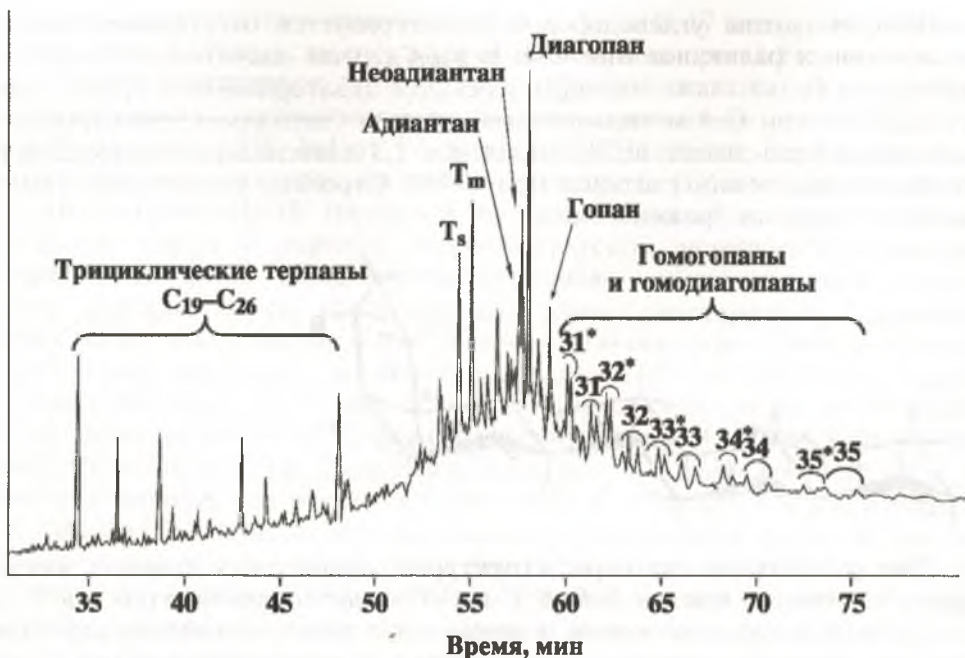
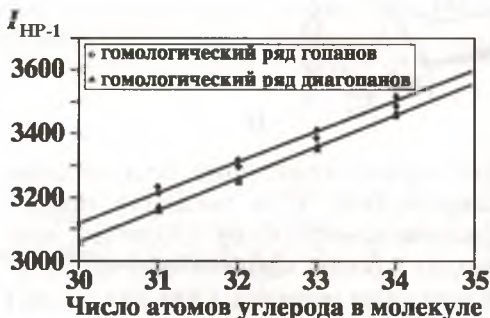


Рис. 1.42. Масс-хроматограмма тритерпанов нефти месторождения Восточно-Сарутаюское, скв. 21, отобранной из девонских отложений (цифры над дуплетными пиками 31–35 и 31*–35* указывают на число атомов «С» в гомогопанах и гомодиагопанах, соответственно)

Ориентация изопропильного радикала (*транс*) является термодинамически устойчивой в исходном природном объекте. Для превращения структуры I в структуру II требуется (в отличие от гопанов) дополнительная эпимеризация центра С-19.

Диагопаны. Кроме $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -гопана следует отметить также найденный в нефтях его эпимер – $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -диагопан, отличающийся от первого наличием третичного метильного заместителя в положении 15 вместо углеродного в положении 14 (см. схему ниже). Аномально большая концентрация диагопана была нами найдена, в частности, в нефти месторождения Восточно-Сарутаюское (девон) Тимано-Печорской провинции. На рис. 1.42 показана масс-хроматограмма терпанов этой нефти [Гордадзе Г.Н. и др., 2005].



Как видно из рис. 1.42, данная нефть содержит также большие относительные концентрации гомодиагопанов C_{31} – C_{35} , гомологический ряд которых (рис. 1.43)

Рис. 1.43. Зависимость индексов удерживания гопанов и диагопанов от числа атомов углерода в тритерпане

Таблица 1.43

Распределение гопанов и диагопанов состава C_{30} – C_{35}

Углеводороды	Относительная концентрация, %					
	C_{30}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
Гопаны	38	22 (59:41)	18 (56:44)	12 (57:43)	7 (58:42)	4 (56:44)
Диагопаны	52	19 (55:45)	14 (57:43)	8 (57:43)	4 (60:40)	3 (55:45)

Примечание. Цифры в скобках указывают соотношение 22S и 22R эпимеров.

Таблица 1.44

Индексы удерживания гопанов и диагопанов на НР-1

Эпимер	Число атомов углерода в молекуле					
	30	31	32	33	34	35
Гопаны						
22S	3115*	3215	3296	3388	3486	3582
22R		3226	3312	3411	3514	3618
Диагопаны						
22S	3055*	3161	3250	3352	3455	3545
22R		3171	3259	3362	3466	3561

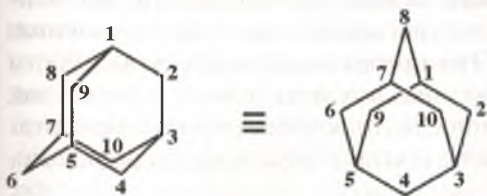
*У гопана C_{30} и диагопана C_{30} отсутствуют 22S и 22R эпимеры.

элюируется, как и гомогопаны в виде двух пиков R- и S-эпимеров, которые также находятся в равновесии (табл. 1.43). Интересно отметить, что относительная концентрация гомодиагопанов с увеличением числа атомов углерода в молекуле падает также, как и для гомогопанов. В табл. 1.44 приведены индексы удерживания гомогопанов.

2.9. УГЛЕВОДОРОДЫ АЛМАЗОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ (АДАМАНТАНОИДЫ)

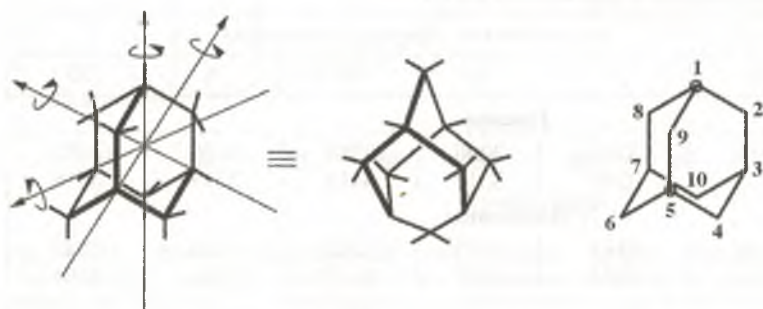
2.9.1. АДАМАНТАНЫ

К числу алмазоподобных углеводородов относится мостиковый углеводород адамантан, или трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан.



Адамантан, открытый впервые в нефтях С. Ландой в начале 30-х годов прошлого века, стал в последние два десятилетия важным практически ценным цикланом. На основе этого углеводорода выросло новое научное направление – химия полиэдранов.

Адамантан [трицикло(3,3,1,^{3,7})декан] представляет собой высоко-симметричную ($\sigma = 12$) структуру, совершенно свободную от внутренних напряжений. Название свое углеводород получил благодаря тому, что его структура схожа с кристаллической решеткой алмаза. Все три циклогексановых кольца имеют конформацию кресла. Пространственное изображение адамантана и порядок нумерации углеродных атомов в этой молекуле приведены ниже. Молекула имеет три плоскости симметрии и четыре оси симметрии 3-го порядка, проходящие через атомы углерода 1, 3, 5 и 7 (находящиеся в голове моста).



Адамантан является типичным полиэдраном – каркасным углеводородом. К тому же он – представитель сравнительно редкого типа трицикланов, имеющих исключительно мостиковый тип строения. Наблюдается плотная упаковка атомов углерода, позволяющая использовать на построение трех шестичленных циклов только 10 атомов углерода!

Образование структуры адамантана легко представить, если в молекулу бицикло[3.3.1]нонана вместо аксиальных атомов водорода у С-3 и С-7, имеющих сильное трансаннулярное взаимодействие, ввести метиленовую группу, полностью снимающую это взаимодействие. Характерной особенностью адамантана является то, что каждый атом углерода входит одновременно в состав двух циклогексановых колец. Из 16 водородных атомов адамантана четыре находятся в голове моста (связаны с атомами углерода 1, 3, 5 и 7). Все атомы водорода, находящиеся в голове моста, имеют исключительно экваториальную ориентацию по отношению к обоим кольцам, в состав которых они входят. Остальные 12 атомов водорода связаны со вторичными углеродными атомами. Ориентация каждого из этих атомов водорода аксиальная и экваториальная одновременно, т.е. по отношению к одному из колец она аксиальна, а по отношению ко второму кольцу – экваториальна. Эти стереохимические особенности ориентации атомов водорода в адамантане исключительно важны, так как именно они и определяют особенности пространственной ориентации и термодинамическую устойчивость соответствующих стереоизомеров в алкилзамещенных адамантанах.

Моноалкилзамещенные адамантаны ввиду высокой симметрии самой трициклической системы пространственных изомеров не имеют. Дизамещенные адамантаны уже в ряде случаев имеют диастереомеры. Простейшими углеводородами, на примере которых было доказано наличие стереоизомеров, являются 1,4- и 2,4-диметиладамантаны [Vanek J. et al., 1970; Allinger N. et al., 1971; Багрий Е.П. и др., 1969; Vais J. et al., 1969]. Для пространственных изомеров адамантанов нет еще общепринятой номенклатуры. В принципе здесь возможны два типа обозначения стереоизомеров.

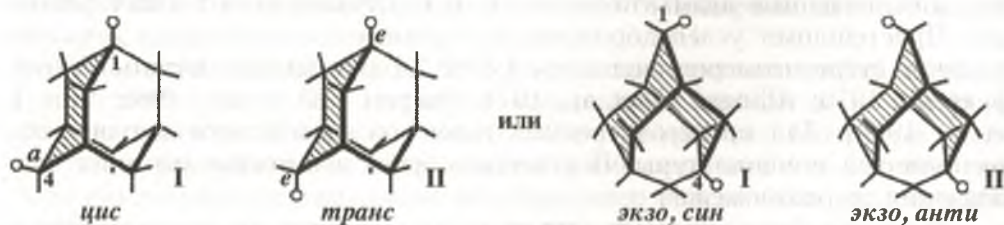
В случае более простых структур, где заместители расположены в одном кольце, можно применять обычную *цис*, *транс*-номенклатуру или указывать ориентацию заместителей *a* или *e* (по отношению, конечно, к определенному шестичленному циклу). Следует, однако, иметь в виду, что благодаря жесткости молекулы адамантана и невозможности конверсии шестичленных циклов такие конформационные понятия, как *a* или *e*, являются в данном случае уже понятиями конфигурационными. В более сложных случаях, когда заместители расположены в разных кольцах, можно выделить в рассматриваемой молекуле бициклическую систему типа бицикло[3.3.1]нонана, связанную со всеми заместителями, и использовать для обозначения пространственной ориентации заместителей термины *экзо*, *эндо*, *анти* и *син*, т.е. термины, характерные для определения пространственной ориентации заместителей в бицикло[3.3.1]нонанае.

Относительная термодинамическая устойчивость стереоизомерных углеводородов определяется главным образом наличием (или отсутствием) пространственных взаимодействий между заместителями, а также наличием *dl*- или *мезо*-форм. В то же время благодаря тому, что каждый заместитель входит в состав двух колец, в данной трициклической системе [так же как и в бицикло[2.2.2]октане], все взаимодействия метильных (алкильных) групп со скелетом молекулы энергетически равноценны (уже указывалось, что заместители, находящиеся не в голове моста, экваториальны по отношению к одному из колец и аксиальны к другому).

Специальных исследований по конфигурационной изомеризации стереоизомерных алкиладамантанов не проводилось. Имеются лишь сведения о равновесном составе всех изомерных адамантанов состава C_{12} [Багрий Е.П. и др., 1969]. Поэтому в дальнейшем мы будем приводить лишь расчетные данные о предполагаемом равновесном составе диастереомеров тех или иных структур. Впрочем, учитывая конформационную простоту углеводородов ряда адамантана и неискаженность в этой молекуле валентных углов, можно предположить, что точность расчетов в данном случае будет удовлетворительной.

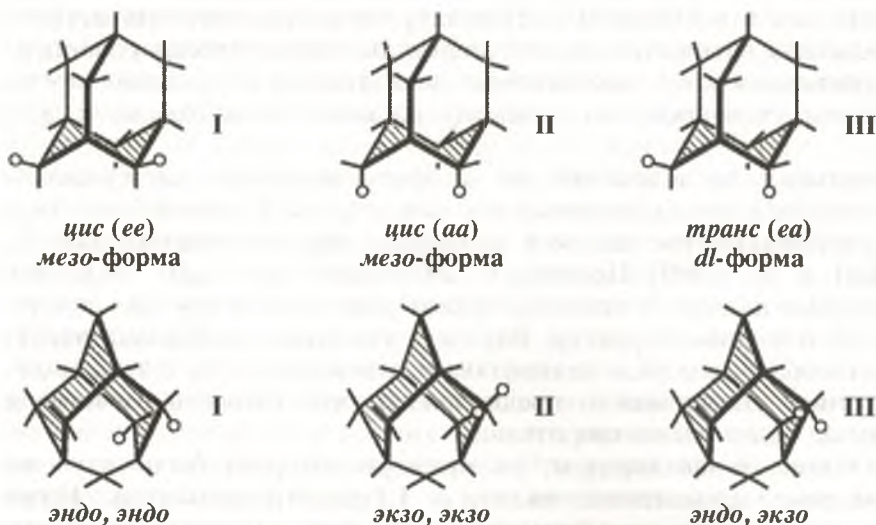
Простейшим углеводородом, на примере которого были изучены диастереомерные адамантаны, является 1,4-диметиладамантан. Ниже приведено изображение двух его диастереомеров, имеющих экваториально-аксиальное и диэкваториальное расположение заместителей. Циклогексановое кольцо (первый вариант номенклатуры), а также бицик-

ло[3.3.1]нонановый фрагмент (второй вариант), по отношению к которым рассматривается ориентация заместителей, заштрихованы.



Стереизомеры 1,4-диметиладамантана формально напоминают стереоизомеры 1,4-диметилциклогексана. Однако в отличие от 1,4-диметилциклогексана устойчивость пространственных изомеров в адамантанах должна быть одинаковой, так как каждый заместитель (в положении 4) ориентирован аксиально в отношении одного из колец и экваториально в отношении другого (напомним, что ориентация заместителя в голове моста – положение I – всегда диэкваториальна). Следовательно, в этом случае $\Delta H = 0$. Поскольку оба эпимера являются мезо-формами и лишены осей симметрии, то и $\Delta S = 0$. Отсюда в равновесной смеси должно находиться (независимо от температуры) 50 % одного и 50 % другого изомера. Подтверждение этому было получено в работе [Багрий Е.П. и др., 1969]. В работе [Vais J. et al., 1969] на основании различной комплексообразующей способности с тиомочевинной более легкокипящему эпимеру была приписана *цис*- (или *экзо, син*) конфигурация.

Заметим, что для существования пространственной изомерии в адамантанах необходимо (но еще не достаточно), чтобы хотя бы один заместитель находился не в голове моста. Три пространственных изомера 2,4-диметиладамантана изображены ниже.



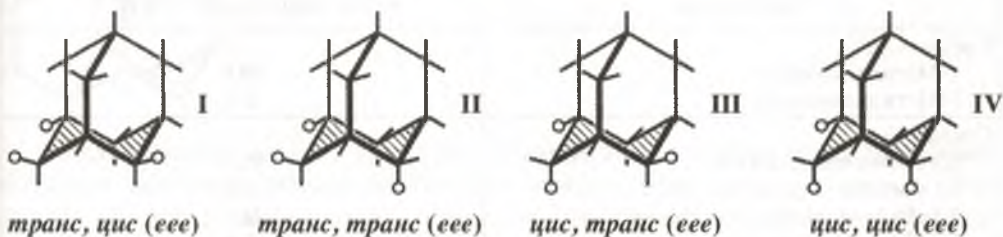
Энтальпии эпимеров I и III должны быть приблизительно равными, в то время как энтальпия эпимера II, имеющего 1,3-диаксиальное взаи-

модействие, должна быть выше на 3600 кал/моль. Учитывая, что изомер III является *dl*-парой (в то время как остальные изомеры – *мезо*-формы), легко рассчитать, что при 600 К в равновесии будет находиться 37 % изомера I, 2 % – II и 61 % – III.

Интересно отметить, что *цис*-2,4-диметиладамантаны имеют некоторую аналогию с *цис*-1,3-диметилциклогексаном, который существует в виде двух конформаций (*ee* и *aa*). Однако в случае диметиладамантанов из-за невозможности конверсии колец конформационные изомеры становятся уже изомерами конфигурационными. Известную аналогию рассматриваемые диметиладамантаны имеют также со стереоизомерными 2,4-диметилбицикло[3.3.1]нонанами. Другие диметилзамещенные адамантаны (например, 1,2- и 2,6-) пространственных изомеров не имеют.

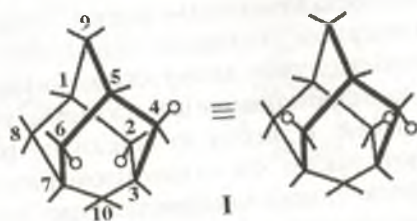
Несколько более сложная стереохимическая картина наблюдается в случае тризамещенных структур. Подсчитывая число возможных стереоизомеров для различных структур, здесь необходимо быть весьма осторожным, так как из-за высокой симметрии самого адамантана очень часто наблюдается значительное их вырождение. Так, ряд изомеров, имеющих по четыре хиральных центра в молекуле, имеет на самом деле лишь по четыре диастереомера (вместо восьми). 1,2,3- и 1,3,6-триметиладамантаны стереоизомеров не имеют; 1,2,5-, 1,3,4- и 1,2,6-триметиладамантаны имеют по два одинаково устойчивых диастереомера (напоминающих стереоизомерные 1,4-диметиладамантаны); 2,3,4-триметиладамантан имеет три стереоизомера, свойства которых аналогичны свойствам стереоизомерных 2,4-диметиладамантанов. Более сложна стереохимия 1,2,4- и 2,4,6-триметиладамантанов. Обе структуры имеют по четыре диастереомера.

В 1,2,4-триметиладамантане три пространственных изомера имеют одинаковую энтальпию, а четвертый (*цис, цис*) неустойчив из-за 1,3-диаксиального взаимодействия (все структуры здесь являются *dl*-парами). Следовательно, в равновесии будут присутствовать в основном три первых изомера в приблизительно равных концентрациях.

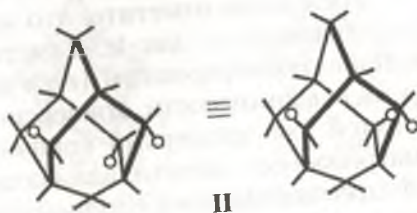


Из четырех стереоизомеров 2,4,6-триметиладамантана в равновесии будут присутствовать главным образом два эписмера равной устойчивости (I и II), эписмеры III и IV неустойчивы из-за 1,3-диаксиальных взаимодействий. Ниже приведены изображения всех четырех эписмеров 2,4,6-триметиладамантана – структуры, содержащей заместители в разных кольцах, а потому наиболее сложной в стереохимическом отношении. Показано также вырождение числа возможных стереоизомеров из-

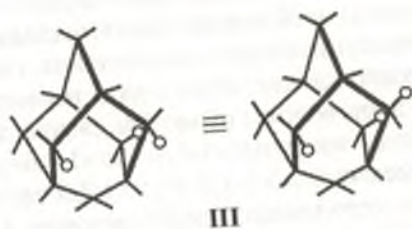
за высокой симметрии самого адамантана. Так, для каждого эпимера справа приводится изображение внешне непохожего, но тождественного пространственного изомера. Заметим, что приставки *экзо*, *эндо* и т.д. относятся лишь к структурам, изображенным слева.



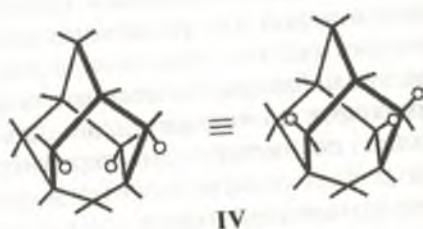
эндо, экзо, эндо



эндо, эндо, экзо



экзо, эндо, эндо
(имеет 1,3-диаксиальное взаимодействие)



эндо, эндо, эндо
(имеет 1,3-диаксиальное взаимодействие)

Как было сказано выше, термодинамически более устойчивы углеводороды, имеющие хотя бы один заместитель в голове моста (табл. I.45). Но в то же время термодинамически наиболее устойчивые

Таблица I.45
Равновесные концентрации адамантанов C_{11} - C_{13}

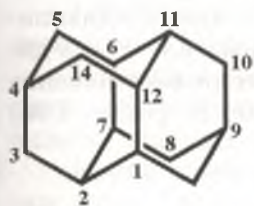
Адамантаны	Концентрация при 300 К, %
Состав C_{11} :	98,0
1-Метиладамантан	2,0
2-Метиладамантан	
Состав C_{12} :	92,5
1,3-Диметиладамантан	3,0
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	3,0
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	1,4
1,2-Диметиладамантан	0,1
1-Этиладамантан	—
2-Этиладамантан	
Состав C_{13} :	92,5
1,3,5-Триметиладамантан	3,0
1,3,6-Триметиладамантан	1,5
1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	1,5
1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	1,5
1-Этил-3-метиладамантан	

углеводороды: 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил-, 1,3,5,7-тетраметиладамантаны, хотя и присутствуют в заметных концентрациях, все же далеки от равновесных концентраций. Термодинамически малоустойчивые структуры обычно образуются в первую очередь при изомеризации протоадамантановых трициклических углеводородов [Петров Ал.А., 1971].

Температура плавления адамантана, равная 269 °С, необычно высока для такого сравнительно низкомолекулярного насыщенного углеводорода, необычно высока также плотность (1,07 г/см³). Она обусловлена высокой симметрией жесткой алмазоподобной молекулы адамантана. Вместе с тем относительно слабое межмолекулярное взаимодействие в ее кристаллической решетке обуславливает легкую возгонку этого углеводорода, частично – уже при комнатной температуре. Вообще, углеводороды ряда адамантана, не содержащие заместителей, – термически весьма устойчивые вещества, имеющие высокие температуры плавления, не характерные для углеводородов с таким же числом атомов углерода. Однако введение алкильных групп резко снижает их температуру плавления, в связи с чем алкиладамантаны, как правило, – жидкости с низкими температурами плавления ($T_{пл}$ 1-метил-адамантана 103 °С, 1-этиладамантана 58 °С) и плотностью (0,90–0,94 г/см³).

2.9.2. ДИАМАНТАНЫ

В конденсированных bicyclic структурах два ядра адамантана могут иметь 1, 2, 3 или 6 общих атомов углерода. Согласно правилам, предложенным Шлейером, эта группа соединений получила название [*n*]диадамантанов, где *n* – число общих атомов углерода. Первым углеводородом этого ряда является [6]диадамантан C₁₄H₂₀ (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадекан, диамантан, конгрессан) [Ланда С., 1967; Hala S., 1969]:



Углеводород имеет структуру адамантана, дополненную четырьмя атомами углерода, образующими два новых шестичленных цикла. Все циклы имеют конформацию кресел, и структура диамантана (подобно адамантану) лишена внутренних напряжений. Следствием высокой симметрии молекулы диамантана является возможность образования (подобно адамантану) кристаллического аддукта с тиомочевинной. Диамантан обладает высокой температурой плавления (236–237 °С) и имеет очень высокую плотность 1,21 г/см³.

Из-за высокой степени симметрии в молекуле возможно существование только трех изомеров метилдиамантана: равноценные положения C₁, C₂, C₆, C₇, C₁₁ и C₁₂ ответственны за образование 1-метилдиамантана;

Таблица I.46

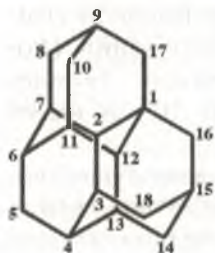
Равновесные концентрации диамантанов C₁₅–C₁₆

Диамтананы	Концентрация при 300 К [Берман С.С. и Петров Ал.А., 1979], %
Состав C ₁₅ :	
4-метилдиамтан	87,0
1-метилдиамтан	10,0
3-метилдиамтан	3,0
Состав C ₁₆ :	
4,9-диметилдиамтан	61,5
1,4-+2,4-диметилдиамтан	32,0
4,8-диметилдиамтан	4,0
3,4-диметилдиамтан	2,5

положения C₄ и C₉ – 4-метилдиамтана; а положения C₃, C₅, C₈, C₁₃, C₁₄ – 3-метилдиамтана. Равновесие между изомерными метилдиамтанами над хлорированным платиноалюминиевым катализатором в присутствии хлористого водорода в качестве сокатализатора изучено в работах [Hala S. et al., 1969; Hamilton R. et al, 1972; Engler E.M. et al., 1972]. Было установлено, что в ряду 1-, 3- и 4-метилдиамтанов самым устойчивым является 4-метилдиамтан, так как метильная группа у него ориентирована экваториально всем циклогексановым кольцам. Наивысшей энергией обладает 3-метилдиамтан, так как в нем (у второго атома углерода) присутствует метильная группа, которая расположена аксиально к одному из колец ядра молекулы. Согласно указанным работам, соотношение названных изомеров колеблется в пределах (0,7–2,4):(1,3–4,7):(93–98) в интервале температур 400–585 К. Результаты изомеризации метилдиамтанов в жидкой фазе (катализатор AlBr₃, 25 °С) показали, что в условиях термодинамического равновесия 4-, 1- и 3-метилдиамтаны находятся в соотношении 87:10:3 [Берман С.С. и Петров Ал.А., 1979]. Термодинамическая устойчивость диметилдиамтанов уменьшается в ряду 4,9-диметил- – 1,4-+2,4-диметил- – 4,8-диметил- – 3,4-диметилдиамтан. При 298 К в равновесии соотношение этих изомеров составляет, соответственно, 61.5:32:40:2.5 (табл. I.46) [Берман С.С. и Петров Ал.А., 1979].

2.9.3. ТРИАМТАНЫ

Структура гептацикло[7,7,1,1^{3,15},0^{1,12},0^{2,7},0^{4,13},0^{6,11}]октадекана или триамтанта представлена ниже:



Так же, как и адамантан и диамантан, триамантан имеет высоко-симметричную структуру, которая лишена внутренних напряжений. Триамантан также имеет высокую температуру плавления (221 °С) и высокую плотность 1,202 г/см³.

Наиболее устойчивым среди монозамещенных триамантанов является 9-метилтриамантан.

2.9.4. АДАМАНТАНОИДЫ В НЕФТЯХ

Хотя адамантаноиды формально не являются биомаркерами (поскольку такие структуры в природной биомассе отсутствуют), попытки использовать их в геохимических исследованиях продолжают до сих пор [Гордадзе Г.Н., 2008].

Объяснение этому следует искать в их уникальной устойчивости в процессах термического и каталитического крекинга, а также в условиях биodeградации.

Особенно важно, что относительное содержание этих углеводородов можно использовать при корреляции в системах нефть–нефть, нефть–рассеянное органическое вещество пород для сильно преобразованных нефтей, где практически отсутствуют циклические углеводороды-биомаркеры или их распределение становится ввиду сильного преобразования ОВ неинформативным [Гордадзе Г.Н., 2008].

Если раньше считалось, что эти УВ находятся в нефтях, генерированных в глинистых толщах, то в настоящее время установлено, что адамантаны присутствуют и в фанерозойских и в древних нефтях морского и континентального генезиса, в зрелых и незрелых нефтях (нефтях ранней генерации, по Ал.А. Петрову), генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами (не обладающими каталитической активностью) [Гордадзе Г.Н., 2002; 2008].

Недавно эти УВ были найдены в ОВ кристаллического фундамента республики Татарстан [Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В., 2004].

Благодаря разработке легкодоступных методов каталитического синтеза адамантана и его гомологов химия адамантана занимает сейчас одно из ведущих мест в химии углеводородов и их производных.

Кроме самого адамантана, в нефтях обнаружены его многочисленные моно-, ди- и триметильные и этильные гомологи состава C₁₁–C₁₅. Качественное и количественное определение в нефтях (фракция 200–250 °С) адамантанов стало значительно надежнее после разработки специального метода – гидрокрекинга, в процессе которого углеводороды неадамантановой структуры претерпевают деструкцию, в то время как адамантан и его гомологи остаются неизмененными [Якубсон З.В. и др., 1973].

Как правило, в нефтях и конденсатах встречаются углеводороды ряда адамантана с наибольшим заместителем – этильным и имеют хотя бы один заместитель в голове моста.

В то же время термодинамически более устойчивые углеводороды – 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил- и 1,3,5,7-тетраметиладамантаны –

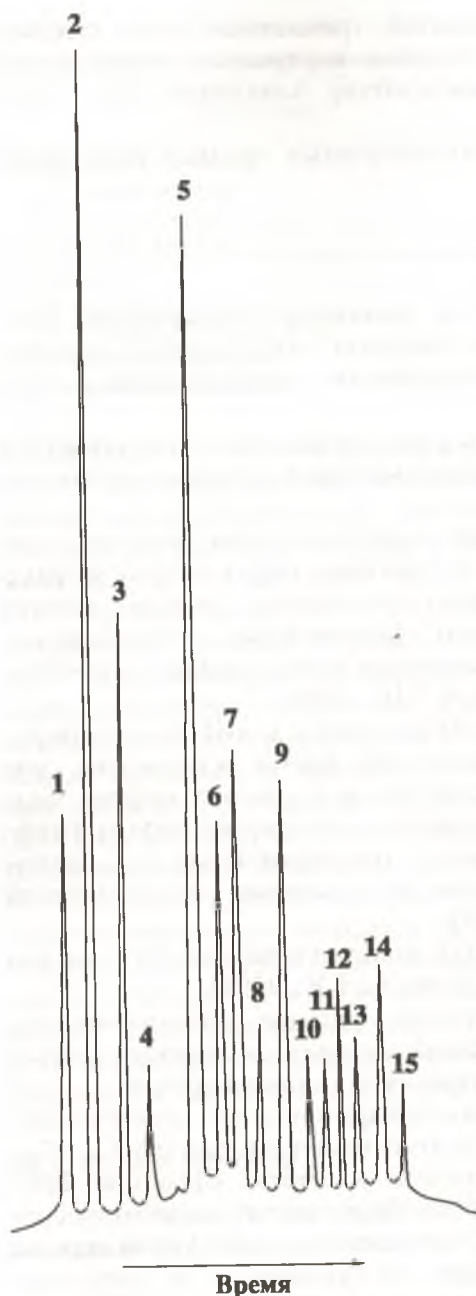


Рис. 1.44. Хроматограмма смеси алкиладамантанов, выделенных из нефти месторождения Норюо.

Капиллярная колонка 80 м, апиэзон

Расшифровка пиков

Углеводород	Номер пика
Адамантан	1
1-Метиладамантан	2
1,3-Диметиладамантан	3
1,3,5-Триметиладамантан	4
2-Метиладамантан	5
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	6
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	7
1,3,6-Триметиладамантан	8
1,2-Диметиладамантан	9
1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	10
1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	11
1-Этиладамантан	12
1-Этил-3-метиладамантан	14
2-Этиладамантан	15

хотя и присутствуют в заметных концентрациях, все же не являются основными компонентами нефтяных смесей, причем относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C_{11} – C_{13} падают с увеличением молекулярной массы (1-МА > 1,3-ДМА > 1,3,5-ТМА) [Гордадзе Г.Н., Арешев О.А., 1997].

Равновесные смеси адамантанов состава C_{11} – C_{14} содержат свыше 90 % метилзамещенных изомеров с метильными радикалами, находящимися в голове моста, т.е. соответственно: 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил- и 1,3,5,7-тетраметиладамантанов.

Весьма необычен порядок элюирования алкиладамантанов (т.е. порядок их температур кипения). На рис. 1.44 приведена хроматограмма смеси адамантановых углеводородов, выделенных (после гидрокрекинга) из нефти месторождения Норюо. Все метилзамещенные (в голове моста) адамантаны имеют значительно более низкие температуры кипения, чем углеводороды, где хотя бы один из заместителей не расположен в голове моста (2-метил-, 1,2- и 1,4-диметиладамантаны и пр.). Разница в тем-

пературах кипения таких адамантанов настолько велика, что 2-метиладамантан (C_{11}) элюируется позднее 1,3,5,7-тетраметиладамантана (C_{14}).

Особый интерес вызывает наличие в нефтях больших концентраций этил-, а также метилзамещенных адамантанов, где один из заместителей расположен не в голове моста (1,2-диметил-, 1,3,4-триметиладамантаны и пр.).

Эти термодинамически малоустойчивые структуры обычно образуются в первую очередь при изомеризации неадамантановых трициклических углеводородов в углеводороды ряда адамантана. Среди адамантановых углеводородов они являются кинетически более предпочтительными и благодаря своей малой скорости изомеризации накапливаются в продуктах реакции. Очевидно, то же самое происходит и в нефтях.

Действительно, исследования соотношений между адамантановыми углеводородами и прочими трицикланами состава $C_{11}-C_{14}$ показали, что в нефтях неадамантановые трицикланы составляют 80–90 % всей суммы трицикланов. Таким образом, потенциальные возможности образования углеводородов ряда адамантана велики, так как любой трициклический насыщенный углеводород способен превратиться (при наличии, конечно, соответствующих катализаторов) в такие углеводороды.

С этих позиций находящиеся в нефтях адамантановые углеводороды являются лишь частью потенциально возможных ресурсов адамантановых трицикланов. Поскольку, как было отмечено выше, в исходных биоорганических соединениях адамантаны, как правило, отсутствуют, то наличие этих углеводородов в нефтях свидетельствует о протекании каталитических реакций, требующих участия кислотных катализаторов. В природных условиях такими единственно реальными катализаторами являются алюмосиликаты (глины).

Интересно отметить, что в результате термического крекинга и кислотно-каталитических превращений высокомолекулярных насыщенных углеводородов (выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также полярных компонентов (смол и асфальтенов) нефтей различного генетического типа образуются все теоретически возможные адамантаны $C_{10}-C_{14}$ и боковая цепь, аналогично нефтям, не больше этильной [Гируц М.В. и др., 2005; Гируц М.В. и др., 2006; Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., 2007].

Это указывает на наличие как адамантановых фрагментов в составе высокомолекулярных нефтяных соединений, так и высокомолекулярных протоадамантановых углеводородов. Более того, эти УВ были получены и путем высокотемпературного крекинга индивидуальных *n*-алканов (*n*- C_{16} , *n*- C_{19} , *n*- C_{22} , *n*- C_{34} и *n*- C_{36}), абиогенный синтез которых из углевода и водорода в принципе возможен [Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., 2008].

Обычно нефти содержат 15–20 % ароматических углеводородов. В высокосмолистых нефтях их содержание достигает 35 %. В зависимости от распределения ароматических углеводородов по фракциям нефти можно распределить на три группы.

1. Нефти, ароматические углеводороды которых (в основном полициклические) концентрируются в высших фракциях. Это тяжелые смолистые нефти с плотностью более $0,9 \text{ см}^3$.

2. Нефти, ароматические углеводороды которых концентрируются в основном в средних фракциях. Плотность таких нефтей $0,85\text{--}0,90 \text{ г/см}^3$; нефти этих двух классов относятся к нафтовым или нафтоароматическим.

3. Нефти, ароматические углеводороды которых сконцентрированы в легких фракциях (до 300°C). Это парафинистые нефти.

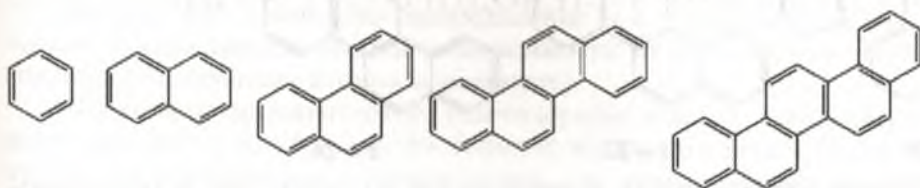
Необходимо отметить, что термин «ароматические углеводороды» не всегда правильно применяется в литературе. Многие исследователи химического состава нефтей обозначают как «ароматическую порцию» нефти все компоненты, имеющие ароматическую и нафтоароматическую (гибридную) структуры. Для точной классификации компонентов нефти, не вызывающей смешение понятий, к ароматической группе следует относить лишь такие углеводороды, которые имеют только ароматические циклы и алифатические радикалы в виде боковых цепей.

Таким образом, говоря о моно-, би-, три- и полиароматических углеводородах нефти, нужно подразумевать соответственно гомологи бензола, нафталина, дифенила, флуорена, фенантрена, хризена и т.д. Все компоненты, содержащиеся в молекуле кроме ароматических еще и нафтоароматические циклы (тетралин, фенилциклопентан и др.), должны относиться к группе нафтоароматических соединений. Это строгое различие особенно важно для правильной оценки состава высококипящих фракций нефти, в которых нафтоароматические структуры преобладают над чисто ароматическими.

Ароматические углеводороды нефтей можно разбить на две основные группы.

К первой принадлежат алкилароматические углеводороды, в состав которых входят только ароматические кольца и алифатические заместители. К наиболее распространенным гомологическим сериям здесь относятся алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантрены, алкил-

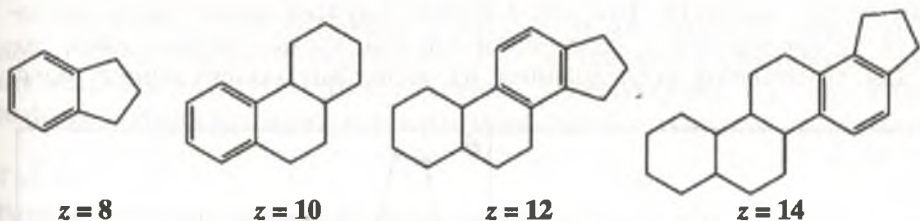
хризены и алкилпицены (в формулах приведены лишь ароматические ядра):



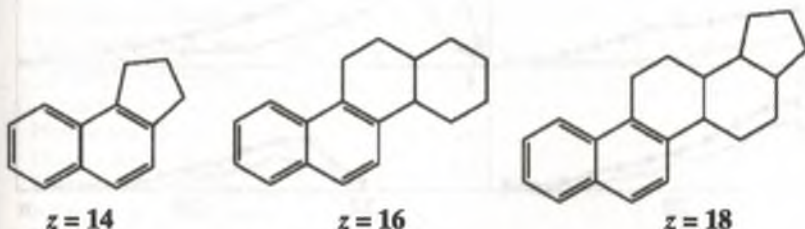
Общая формула этих соединений C_nH_{2n-2z} , причем значение фактора z для них соответственно равно: 6, 12, 18, 24 и 30 (значение фактора z и распределение углеводородов нефти в соответствии с этим фактором часто используются при масс-спектральном исследовании).

Вторую, не менее важную группу ароматических углеводородов, особенно характерную для нефтей, составляют углеводороды смешанного типа строения, т.е. углеводороды, содержащие как ароматические, так и нафтеновые кольца и, конечно, алифатические заместители. Число гомологических серий для этих соединений значительно больше, чем для углеводородов первой группы, так как возможны различные вариации в сочетании ароматических и нафтеновых колец. Обычно выделяют следующие группы, различающиеся числом ароматических колец в молекуле (классификация пригодна и для углеводородов первой группы).

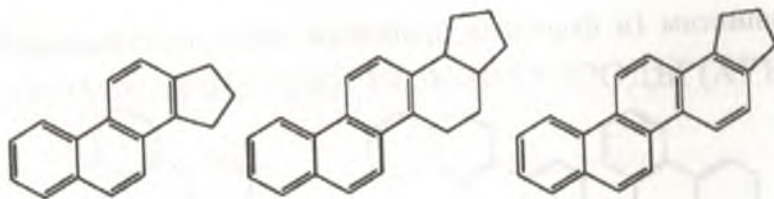
1. Моноароматические углеводороды: инданы (тетралины), ди-, три- и тетранафтенобензолы и другие (заместители здесь также не указаны, а приведено лишь строение циклической части молекулы):



2. Диароматические углеводороды: моно- и динафтенонафталины и другие (приведены наиболее часто встречающиеся в нефтях структуры):



3. Углеводороды с тремя и более ароматическими кольцами: нафтенофенантрены и пр. (приведены наиболее часто встречающиеся в нефтях системы с ангулярной ката-конденсацией ароматических ядер):



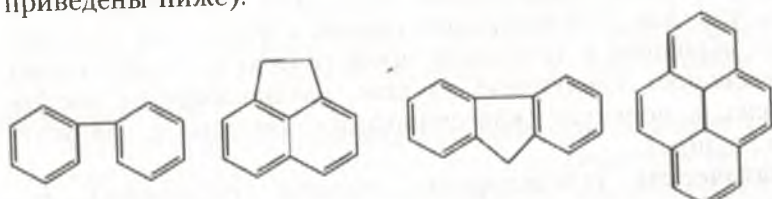
$z = 20$

$z = 22$

$z = 26$

Деление ароматических углеводородов на моно-, ди- и полиароматические связано с особенностями жидкофазного хроматографического разделения этих углеводородов, позволяющего иногда выделить эти три группы углеводородов. Однако при этом обычно углеводороды алкилароматического и смешанного типов строения часто элюируются совместно.

Кроме рассмотренных углеводородов, для химии и геохимии нефти определенное значение имеют такие структуры, как алкилдифенилы, аценафтены, флуорены и пирены (соответствующие ароматические ядра приведены ниже):



$z = 14$

$z = 14$

$z = 16$

$z = 26$

Как видно, значение фактора z в ряде случаев может быть одинаково для углеводородов с различным числом ароматических ядер, поэтому для группового исследования их методами молекулярной масс-

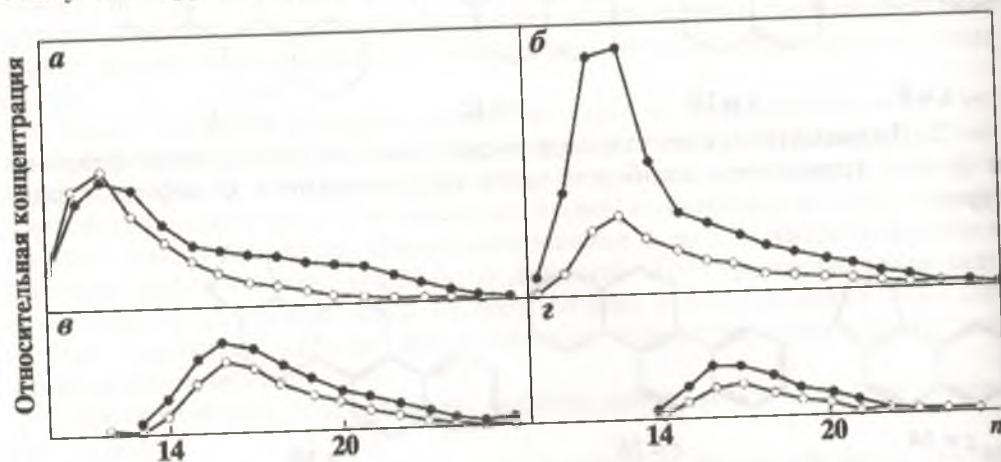


Рис. 1.45. Относительное распределение алкилароматических углеводородов в зависимости от числа углеродных атомов (n) в молекуле. Гомологи: а – индана (тетралина), б – нафталина, в – флуорена (аценафтена), г – фенантрена. Разными кружками отмечены различные нефти

спектрометрии (низкого разрешения) лучше проводить предварительное разделение ароматических углеводородов на группы.

На рис. 1.45 приведено распределение некоторых ди- и триароматических углеводородов нефтей в зависимости от их молекулярной массы (от числа углеродных атомов в молекуле).

Поскольку ароматические углеводороды нефтей генетически чаще всего связаны с цикланами, то порядок их рассмотрения будет тот же, что и для насыщенных углеводородов, т.е. вначале будут рассмотрены моноциклические углеводороды (гомологи бензола), затем бициклические (инданы, тетралины), трициклические (с различными кольцами в молекуле) и т.д.

3.1. МОНОАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА)

Бензол и его ближайшие гомологи состава C_7-C_{10} достаточно хорошо исследованы во многих нефтях. Как и обычно, концентрации замещенных углеводородов значительно превышают концентрацию незамещенного углеводорода, т.е. бензола.

Равновесные данные для алкилбензолов состава C_8-C_9 приведены в табл. 1.47.

При сопоставлении данных таблицы с данными их распределения в нефтях выясняется, что смесь нефтяных алкилбензолов далека от равновесия.

Максимум концентрации в нефтях и конденсатах приходится на ди- и тризамещенные структуры, в то время как в равновесии должны преобладать три- и тетразамещенные углеводороды C_9 , C_{10} . Велика в нефтях и относительная концентрация монозамещенных алкилбензолов.

Таблица 1.47

Равновесные концентрации алкилбензолов состава C_8 и C_9 (%)

Углеводород	300 К	500 К
Состав C_8 :		
Этилбензол	0,5	3,7
1,4-Диметилбензол	23,7	23,2
1,3-Диметилбензол	54,5	52,8
1,2-Диметилбензол	16,3	20,4
Состав C_9 :		
Изопропилбензол	0,01	0,3
Н-пропилбензол	0,01	0,5
1-Метил-4-этилбензол	1,1	5,9
1-Метил-3-этилбензол	1,2	8,3
1-Метил-2-этилбензол	0,2	2,3
1,3,5-Триметилбензол	36,1	22,1
1,2,4-Триметилбензол	56,1	51,1
1,2,3-Триметилбензол	5,3	9,5

Моно- и дизамещенные углеводороды преобладают также и в более высококипящих гомологах.

Некоторые структуры алкилбензолов C_{10} , например 1,2- и 1,4-метилизопропилбензолы, явно являются реликтовыми, а потому и их относительные концентрации достаточно высоки. Высокие концентрации нормальных алкилбензолов связаны с особенностью реакций образования углеводородов нефтей из жирных кислот.

Интересные данные по составу алкилбензолов C_{11} – C_{30} средних и высших фракций нефтей были рассмотрены в работах О.А. Арефьева и др. [Остроухов и др., 1982; 1983].

В нефтях Самотлора были найдены серии *n*-алкилбензолов состава C_{10} – C_{32} , а также изомерные им *орто*-, *мета*- и *пара*-метил-*n*-алкилбензолы (хроматограмма смеси алкилбензолов приведена на рис. 1.46). Интересно, что концентрация *пара*-замещенных метилалкилбензолов всюду значительно меньше концентрации остальных дизамещенных изомеров. Рассматриваемые углеводороды являются, вероятнее всего, продуктами дегидратационной циклизации ненасыщенных жирных кислот.

Концентрат моноароматических углеводородов был получен путем десорбции силикагеля марки АСК.

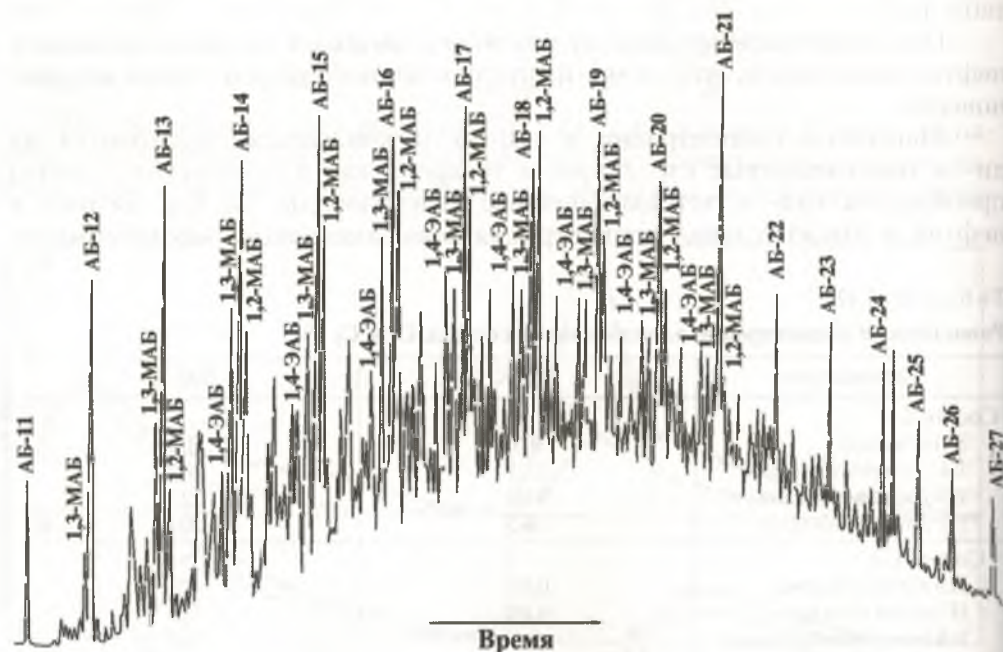


Рис. 1.46. Хроматограмма смеси *n*-алкил-, 1,2-, 1,3-, 1,4-метилалкил- и 1-этил-4-алкилбензолов различной молекулярной массы, выделенных из самотлорской нефти. Капиллярная колонка 50 м, дексиль; линейное программирование температуры $100^\circ\text{C} \rightarrow 2^\circ/\text{мин}$

В целом именно моноароматические углеводороды как обычного, так и смешанного типов строения – соединения, наиболее близкие к насыщенным циклическим углеводородам нефтей, представляют, на наш взгляд, значительный интерес для химии и особенно для геохимии нефти. Среди них нередко можно встретить реликтовые структуры, происхождение которых не вызывает сомнения (например, моноароматические стераны и т.д.). К тому же моноароматические углеводороды – это группа углеводородов, которая достаточно легко и однозначно может быть выделена из общей смеси ароматических соединений жидкофазной адсорбцией на оксиде алюминия.

3.2. БИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Нафталин и его гомологи уже давно были определены в различных нефтях. Обычно содержание самого нафталина очень незначительно, в то время как его моно-, ди- и триметильные гомологи присутствуют в значительно более высоких концентрациях. Температуры кипения моно- и дизамещенных нафталинов приведены в табл. I.48.

Строение этих углеводородов связано, вероятно, со строением продуктов деградации (ароматизации) стероидов.

Максимальная концентрация диметил нафталинов в нефтях чаще всего приходится на долю 1,6- и 1,7-изомеров. Этилнафталины присутствуют в значительно меньших количествах. Среди триметилзамещенных изомеров идентифицированы 1,2,5- (VI), 1,2,6- и 1,2,7-триметилизомеры, а среди тетразамещенных – 1,2,5,6-тетраметилнафталин (VII):

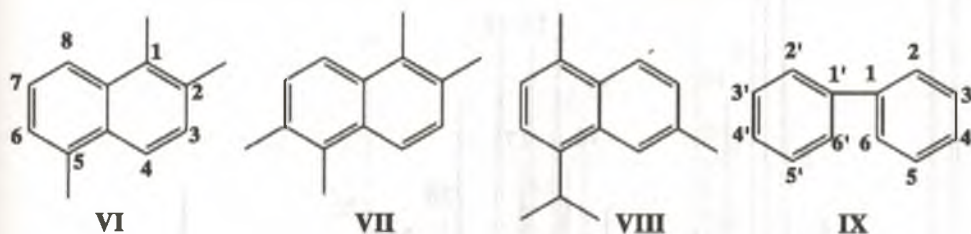


Таблица I.48

Температуры кипения нафталинов C_{10} – C_{12}

Углеводород	$T_{\text{кип}}$	Углеводород	$T_{\text{кип}}$
Нафталин	217,9	1,3-диметилнафталин	263,0
2-метилнафталин	241,1	1,6-диметилнафталин	265,6
1-метилнафталин	244,6	2,3-диметилнафталин	268,0
2-этилнафталин	257,9	1,4-диметилнафталин	268,0
1-этилнафталин	258,7	1,5-диметилнафталин	265,6
2,6-диметилнафталин	262,3	1,2-диметилнафталин	266,0
2,7-диметилнафталин	262,8	1,8-диметилнафталин	270,0
1,7-диметилнафталин	262,9		

Таблица 1.49

Равновесные концентрации метил- и диметилнафталинов (%)

Углеводород	Концентрация, %	Углеводород	Концентрация, %
2-метилнафталин	65,0	1,3-диметилнафталин	19,9
1-метилнафталин	35,0	2,3-диметилнафталин	11,7
2,6-диметилнафталин	13,8	1,4-диметилнафталин	5,1
2,7-диметилнафталин	13,8	1,5-диметилнафталин	7,4
1,7-диметилнафталин	19,9	1,2-диметилнафталин	7,3
1,6-диметилнафталин	14,9		

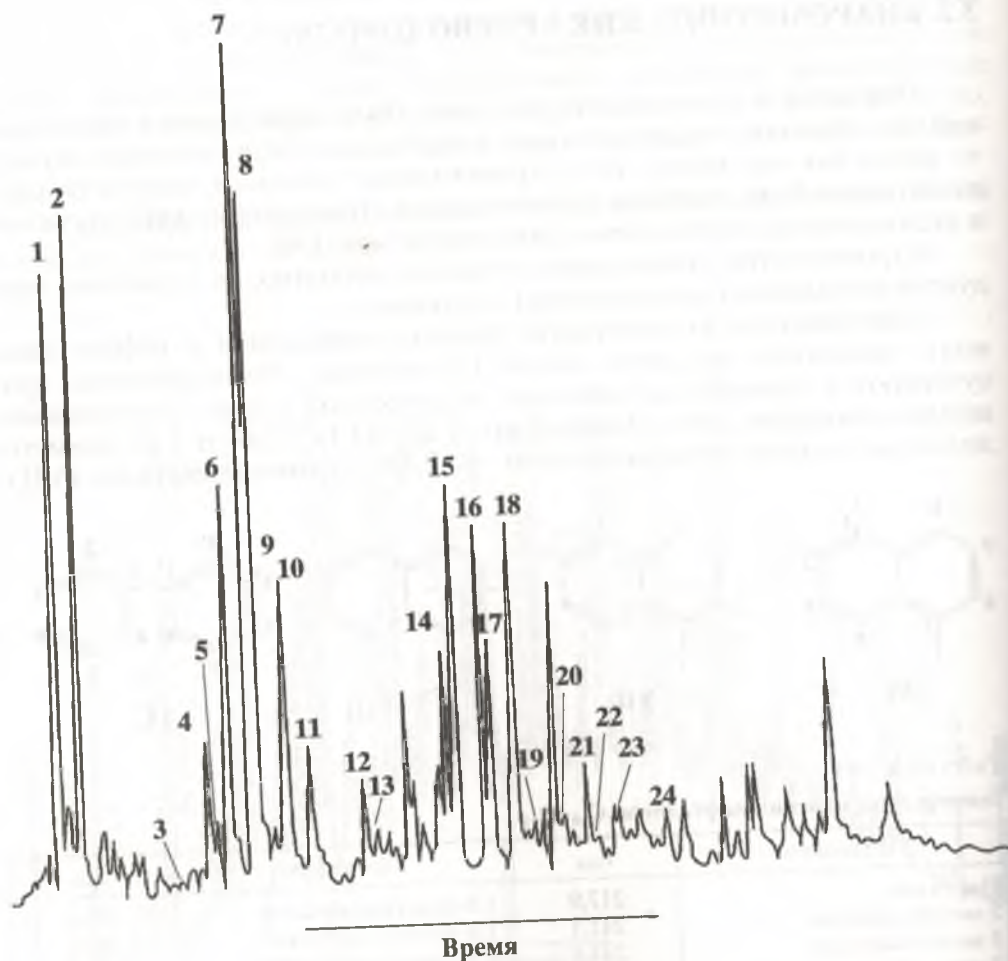


Рис. 1.47. Хроматограмма ароматической фракции I, выделенной из нефти Старогрозненского месторождения, скв. 1146.
 Стеклопаянная капиллярная колонка 50 м × 0,5 мм, неподвижная силиконовая фаза SP-2100, линейное программирование температуры 60→290 °С, 2°/мин, газ-носитель — водород. Расшифровка пиков приведена в табл. 1.50

Интересный углеводород со структурой нафталина – кадален (VIII) – был найден Бендорайтисом в нефти Лома-Новиа [Bendoraitis J., 1974].

Концентрация кадалена (1,6-диметил-4-изопропилнафталина) достигает 0,4 % в расчете на нефть. Своеобразное строение этого углеводорода не оставляет сомнений в его реликтовом характере и в генетической связи этого соединения с бициклическими сесквитерпенами.

К бициклическим углеводородам относятся также дифенил (IX) и его ближайшие гомологи (2-, 3- и 4-метил- и т.д.), обнаруженные в нефти месторождения Понка. Однако концентрация углеводородов ряда дифенила в нефтях значительно меньше, чем концентрация нафталиновых углеводородов [Yew F. & Mair B., 1966].

Равновесные данные для метил- и диметилнафталинов приведены в табл. I.49.

В работе А.Ю. Колесникова и др. изучено относительное распределение алкилзамещенных нафталинов, дифенилов, флуоренов и фенантронов в нефтях Старогрозненского месторождения [Колесников А.Ю. и др., 1991].

Изучение относительного распределения ароматических углеводородов требует их предварительного разделения и концентрирования. Для этих целей использовали жидкостно-адсорбционную хроматографию на силикагеле марки АСК при соотношении образец : адсорбент = 1 : 100. В качестве элюентов применяли петролейный эфир с температурой кипения 40–70 °С и бензол. Разделение обезвоженных нефтей

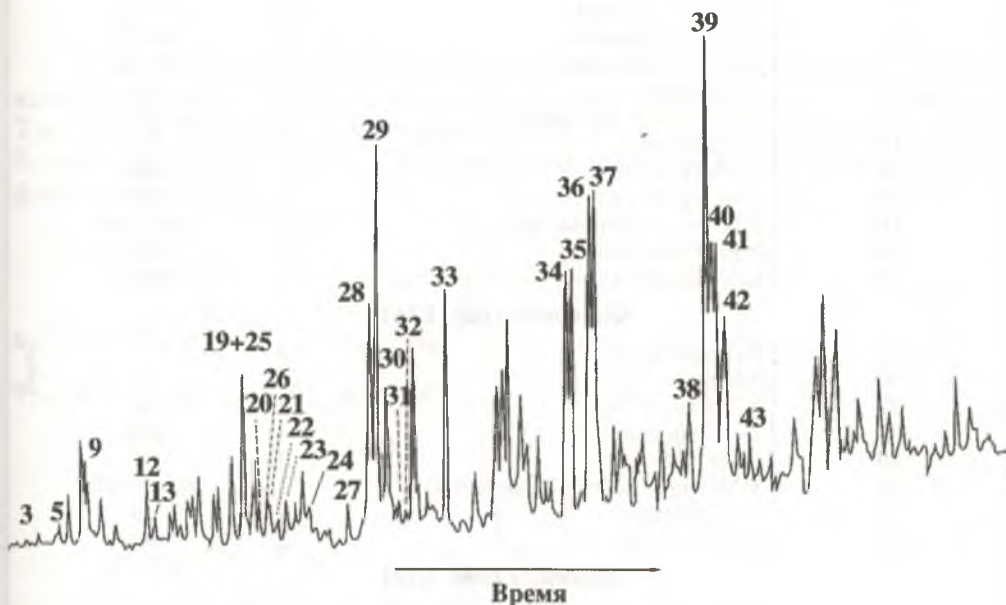


Рис. I.48. Хроматограмма ароматической фракции II, выделенной из нефти Старогрозненского месторождения, скв. 1146.

Условия анализа те же, что и на рис. I.47. Расшифровка пиков приведена в табл. I.50

осуществляли в U-образной стальной колонке объемом 400 см³ последовательно петролейным эфиром (200 мл); 15, 30, 60%-ными растворами бензола в петролейном эфире (200, 200, 60 мл соответственно); бензолом (140 мл) и петролейным эфиром (400 мл). Скорость вытеснения 2,6 мл/мин, отбор фракций проводили через каждые 20 мл.

На рис. I.47, I.48 представлены структурные изомеры углеводородов рядов нафталина, фенантрена и флуорена, определенные с помощью газовой хроматографии.

Рассматриваемые структурные изомеры отличаются положением метильных заместителей в молекуле, причем можно выделить три основных типа замещения. К первому типу относятся структурные изомеры, заместители которых находятся в α -положениях. Углеводороды, замещенные в β -положения, относятся ко второму типу. Структурные изомеры, содержащие метильные заместители одновременно в α - и β -положениях, образуют третий тип замещения.

Таблица I.50

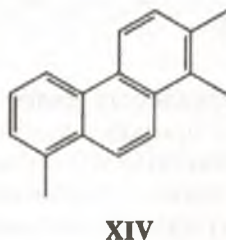
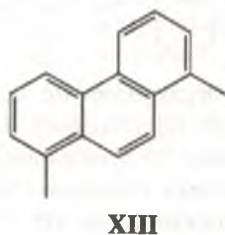
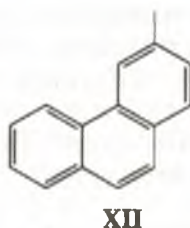
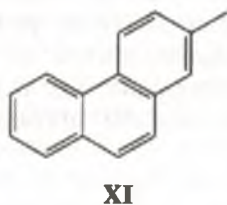
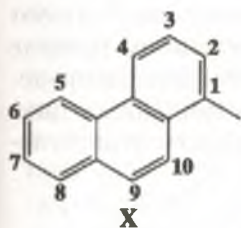
Би- и трициклические ароматические углеводороды в нефтях Старогрозненского месторождения

Номер пика на рис. I.47, I.48	Строение углеводорода	Тип замещения
Нафталины (рис. I.47)		
1	2-Метил-	β
2	1-Метил-	α
4	1-Этил- + 2-этил-	$\alpha+\beta$
6	2,6- + 2,7-диметил-	$\beta\beta+\beta\beta$
7	1,3- + 1,7-диметил-	$\alpha\beta+\alpha\beta$
8	1,6-Диметил-	$\alpha\beta$
10	1,4- + 2,3- + 1,5-диметил-	$\alpha\alpha+\beta\beta+\alpha\beta$
11	1,2-Диметил-	$\alpha\beta$
14	1,3,7-Триметил-	$\alpha\beta\beta$
15	1,3,6-Триметил-	$\alpha\beta\beta$
16	1,3,5- + 1,4,6-триметил-	$\alpha\beta\alpha+\alpha\alpha\beta$
17	2,3,6-Триметил-	$\beta\beta\beta$
18	1,2,5-Триметил-	$\alpha\beta\alpha$
Флуорены (рис. I.48)		
25	Флуорены	—
26	9-Метил-	α
27	9-Этил-	α
28	2- + 3-метил-	$\beta+\beta$
29	1-Метил-	α
30	4-Метил- + 2,9- + 3,9-диметил-	$\alpha\alpha+\alpha\beta+\alpha\beta$
31	1,9-Диметил-	$\alpha\alpha$
32	4,9-Диметил-	$\alpha\alpha$
Дифенилы (рис. I.47)		
3	Дифенил	—
5	2-Метил-	α
9	2,2'-Диметил-	$\alpha\alpha$
12	3-Метил-	β

Номер пика на рис. I.47, I.48	Строение углеводорода	Тип замещения
13	4-Метил-	$\beta(\gamma)$
19	3-Этил-	β
20	3,5-Диметил	$\beta\beta$
21	3,3'-Диметил- + 4-этил-	$\beta\beta+\beta$
22	3,4'-Диметил-	$\beta\beta$
23	4,4'-Диметил-	$\beta\beta$
24	3,4-Диметил-	$\beta\beta$
Фенантрены (рис. I.48)		
33	Фенантрен	—
34	3-Метил-	β
35	2-Метил-	β
36	9-Метил-	α
37	1-Метил-	α
38	2,6- + 2,7-диметил-	$\beta\beta+\beta\beta$
39	1,3- + 3,9- + 2,10- + 3,10-диметил-	$\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\alpha$
40	1,6- + 2,9- + 2,5- + 2,4-диметил-	$\alpha\beta+\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\alpha$
41	1,7-Диметил-	$\alpha\beta$
42	1,9- + 4,9- + 4,10-диметил-	$\alpha\alpha+\alpha\alpha+\alpha\alpha$
43	1,8-Диметил-	$\alpha\alpha$

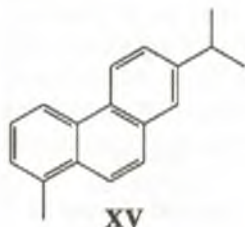
3.3. ТРИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В нефтях присутствуют и трициклические углеводороды с тремя ароматическими циклами, главным образом фенантрен и его гомологи. Так, были найдены 1-метилфенантрен (X); 2-метилфенантрен (XI); 3-метилфенантрен (XII); 1,8-диметилфенантрен (XIII); 1,2,8-триметилфенантрен (XIV):



Характерно, что ни один из найденных метилфенантронов не имел метильных групп в положениях 4 и 5. Это хорошо согласуется с тем, что стероиды (очевидные источники углеводородов ряда фенантрена) также не имеют метильных заместителей у соответствующих атомов углерода. Предшественниками 1,8-диметил- и 1,2,8-триметилфенантронов, очевидно, являлись 4-метилстеролы [Mair B., 1964; Badke M. et al., 1982].

Несомненный интерес представляет также 1-метил-7-изопропилфенантрен (XV, ретен) – углеводород, являющийся продуктом деградации дитерпеноидов:

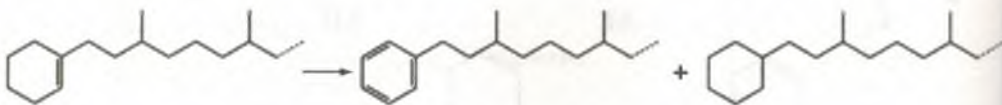


Соотношение α - и β -метилфенантронов, т. е. метилфенантроновый индекс, приобрел в настоящее время самостоятельное значение для определения степени катагенеза органического вещества.

Обычно используется соотношение $\Sigma(2\text{- и } 3\text{-метил-})/\Sigma(1\text{- и } 9\text{-метил-})$ фенантронов. В исходном органическом веществе выше концентрации α -замещенных структур (1- и 9-метилфенантронов). По мере увеличения степени катагенеза растут концентрации более устойчивых β -замещенных метилфенантронов. Аналогичные показатели справедливы и для β - и α -метилнафталинов.

3.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

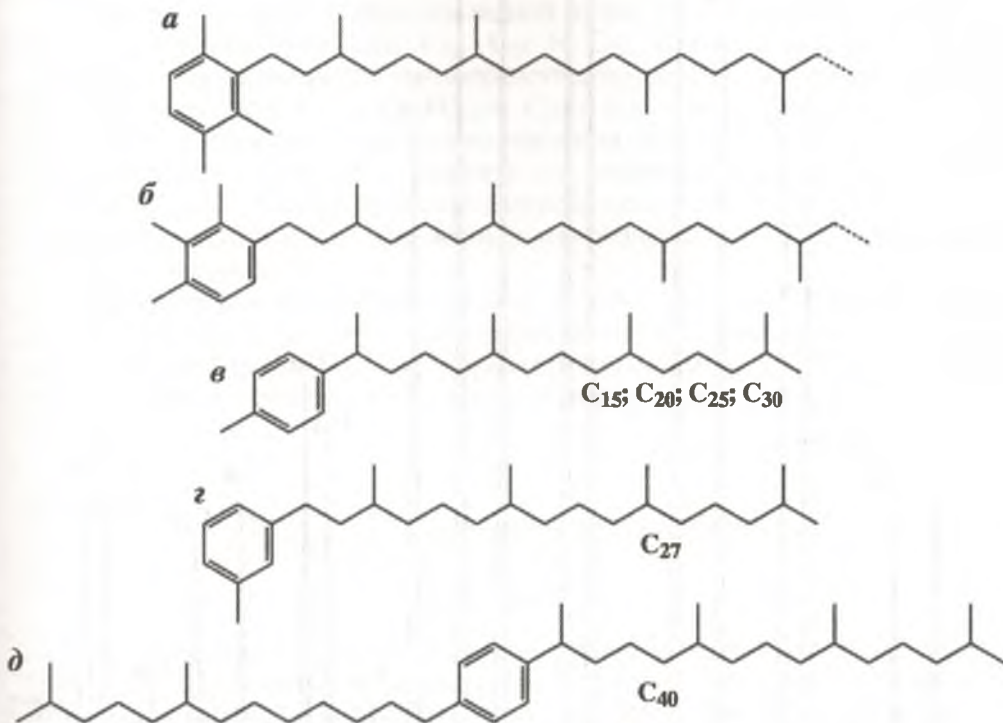
Ароматические изопреноидные соединения чаще всего отсутствуют в природных биоорганических объектах. Поэтому речь в данном разделе пойдет о вторичных продуктах, образовавшихся за счет перераспределения водорода (на глинах) в углеводородах, где в шестичленных циклах находятся кратные связи. Таким образом, ароматичность этих углеводородов является вторичной.



Однако характер рассматриваемых далее углеводородов не оставляет сомнений в изопреноидной природе соединений, из которых они образовались. В целом, ароматические изопреноидные углеводороды, как это будет показано ниже, по своему строению весьма похожи (конечно за некоторыми исключениями) на свои алициклические аналоги.

Рассмотрение высококипящих моноароматических углеводородов (гомологов бензола) начнем с соединений, имеющих длинную изопреноидную цепь.

На схеме ниже приведены формулы углеводородов (представленных главным образом гомологическими сериями (а, б) состава C_{10} – C_{30}), содержащих бензольное кольцо и алифатическую изопреноидную цепь:



Строение углеводородов (а), а также отсутствие в этой серии гомологов C_{12} , C_{17} , C_{23} , C_{28} не оставляет сомнений в том, что мы имеем здесь дело с ароматическими производными каротана. В меньших концентрациях содержатся близкие по строению углеводороды серии (б). Кроме ароматических производных каротана в нефти были найдены метилалкилзамещенные бензолы C_{15} – C_{30} , имеющие регулярную изопреноидную цепь (в). В отличие от ароматических каротиноидов здесь явно преобладают углеводороды состава C_{15} , C_{20} , C_{25} и C_{30} , т.е. углеводороды эти являются сесквитерпанами, дитерпанами, сестертерпанами и тритерпанами. В некоторых нефтях в очень высоких концентрациях присутствует углеводород состава C_{27} , имеющий регулярную изопреноидную цепь (г). Описан интересный ароматический «димер» фитадиена (д) [Simoneit B. & Burlingame A., 1973].

На рис. 1.49 приведена хроматограмма смеси моноароматических углеводородов – тетразамещенных гомологов бензола (выделенных из нефти месторождения Шакалык-Астана). Углеводороды имеют длинную

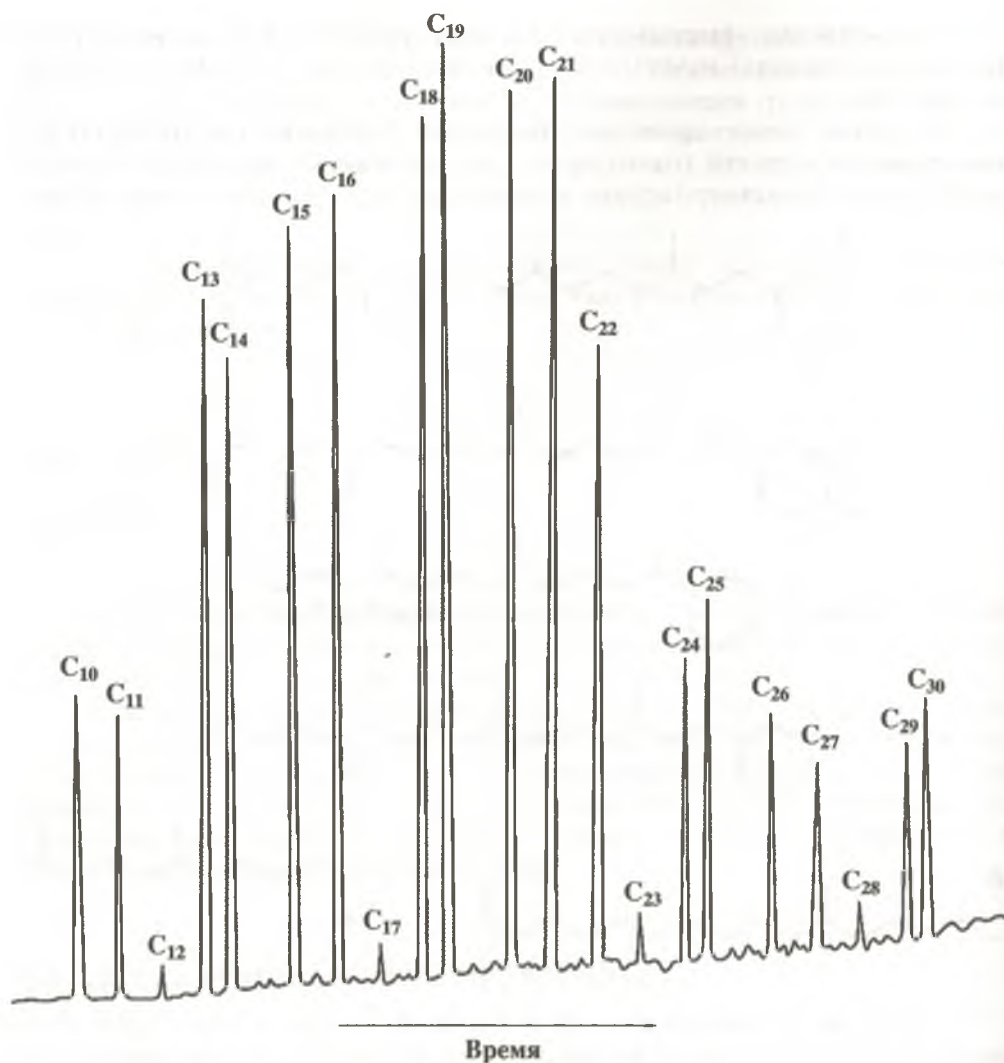
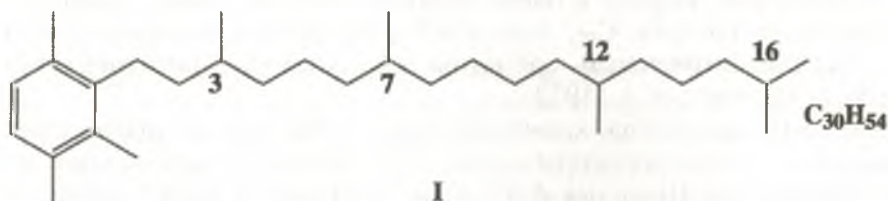


Рис. 1.49. Хроматограмма смеси 1,3,4-триметил-2-алкилбензолов, выделенных из нефти месторождения Шакалык-Астана. Указано общее число атомов углерода в молекуле

нерегулярную изопреноидную цепь. Строение наиболее высокомолекулярного углеводорода (доказано хромато-масс-спектрометрией и встречным синтезом эталонов) может быть представлено формулой I,

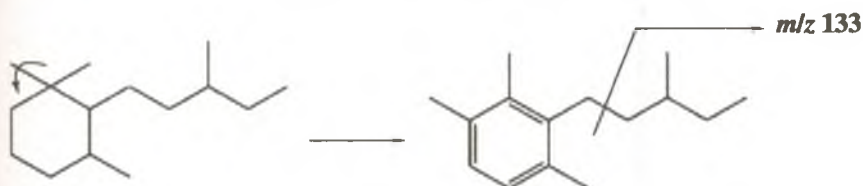


т.е. этот углеводород является 1,3,4-триметил-2-(3',7',12',16'-тетраметил-гептадецил)бензолом.

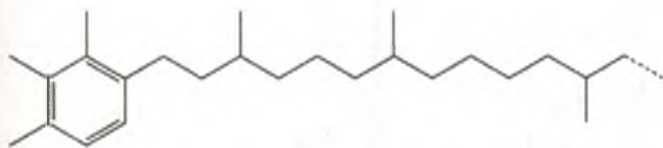
Как видно из приведенной хроматограммы на рис. 1.49, в нефтях присутствует гомологический ряд рассматриваемых углеводородов, начиная с углеводорода состава C_{10} и заканчивая углеводородом состава C_{30} .

Наличие длинной изопреноидной цепи подтверждается также тем, что отсутствуют гомологи C_{12} , C_{17} и C_{23} . Кроме того, пары углеводородов, элюирующихся непосредственно после «провала концентрации», такие, как C_{13} и C_{14} , C_{18} и C_{19} и т.д., имеют более близкие, чем остальные гомологи, температуры кипения. Объясняется это тем, что в углеводородах C_{14} , C_{19} , C_{25} появляются новые метильные заместители в основной цепи. Характер распределения гомологов в этой серии не оставляет сомнений в том, что исходными веществами здесь были каротиноидные соединения.

Рассматриваемые ароматические углеводороды генетически близки к серии 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанов. Единственным отличием является миграция одной из гемеинальных метильных групп, что и приводит к образованию ароматических углеводородов по следующей схеме:

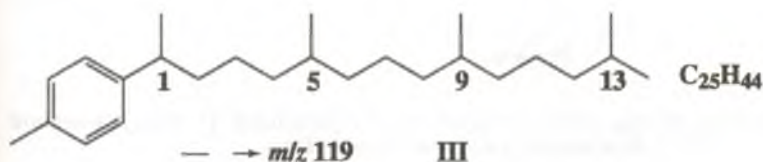


В значительно меньших концентрациях в той же нефти месторождения Шакалык-Астана содержится другой генетически также близкий к каротиноидам гомологический ряд гомологов бензола с изопреноидной цепью. Эти углеводороды (также состава C_{10} – C_{30}) имеют строение II,



т.е. являются 1,2,3-триметил-4-алкилбензолами.

Серия гомологов других ароматических углеводородов с уже регулярной изопреноидной цепью состава C_{14} – C_{30} была найдена в нефти месторождения Кюров-Даг (третичные отложения, Азербайджан). Структура одного из этих углеводородов III приведено ниже:



В отличие от предыдущих серий (триметилалкилбензолов) в этой гомологической серии (монометилалкилбензолов) явно преобладают углеводороды состава C_{15} – C_{20} – C_{25} – C_{30} , что указывает на иной источник их образования. (В данном случае исходными соединениями, скорее всего, являлись изопреноидные кислоты, такие, как фарнезановая, фитановая и др.) Масс-фрагментограмма этих углеводородов приведена на рис. I.50.

Иногда в нефтях в относительно высоких концентрациях встречаются и отдельные ароматические углеводороды. В качестве примера

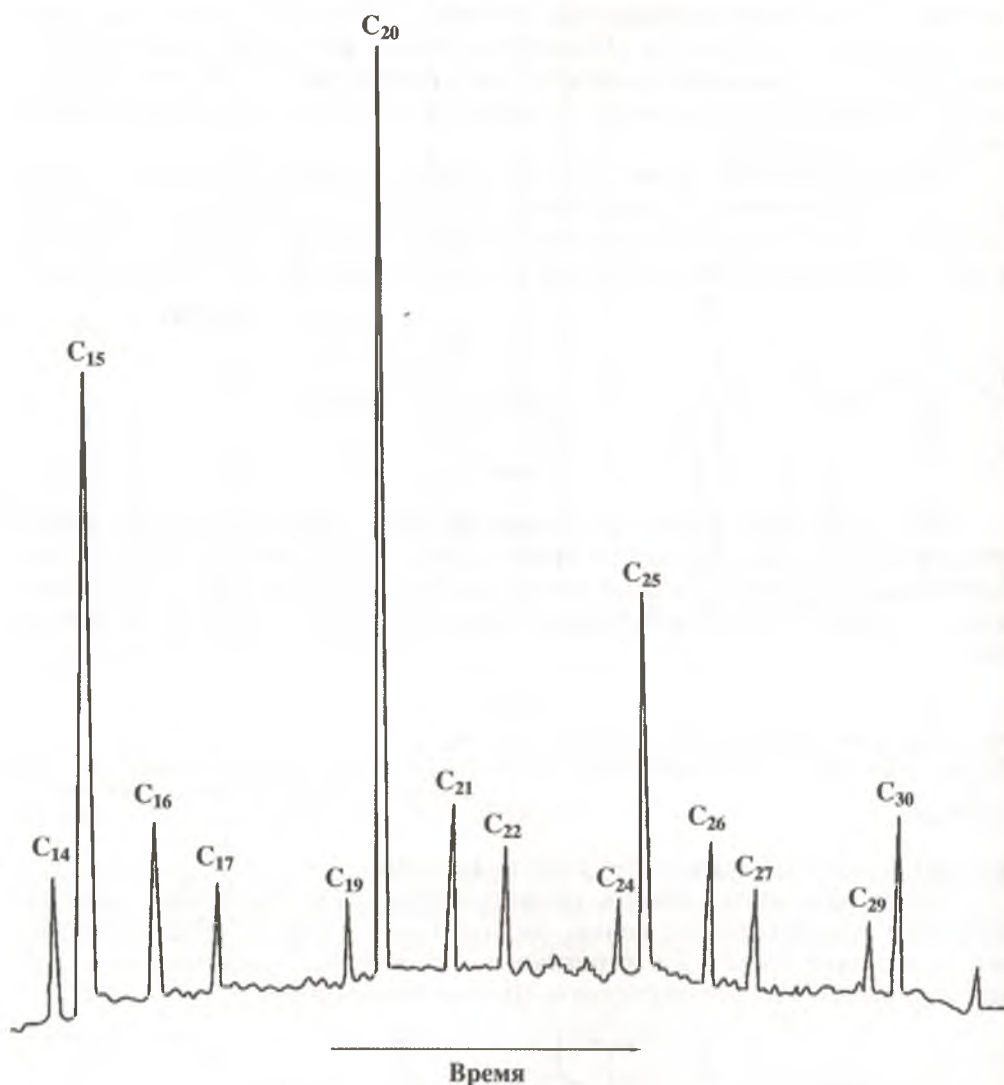
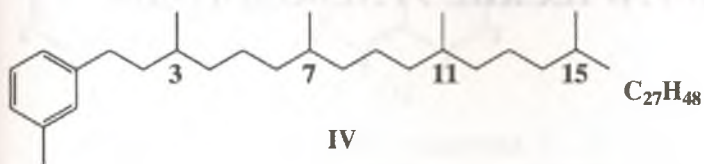
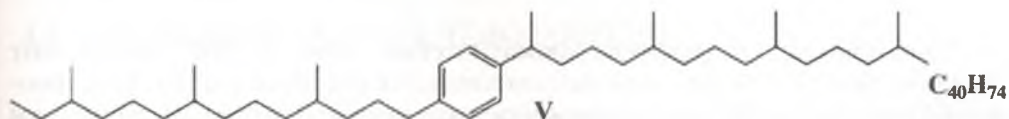


Рис. I.50. Масс-фрагментограмма смеси 1-метил-4-алкилбензолов (с изопреноидной цепью) (III), выделенных из нефти месторождения Кюров-Даг

можно указать на 1-метил-3-(3',7',11',15'-тетраметилгексадецил)бензол (IV), найденный в той же нефти месторождения Кюров-Даг:



В работе Simoneit B. & Burlingame A. (1973) описан интересный «димер» фитадиена, имеющего строение V:



Очевидно, продукты деструкции алифатических цепей этого «димера» могут также находиться в нефтях.

Нафтеновые и нафтенно-ароматические компоненты составляют главную массу углеводородов высококипящих фракций нефти. Нафтенно-ароматические компоненты, имеющие структуры, близкие к структурам многих природных веществ, представляют большой интерес для исследователей, изучающих геохимию нефти.

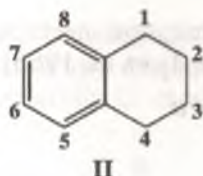
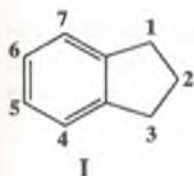
Обычно нафтенно-ароматические углеводороды классифицируют согласно числу ароматических циклов в молекуле, а также числу и природе нафтенных колец и характеру их связи с ароматическими циклами. Простейшие нафтенно-ароматические углеводороды с одним ароматическим циклом, гомологи тетралина и индана (C_9-C_{12}) были идентифицированы и частично выделены из разных нефтей (Понка Сити, Вест Эдмон, Ромашкино, Миннибаево, Арланск и др.). В частности, 1-, 2-, 4- и 5-метилинданы были найдены в нефти Понка Сити. Присутствие тетралина, 1,2,5,6-метилтетралинов, многих диметилзамещенных, метил-, этил-, триметил- и тетра-метилтетралинов было установлено в Ромашкинской и других нефтях России [Соколов В.А. и др., 1972].

При сравнении структур гомологов тетралина, выделенных из нефти, и соответствующих гомологов нафталина наблюдается полная аналогия количества и позиций радикалов в молекулах этих компонентов. Можно думать, что обе серии этих компонентов нефти принадлежат к одному и тому же генетическому ряду. Б. Мейр и Дж. Борывелл, исследовавшие состав нафтенно-ароматических концентратов нефти Понка Сити, кипящих от 230 до 305 °С и имеющих 13–19 атомов углерода в молекуле, пришли к следующим общим заключениям:

1. Цикланобензолы с одним и двумя нафтенными циклами преобладают над соответствующими алкилбензолами.

2. Большинство цикланобензолов имеют в своем составе один ароматический цикл, конденсированный с циклопарафиновым кольцом (тетралин, индан).

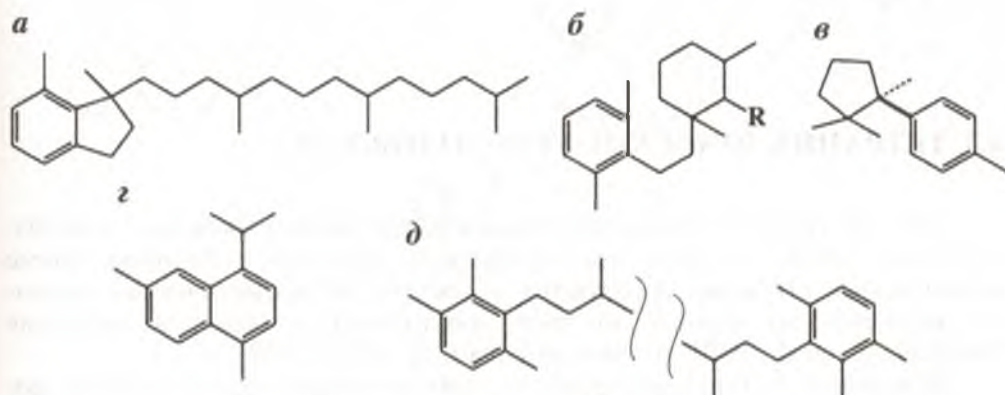
Нефтяные углеводороды смешанного строения, т.е. углеводороды, имеющие как ароматический, так и нафтенный циклы, как уже указывалось выше, были найдены в различных нефтях. Простейшие углеводороды этой серии, принадлежащие к ряду индана (I) или тетралина (II), достаточно хорошо известны:



Сообщалось также и о наличии 1-, 2-, 4- и 5-метилинданов, тетралина и его моно-, ди- и триметильных гомологов.

4.1. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В ряде нефтей хорошо идентифицируется гомолог индана (XVIa) состава C_{27} с длинной регулярной изопреноидной цепью [Остроухов С.Б. и др., 1982]:

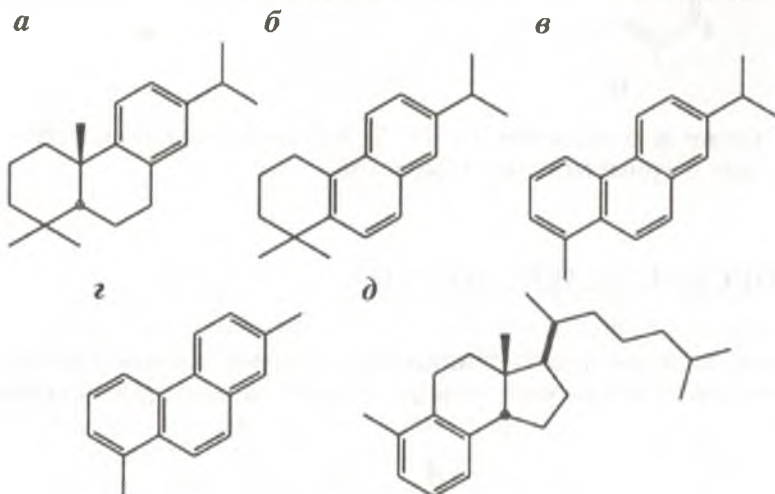


Описана также группа фенилэтилциклогексанов (б), образовавшихся путем деструкции среднего кольца трициклических изопреноидов (а) [Горючие сланцы, 1980]. Интересный углеводород – купарен (в), представитель редко встречающейся группы ароматических сесквитерпеноидов [Mackenzie A., 1984]. Из производных нафталина безусловно изопреноидный характер имеет кадален (г) [Bendoraitis J., 1974]. В работе [Schaeffe J. et al., 1977] описан биароматический аналог β -каротана (д). Углеводород этот назван изорениератом.

4.2. ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Трициклические ароматические изопреноиды относительно меньше распространены в нефтях. На схеме ниже приведены формулы четырех углеводородов, образовавшихся при ароматизации дитерпеноидов: дегидроабитан (а), симонеллит (б), ретен (в) и пимантрен (г) [Simoneit B.

et al., 1986]. Структура (д) образуется при деградации кольца А регулярных стеранов (стеролов) [Peakman T. et al, 1985].



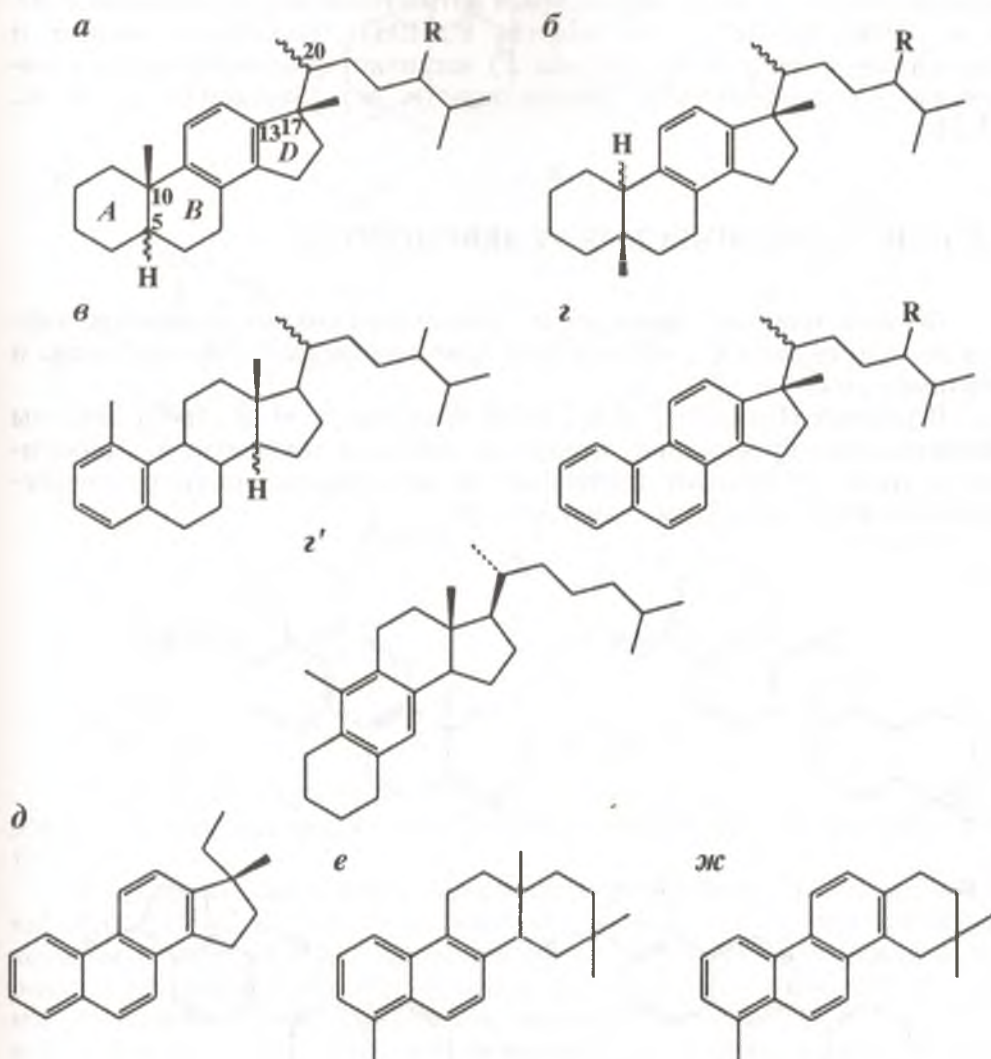
4.3. ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Данная группа соединений чрезвычайно распространена в нефтях, благодаря тому, что при взаимодействии стеролов с глинами кроме насыщенных стеранов образуются также и их ароматические аналоги, имеющие от одного до трех ароматических колец в молекуле [Sieskind O. et al., 1979; Пустильникова С.Д. и др., 1982].

В научной литературе ароматическим стеранам нефти уделено достаточно много внимания [Петров Ал.А. Углеводороды нефти, 1984; Mackenzie A., 1984; Seifert W. et al., 1983; Mackenzie A. et al., 1981; Зубенко В.Г. и др., 1981; 1986; Moldowan J.M. & Fago F.J., 1986; Riolo J. & Albrecht P., 1985; Riolo J. et al., 1986; Колесников А.Ю. и др., 1986; Husler H. & Albrecht P., 1983; Ludwig B. et al., 1981].

Найдено, что в стеранах преимущественно ароматизуется кольцо С (стераны с ароматическим кольцом А менее распространены). В дальнейшем в С-ароматических стеранах происходит одновременная ароматизация колец В и А, приводящая к триароматическим стеранам, имеющим уже фенантреновую систему. При ароматизации кольца А угловый метил при С(13) мигрирует к атому С(17). При исчерывающей ароматизации метил при С(10) чаще всего элиминируется. Моноароматические стераны (кольцо С) идентифицируются в масс-спектрах по осколочному фрагменту $m/z = 253$ (отрыв алифатического радикала). В масс-спектрах стеранов с ароматическим кольцом А основной фрагментный ион – $m/z = 211$. Триароматические стераны характеризуются осколочным ионом $m/z = 231$ (также отрыв алифатического радикала).

Ниже на схеме приведены формулы важнейших идентифицированных в нефтях ароматических стеранов, а также формулы некоторых других тетрациклов [Spyckerelle C. et al., 1977]:



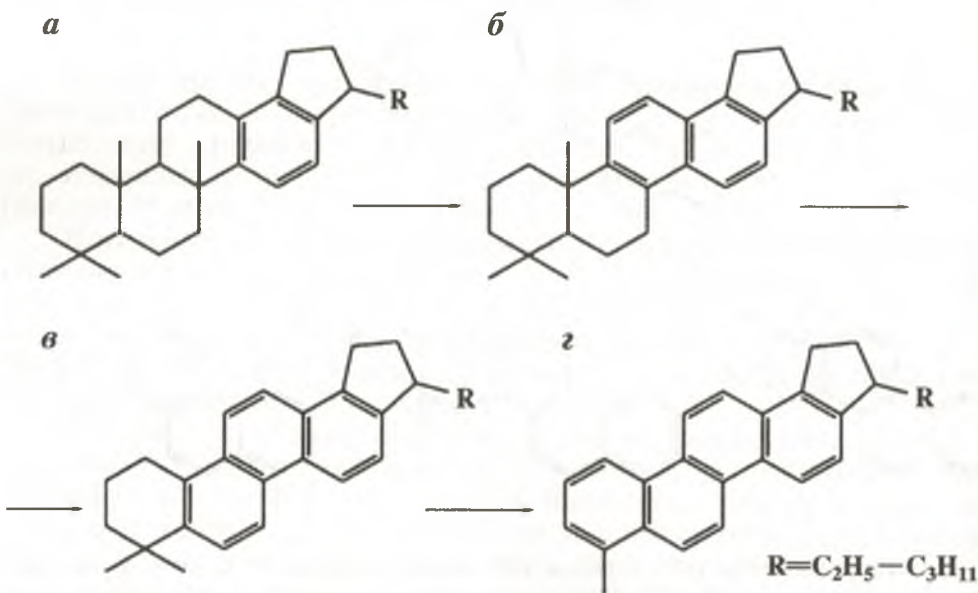
Моноароматические стераны (а), присутствуют в виде 4-х эпимеров: 5 α , 20R; 5 α , 20S; 5 β , 20R и 5 β , 20S. В отличие от насыщенных стеранов в данном случае (из-за искажения кольца В) более устойчивыми являются 5 β -эпимеры [Зубенко В.Г. и др., 1981]. В нефтях наиболее распространены структуры а, з. Соотношение между ними широко используется как важный корреляционный фактор, определяющий степень катагенной зрелости нефти. Поскольку процесс истощающей ароматизации сопровождается деструкцией боковой цепи стеранов, в нефтях, кроме стеранов состава C₂₆–C₂₈ (структуры типа з),

находится ряд триароматических стеранов с более короткими алифатическими цепями, например *д* [Колесников А.Ю. и др., 1986; Hussler H. & Albrecht P., 1983]. Стеран *г'* с ароматическим кольцом *В* принадлежит к редко встречающимся антрастероидам [Колесников А.Ю. и др., 1986; Hussler H. & Albrecht P., 1983]. Найдены в нефтях и подвергшиеся деструкции (кольца *Е*) частично ароматизированные молекулы пентациклических тритерпанов (*е*, *ж*) [Spyckerelle C. et al., 1977].

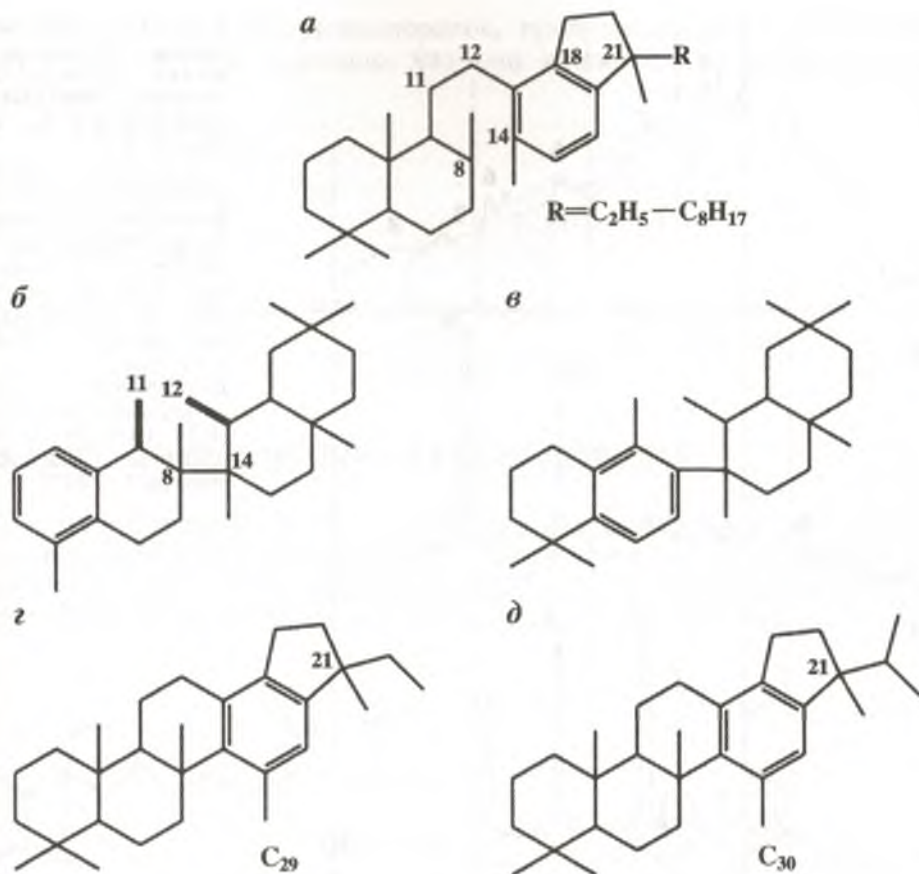
4.4. ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Образование пентациклических ароматических изопреноидов нефтей всецело связано с ароматизацией тритерпеноидов, особенно гопана и его гомологов.

В работах [Greiner A. et al., 1976; Wakeham S. et al., 1980] описаны ароматические производные адиантана, гопана и гомогопанов. Ароматизация колец происходит постепенно в последовательности с одновременной потерей метальных заместителей:



Обнаружена и другая группа ароматических углеводородов, образующихся из гопанов [Зубенко В.Г. и др., 1979; Schmitter J. et al., 1982; Hussler G. et al., 1984b]. Показано, что ароматизация (кольца *Д*) протекает с одновременным разрывом наиболее лабильной связи 8–14. В результате образуются тетрациклические моноароматические 8,14-секогопаны типа *а* (отметим интересную 1,3-миграцию метила от *С*(18) к *С*(21) [Hussler G. et al., 1984b]):



В работе [Bendoraitis J., 1973] приведен пример иных секотритерпанов (*б*, *в*), образовавшихся из олеанана (β -амирина) с разрывом связи 11–12.

В нефти месторождения Анастасиевское [Зубенко В.Г. и др., 1979] найдены интересные пентациклические гопаны (*г*, *д*) с ароматическим кольцом *D*. При их образовании так же, как и в случае секогопанов, вероятно, протекала миграция метила от атома С(18) к атому С(21). Для масс-спектров этих углеводородов характерен интенсивный фрагментный ион с $m/z = 363$, образующийся вследствие отрыва алифатического заместителя при С(21), подобно отрыву заместителя в моноароматических стеранах ($m/z = 253$) или в секогопанах ($m/z = 365$).

На рис. I.51 приведены хроматограммы фракций анастасьевской нефти после повторной хроматографии на силикагеле. Как видно, концентрация МА-углеводородов, выделяющихся под «горбом», незначительна, и их хромато-масс-спектральный анализ не может дать удовлетворительного результата. Поэтому концентрат МА-углеводородов дополнительно хроматографировали на окиси алюминия.

Качественную идентификацию важнейших хроматографических пиков осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии.

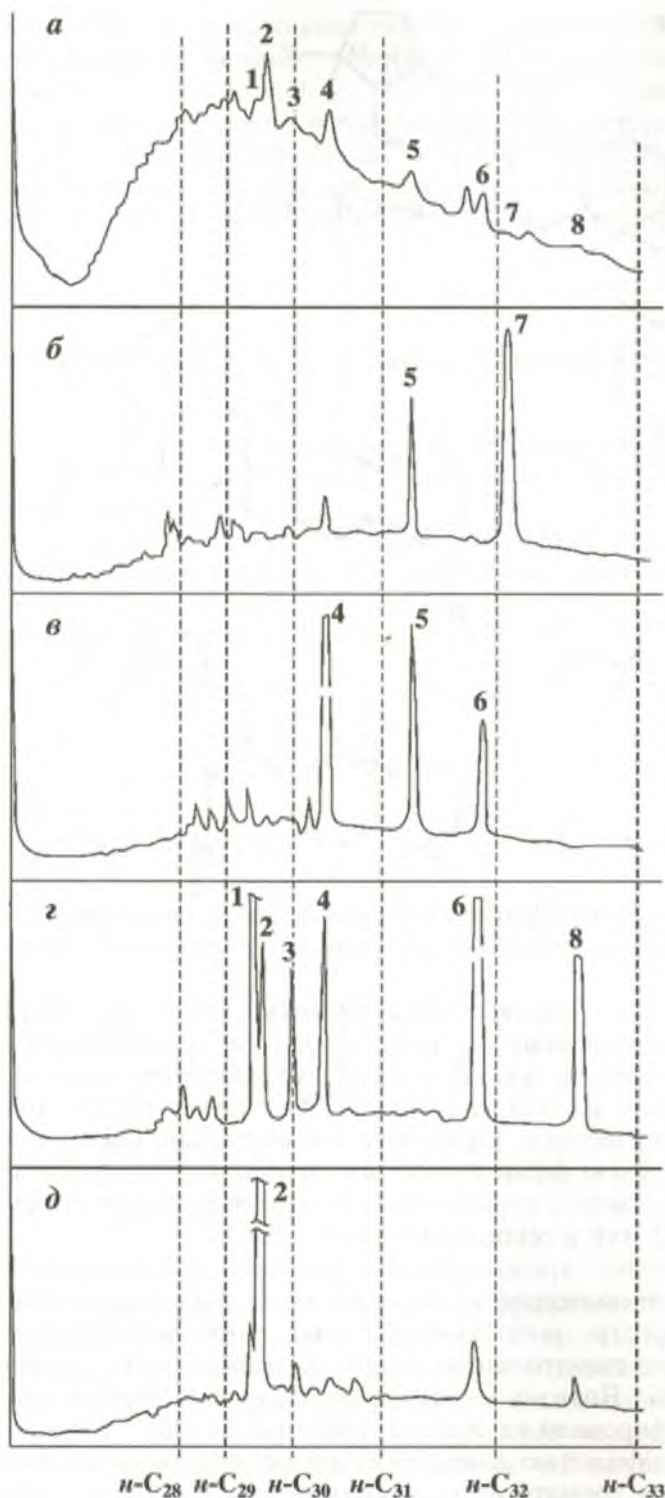
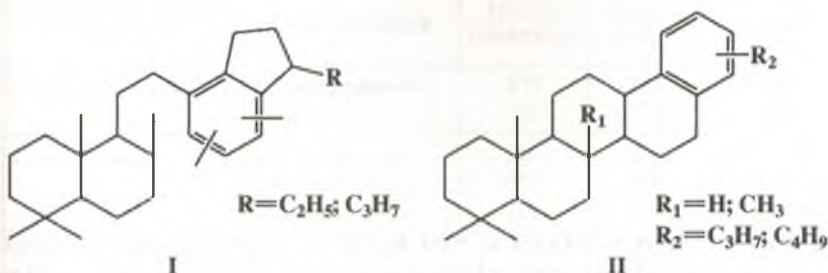


Рис. 1.51. Хроматограммы моноароматических углеводородов фракции анастасьевской нефти с $T_{\text{кип}}$ выше 420 °С:

а – фракция моноароматических углеводородов после повторной хроматографии на силикагеле; б–д – фракции II–V углеводородов, полученные хроматографией на окиси алюминия.

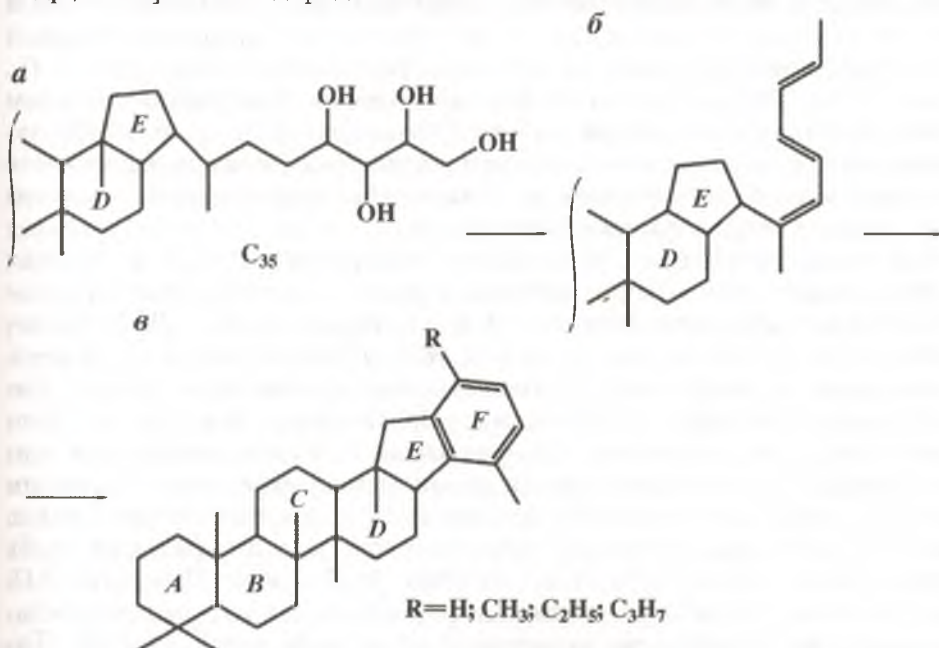
Капиллярная колонка из нержавеющей стали (0,25 мм × 30 м), газ-носитель – водород, апиезон L, 290 °С

Исследование МА-углеводородов, проведенное методами хромато-масс-спектрометрии, показало, что они представлены двумя группами соединений:



4.5. ГЕКСАЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Серия гексациклических углеводородов с одним ароматическим циклом получается из бактериогопана с одновременным образованием углеводородов ряда гопана [Hussler G. et al., 1984a, 1984b; Остроухов С.Б. и др., 1983]. Углеводороды эти были названы бензогопанами:



Дегидратация тетрала (а) на глинах приводит к серии полиенов (б), способных к внутримолекулярной циклизации с образованием ароматического кольца F. Частично при этом происходит деструкция фрагментов алифатической цепи. Одновременно, кроме соединений (в), образуются и их описанные ранее насыщенные гексациклические аналоги. Характерно, что в обоих случаях в нефтях найдены гексациклы только состава C_{32} – C_{35} .

До недавнего времени считалось, что в мире открыто только одно нефтяное месторождение Бредфорд (Пенсильвания, США), которое содержит несколько процентов олефинов [Fred M. & Putter R., 1949; Putter R., 1952; Naak F.A. & Van Nes K., 1951]. Уникальность этого месторождения ученые объяснили геологическими условиями залегания нефти в этом районе, обусловленными магматической интрузией [Hoering T.C., 1977]. В 1961 г. появилось сообщение о непредельных углеводородах в составе Ярежской нефти Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна [Быков М.М., 1969]. Следует, однако, признать, что использованные в этой работе методы детектирования олефинов (йодные числа, показатели преломления и плотности) не давали оснований для однозначной трактовки полученных результатов [Паренаго О.П., Нехаева Л.А., 2012]. Изучая нефти Сибирской платформы методом Н ЯМР-спектроскопии авторы работы [Кушнарев Д.Ф. и др., 1989] зарегистрировали сигналы, соответствующие двойным связям, не уточняя класс непредельных соединений, хотя высказали предположение о наличии олефинов в исследованных образцах.

Для количественного определения олефинов в сырых нефтях Е.Б. Фроловым и М.Б. Смирновым была разработана методика на основе ПМР спектроскопии [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; Мелихов В.А. и др., 1991]. Исследуя свыше 800 образцов нативных нефтей, олкены нашли в различных нефтегазоносных провинциях России: Тимано-Печора, Северное Предкавказье, Волго-Урал, Западная и Восточная Сибирь. Было найдено, что содержание алкенов варьирует в широких пределах, и оно определяется районом месторождения, т.е. геологическими условиями нефтяной залежи (возрастом вмещающих пород, глубиной залегания, пластовой температурой и т.п.) [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; Frolov E.B., Smirnov M.B., 1994; Паренаго О.П. и др., 1994]. Так, например, нефти Северного Кавказа и Западной Сибири содержат незначительные количества этих соединений ($<0,3\%$). Тогда как, практически все изученные нефти месторождений Восточной Сибири характеризуются высоким (более $1,5\%$, а в некоторых случаях до 10% на сырую нефть) содержаниям непредельных углеводородов.

В табл. 1.51 приведены месторождения, где было обнаружено высокое содержание алкенов [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990].

Среди непредельных углеводородов наблюдаются группы гомологических рядов, которые по индексам удерживания, а также с помощью

Таблица 1.51

Месторождения с высоким содержанием алкенов

Нефтегазоносный бассейн	Месторождение	Номер скважины	Возраст нефти	Глубина залегания, м	Содержание алкенов, % на нефть
Тимано-Печора	Нижнеомринское	337	ВД	999–1007	8,1
	Ярежское	16	СД	220	6,4
Волго-Урал	Араслановское	31	СК	2216–2227	2,7
	Каменоложское	288	НК	1688–1714	2,3
	Тиховское	22	НК	2012–2096	2,8
Восточная Сибирь	Верхнечонское	41	ДК	1592	6,5
	Тетерское	278	ДК	1940	21,0
	Минусинское	3	СД	1460	10,4

Примечание. ВД-верхний девон; СД-средний девон; СК-средний карбон; НК-нижний карбон; ДК-докембрий.

эталонных соединений были идентифицированы как смеси *транс*- и *цис*-алканов нормального строения [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; Frolov E.B., Smirnov M.B., 1994]. Для всех нефтей *транс*-структура преобладает над *цис*.

Интересно отметить тот факт, что для каждой нефти в пределах одного месторождения обнаруживается тесная связь между составом и строением непредельных углеводородов и их насыщенным аналогом.

Обнаружение в нефти олефиновых углеводородов в подавляющем количестве публикаций объяснялось процессами термокаталитического крекинга насыщенных соединений. Именно этой точки зрения придерживался и Т. Хьеринт [Hoering T.C., 1977]. Однако результаты, полученные при изучении состава и строения олефинов российских месторождений, не укладываются в рамки существовавших представлений, поскольку, как известно, при термокаталитическом крекинге высокомолекулярных насыщенных алканов генерируются более низкомолекулярные алканы [Винницкий О.М. и др., 1973]. В действительности нативные непредельные углеводороды нефти в целом даже более высокомолекулярны, чем насыщенные [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990]. В этой связи в работе [Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; Паренаго О.П. и др., 1998] выдвинута новая гипотеза генезиса нефтяных олефинов, согласно которой олефины в нефтях могли образоваться путем дегидрирования насыщенных углеводородов под влиянием естественного радиоактивного облучения в условиях залежи. Экспериментальное подтверждение выдвинутой гипотезы было получено авторами [Frolov E.B. et al., 1995; 1996; 1997; Frolov E.B., 1995]. Действительно, наличие олефинов характерно для нефтей, залегающих в пластах с повышенной радиоактивностью [Непско-Ботуобинская антеклиз – новая перспективная область добычи нефти и газа на Востоке РФ, 1986]. Например для древних нефтей (нижний кембрий – докембрий) Сибирской платформы [Кушнарев Д.Ф. и др., 1989; Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; Frolov E.B.,

Smirnov M.B. 1994]. Следует также отметить аномально низкие температуры (10–40 °С) для таких глубин как 1600–2400 м.

В настоящее время олефины в органической геохимии не используются, скорее всего, это связано с тем, что их идентификация требует дополнительных операций по выделению этих углеводородов [Санин П.И., 1976; Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., 1990; 1991; Мелихов В.А. и др., 1991; Frolov E.B., Smirnov M.B., 1994; Паренаго О.П. и др., 1994; Смирнов М.Б. и др., 1993].

Не исключено, что по мере накопления данных по закономерности распределения олефинов (и не только олефинов, но и циклоолефинов [Смирнов М.Б. и др., 1994]) в нефтях разного генотипа, в ближайшем будущем и эти углеводороды будут использованы при геохимических корреляциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ЧАСТИ I

1. Арефьев О.А., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Равновесные соотношения геометрических изомеров 1,2-дизамещенных циклопентанов//Нефтехимия. – 1964. – Т. 4. – № 6. – С. 854–859.
2. Арефьев О.А., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Равновесные характеристики стереоизомеров 1,3-ди- и 1,2,4-триалкилциклопентанов//Нефтехимия. – 1966. – Т. 6. – № 4. – С. 505–512.
3. Багрий Е.П., Санин П.И., Долгополова Т.П. Каталитическая изомеризация пергидроароматических углеводородов в гомологи адамантана//Нефтехимия. – 1969. – Т. 9. – № 6. – С. 666–671.
4. Берман С.С., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Равновесные соотношения геометрических изомеров диалкилзамещенных циклогексанов//Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – № 5. – С. 703–706.
5. Берман С.С., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Равновесные соотношения геометрических изомеров триалкилзамещенных циклогексанов//Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – № 5. – С. 707–711.
6. Берман С.С., Стуканова Л.Н., Петров Ал.А. Относительная термодинамическая устойчивость бицикло[4.4.0]деканов состава $C_{12}H_{22}$ //Нефтехимия. – 1970. – Т. 10. – № 5. – С. 635–641.
7. Берман С.С., Якубсон З.В., Петров Ал.А. Относительная термодинамическая устойчивость триметилбицикло[4.4.0]деканов при 298 и 573 К//Нефтехимия. – 1973. – Т. 13. – № 4. – С. 473–477.
8. Берман С.С., Петров Ал.А. Превращение пентациклических насыщенных углеводородов состава C_{15} – C_{16} в углеводороды ряда диамантана//Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 1. – С. 17–21.
9. Быков М.М. Непредельные углеводороды Ярегской нефти//Химия и технология топлив и масел. – 1969. – № 8. – С. 8.
10. Веккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Мир, 1965. – 208 с.
11. Винницкий О.М., Румянцев А.Н., Мусаев И.А., Санин П.И., Лавровский И. О механизме крекинга высших алканов//Нефтехимия. – 1973. – Т. 13 – № 3. – С. 422.
12. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Полициклические нафтенy состава C_{14} – C_{26} в нефти месторождения Сива//Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – № 6. – С. 855–863.
13. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Моноциклические алканы изопре-

- ноидного строения в нефти месторождения Каражанбас//Нефтехимия. – 1980. – Т. 20. – С. 483–489.
14. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Изопренаны Т-образной структуры//Нефтехимия. – 1986. – Т. 26. – № 5. – С. 579.
15. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Головкина Л.С., Петров Ал.А. Нефтяные изопренаны с нерегулярным звеном типа «голова к голове»//Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 3. – С. 308.
16. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Поладов К., Эрнеспесов Х.Н., Петров Ал.А. Ликопан и изоликопан в нефти//Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – № 6. – С. 723–727.
17. Воробьева Н.С., Пехк Т.И., Земскова З.К., Петров Ал.А. Дикадины – пентациклические тритерпаны нефти//Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 435–439.
18. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа//Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 1. – С. 13–23.
19. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов из насыщенных высокомолекулярных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов//Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 3. – С. 167–177.
20. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей разного генотипа//Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 4. – С. 251–261.
21. Гордадзе Г.Н. Термоллиз органического вещества в нефтегазопромысловых геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
22. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор)//Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 243–255.
23. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамантаны генетически различных нефтей//Нефтехимия. – 1997. – Т. 37. – № 5. – С. 387–395.
24. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Диамантаны состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе кристаллического фундамента//Геохимия. – 2004. – № 11. – С. 1228–1232.
25. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных алканов//Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 6. – С. 412–417.
26. Гордадзе Г.Н., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Относительная устойчивость изомеров парафиновых углеводородов C_9 при 300 и 600 К//Нефтехимия. – 1968. – Т. 8. – № 4. – С. 497–503.
27. Гордадзе Г.Н., Морозова О.Е., Петров Ал.А. Кинетика и механизм изомеризации нонанов в присутствии $AlBr_3$ //Нефтехимия. – 1968. – Т. 8. – № 5. – С. 669–674.
28. Гордадзе Г.Н., Епишев В.И., Арефьев О.А., Петров Ал.А. Синтез и стереохимия пространственных изомеров 4,6,7,9-тетраметилдодекана//Нефтехимия. – 1976. – Т. 16. – № 2. – С. 178–180.
29. Гордадзе Г.Н., Епишев В.И., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость пространственных изомеров 7-алкилзамещенных гидринданов и 1-алкилинданов//Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – № 2. – С. 192–196.
30. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В. О генезисе диагопана и его гомологов в нефтях//Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 2. – С. 83–89.
31. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: Учеб. пособие. – М.: ИД «МАКС ПРЕСС», 2010. – 235 с.
32. Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. Термодинамическая устойчивость нефтяных полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} при 500 и 600 К//Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 3–6.
33. Горючие сланцы. Пер. с англ./Под ред. Т. Йена, Дж. Чилингаряна. – Л.: Недра, 1980. – 262 с.
34. Зубенко В.Г., Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пехк Т.И., Петров Ал.А. О равновесии *цис*- и *транс*-изомеров октагидрофенантронов – структурных фрагментов моноароматических стеранов//Нефтехимия. – 1981. – Т. 21. – № 3. – С. 323–328.
35. Зубенко В.Г., Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Высококипящие ароматические углеводороды Анастасьевской нефти//Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 6. – С. 833–838.

36. Зубенко В.Г., Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Петров Ал.А. Нефтяные моноароматические углеводороды стероидного типа//Нефтехимия. – 1980. – Т. 20. – № 4. – С. 490–497.
37. Иллиел Э. Стереохимия соединений углерода. – М.: Мир, 1965. – 460 с.
38. Иллиел Э. Основы стереохимии. – М.: Мир, 1971. – 107 с.
39. Иллиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
40. Каграманова Г.Р., Пустильникова С.Д., Пехх Т.П., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. Сесквитерпеновые углеводороды нефтей//Нефтехимия. – 1976. – Т. 16. – С. 18–22.
41. Каширцев В.А. Новые и редкие биомаркеры в нефтях, природных битумах и органическом веществе пород Восточной Сибири: Материалы Всероссийской научной конференции успехи органической геохимии, октябрь 2010, Новосибирск. – С. 157–161.
42. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. Терпаны нефтепроявлений озера Байкал//Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 4. – С. 243–250.
43. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Иванов В.Л., Сафронов А.Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики)//Геология и геофизика. – 2010. – № 1. – Т. 51. – С. 93–105.
44. Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Каюкова Г.П., Петров Ал.А. Равновесный состав и свойства эпимерных холестеранов//Нефтехимия. – 1980. – Т. 20. – С. 20–33.
45. Колесников А.Ю., Матвеева И.А., Гордадзе Г.И., Петров Ал.А.//Нефтехимия. – 1986. – Т. 26. – С. 583.
46. Колесников А.Ю., Найденов О.В., Матвеева И.А. Реликтовые и полициклические углеводороды как показатели условий генезиса нефтей//Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. – № 6. – С. 723–736.
47. Крепс Е.М. Липиды клеточных мембран. – М.: Наука, 1981. – 242 с.
48. Мусаев И.А., Новикова В.Н., Курашова Э. Х., Санин П.И. Стереизомеры диметилбицикло[4.4.0]декана (2,5-, 2,7-, 2,10-, 3,3-, 3,8- и 3,9-диметилбициклодеканов)//Нефтехимия. – 1975. – Т. 15. – № 2. – С. 190–201.
49. Курашова Э.Х., Мусаев И.А., Новикова В.Н., Смирнов Б.А., Санин П.И. Стереизомеры диметилбицикло[4.4.0]декана (2,3-, 2,4-, 2,8- и 2,9-диметилбициклодеканов)//Нефтехимия. – 1976. – Т. 16. – № 5. – С. 651–662.
50. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Калабин Г.А. и др. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C //Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. – № 4. – С. 435.
51. Ланда С. Химия адамантана//Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – № 3. – С. 476.
52. Макарова И.М., Захаренко В.А., Петров Ал.А. Стереохимия и термодинамическая устойчивость метилбицикло[4.3.0]нонанов//Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – № 4. – С. 491–500.
53. Макушина В.М., Арефьев О.А., Воробьева Н.С., Солодков В.К., Цедилина А.Л., Петров Ал.А. Синтез и стереохимия углеводородов ряда цис-бицикло[3.3.0]октана состава C_{10} //Нефтехимия. – 1970. – Т. 10. – № 2. – С. 165–173.
54. Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Новые реликтовые алканы нефтей//Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – № 6 – С. 847–854.
55. Мелихов В.А., Смирнов М.Б., Фролов Е.Б., Паренаго О.П. Количественное определение высших непредельных углеводородов в нефтях: Материалы Международной конференции по химии нефти. – Томск, 1991. – С. 32.
56. Морозова О.Е., Арефьев О.А., Петров Ал.А. Синтез и стереохимия 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентана//Нефтехимия. – 1971. – Т. 11. – № 3. – С. 318–321.
57. Морозова О.Е., Арефьев О.А., Делоне И.О., Петров Ал.А. Пространственные изомеры (диастереомеры) диметилзамещенных алканов//Нефтехимия. – 1974. – Т. 4. – № 4. – С. 526–534.
58. Морозова О.Е., Арефьев О.А., Епишев В.И., Петров Ал.А. Пространственные изомеры (диастереомеры) алканов с тремя асимметричными атомами углерода//Нефтехимия. – 1974. – Т. 4. – № 4. – С. 535–540.
59. Непско-Ботубинская антеклиз – новая перспективная область добычи нефти

и газа на Востоке СССР/Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова, А.А. Трофимука. – Новосибирск: Наука, 1986. – 245 с.

60. *Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Закономерности распределения би-, три-, тетра-, пентациклических терпанов в нефтях Калмыкии//Химия и технология топлив и масел. – 2010. – № 2. – С. 39–42.

61. *Органическая геохимия*: Пер. с англ./Под ред. Дж. Эглингтона и М. Мэрфи. – Л.: Недра, 1974. – 488 с.

62. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А.* Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью//Нефтехимия. – 1982. – Т. 22. – № 6. – С. 723–728.

63. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А.* Высокомолекулярные алкилбензолы с нормальной алкильной цепью//Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 20–30.

64. *Паренаго О.П., Нехаева Л.А.* Превращение нефти в продукты высшей химической ценности. – М.: Научный мир, 2012. – 502 с.

65. *Паренаго О.П., Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., Мелихов И.Л.* Нефтяные непредельные углеводороды: распространенность, состав и строение, генезис: Материалы II Международной конференции по химии нефти. – Томск, 1994. – С. 17.

66. *Паренаго О.П., Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., Мелихов В.А.* Непредельные углеводороды в нефти и гипотезы их образования//Российский химический журнал. – 1998. – Т. 42. – № 3. – С. 51.

67. *Петров Ал.А.* Каталитическая изомеризация углеводородов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 215 с.

68. *Петров Ал.А.* Химия наftenов. – М.: Наука, 1971. – 388 с.

69. *Петров Ал.А.* Химия алканов. – М.: Наука, 1974. – 244 с.

70. *Петров Ал.А.* Стереохимия насыщенных углеводородов. – М.: Наука, 1981. – 255 с.

71. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

72. *Петров Ал.А., Абрютина Н.Н.* Изопреноидные углеводороды нефти//Успехи химии. – 1989. – Т. LVIII. – Вып. 6. – С. 983–1002.

73. *Петров Ал.А., Пустильникова С.Д., Абрютина П.Н., Каграманова Г.Р.* Нефтяные стераны и тритерпаны//Нефтехимия. – 1976. – № 16. – № 3. – С. 411–427.

74. *Петров Ал.А., Русинова Г.В., Арефьев О.А., Забродина М.Н.* Нефтяные стераны состава C_{30} //Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – № 1. – С. 3.

75. *Потапов В.М.* Стереохимия. – М.: Химия, 1976. – 695 с.

76. *Пустильникова С.Д., Абрютина Н.П., Каграманова Г.Р., Петров Ал.А.* Углеводороды ряда гопана в нефтях//Геохимия. – 1976. – № 3. – С. 460–468.

77. *Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Каюкова Г.П., Зубенко В.Г., Петров Ал.А.* Превращения стеролов под воздействием алюмосиликатов//Геохимия. – 1982. – № 1. – С. 144–149.

78. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа: Учебн. пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.

79. *Россини Ф.Д.* Углеводороды нефти//Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – С. 906–916.

80. *Россини Ф.Д.* Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1971. – 388 с.

81. *Санин П.И.* Углеводороды нефти//Успехи химии. – 1976. – Т. 55. – № 8. – С. 1361.

82. *Севастьянова Г.В., Санин П.П., Мусаев И.А., Ивченко Е.Г., Вайсберг К.М.* Исследование средних фракций арланской нефти//Нефтехимия. – 1967. – Т. 17. – С. 695–702.

83. *Симмонс М., Ричардсон Д., Дворецкий И.* III Международный симпозиум по газовой хроматографии в Эдинбурге. – М.: Мир, 1964. – 283 с.

84. *Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Паренаго О.П., Фролов Е.Б.* Циклоолефины во фракциях нефтяных непредельных углеводородов//Нефтехимия. – 1994. – Т. 34. – № 2. – С. 136.

85. *Соболева Е.В., Гусева А.Н.* Химия горючих ископаемых: Учебник. – М.: Изд-во Московского университета, 2010. – 312 с.

86. Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1972. – 276 с.
87. Соколова И.М., Берман С.С., Гервиц Э.С., Матвеева И.А., Петров Ал.А. О составе насыщенных углеводородов нефтяных фракций 150–175 °C//Нефтехимия. – 1981. – Т. 21. – № 1. – С. 20–27.
88. Соколова П.М., Гервиц Э.С., Матвеева И.А., Пехх Т.И., Петров Ал.А. Синтез, стереохимия и равновесные соотношения 2,4-, 2,7-, и 3,9-диметилбицикло[3.3.1]нонанов//Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 2. – С. 170–176.
89. Соколова И.М., Петров Ал.А. О равновесных соотношениях стереоизомеров 1-метил- и 7,9-диметилбицикло[4.3.0]нонанов//Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – № 4. – С. 498–502.
90. Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
91. Стуканова Л.Н., Шаньгина Т.Н., Петров Ал.А. Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость метилбицикло[4.4.0]деканов//Нефтехимия. – 1969. – Т. 9. – № 2. – С. 196–200.
92. Ушакова И.В., Заикин В.Г., Генех И.С., Смирнов Б.А., Санин П.И. Тритерпаны бакинской нефти//Нефтехимия. – 1975. – Т. 15. – С. 635–640.
93. Физер Л., Физер М. Стероиды. – М.: Мир, 1964, гл. 1. – 982 с.
94. Фролов Е.Б., Смирнов М.Б. Высшие непредельные углеводороды в нефтях//Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 2. – С. 147.
95. Фролов Е.Б., Смирнов М.Б. Высшие непредельные углеводороды в нефтях: Материалы Международной конференции по химии нефти. – Томск, 1991. – С. 124.
96. Якубсон З.В., Арефьев О.А., Петров Ал.А. Трициклические углеводороды нефти состава C₁₁–C₁₃//Нефтехимия. – 1973. – Т. 13. – № 3. – С. 345–351.
97. Alexander R., Kagi R., Noble R. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum//J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1983. – P. 226–228.
98. Allinger N.//J. Org. Chem. – 1956. – 21 – P. 915–917.
99. Allinger N. Conformational Analysis III. Applications to some medium ring compounds//J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – P. 5727–5733.
100. Allinger N., Coke J. The relative stabilities of cis and trans isomers. VII. The hydrindanes//J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 2553–2556.
101. Allinger N., Coke J. Notes-relative stabilities of cis and trans isomers. XI. The 9-methyldecalins//J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – P. 2096–2099.
102. Allinger N., Freiberg L. Conformational Analysis. X. The energy of the boat form of the cyclohexane ring//J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 2393–2394.
103. Allinger N., Gordon B., Tyminski I., Wuesthoff M. Conformational Analysis. LXX. Perhydrophenanthrenes//J. Org. Chem. – 1971. – V. 36. – P. 739–745.
104. Allinger N., Miller M. Conformational Analysis. XVII. The 1,3-Diaxial methyl-methyl interaction//J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 2145–2146.
105. Allinger N., Tribble M. Conformational Analysis-LXXX: The hydrindanone ring system//Tetrahedron. – 1972. – N. 28. – P. 1191–1202.
106. Allinger N., Zalkow V. Conformational Analysis. XII. The bicyclo[5.3.0]decanes//J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 1144–1146.
107. Anders D., Robinson W. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale//Geochim. et cosmochim. Acta – 1971. – V. 35. – P. 661–678.
108. Arpino P. Les lipides de sediments lacustres éocènes: Thesis, Univ. Strasburg, 1973.
109. Birch S., Dean R. The configurations of the isomeric forms of 1: 3-dimethylcyclopentane//J. Chem. Soc. – 1953. – P. 2477–2481.
110. Badke M., Willsch R., Leuthaeuser D., Teichmüller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank//Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – P. 1831–1848.
111. Balogh B., Wilson D., Burlingame A. Carbon-13 NMR study of the stereochemistry of steranes from oil shale of the Green River Formation (Eocene)//Nature. – 1971. – V. 233. – N 5317. – P. 261–263.

112. *Barnes C., Barton D., Fawcett J., Thomas B.* Triterpenoids. Part X. The stereochemistry of lanostadienol (lanosterol)//*J. Chem. Soc.* – 1953. – P. 576–579.
113. *Barrett I., Linstead R.* Fused carbon rings. Part V. Methods for the synthesis of reduced dicyclic systems//*J. Chem. Soc.* – 1935. – P. 1069–1071.
114. *Bastiansen O., Hassel O.* Structure of the so-called cis decalin//*Nature.* – 1946. – V. 157. – N. 3997. – P. 765.
115. *Bendoraitis J.* Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum, aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes//In: *Advances in organic geochemistry.* – 1973. – Paris: Ed. Technip. – 1974. – P. 209–224.
116. *Blanchard K., von Schleyer P.* Quantitative study of the interconversion of hydrindane isomers by aluminum//*J. Org. Chem.* – 1963. – V. 28. – P. 247–248.
117. *Brassell S., Eglinton G., Fit Juamo*//These the XII International Meeting on Organic Geochemistry. Julich: Pergamon. – 1985. – P. 38.
118. *Browne C., Rossini F.* Heats of combustion, formation, and isomerization of the cis and trans isomers of hexahydroindan//*J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – P. 927–931.
119. *Brutcher F., Barr T., Pearson N.* The conformations of substituted cyclopentanes. I. The infrared analysis and structure of the α -Halocamphors, the α -Halo-2-indanones and the α -Halocyclopentanones//*J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81 – P. 4915–4920.
120. *Cahn R.S., Ingold C., Prelog V.* Specification of Molecular Chirality//*Angewandte Chemie International Edition in English.* – 1966. – V. 5. – P. 385–415.
121. *Chan S., Zinn J., Fernandez J., Gwinn W.* Trimethylene Oxide. I. Microwave Spectrum, Dipole Moment, and Double Minimum Vibration//*J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 33. – P. 1643–1655.
122. *Chappe B., Michaelis W., Albrecht P.* Molecular fossils of archaebacteria as selective degradation products of kerogen//*Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth.* Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press. – 1979. – P. 265–274.
123. *Clark R.C. Jr.* Occurrence of normal paraffin hydrocarbons in nature, Woods Hole Oceanogr. Inst. Woods Hole, Mass., Ref. no. 66-34, unpubl. manuscript, 1966.
124. *Cox H.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., H. van Koningsveld, Jansen J.C., B. van de Graaf, V.J. van Geerestein, Kanters J.A., Kruk C., Jans Bidadinan A.W.H.* Bicadinane, a C₃₀ pentacyclic isoprenoid hydro carbon found in crude oil//*Nature.* – 1986. – V. 319. – P. 316–318.
125. *Cox R., Maxwell J., Ackman R., Hooper S.* The isolation of a series of acyclic isoprenoid alcohols from an ancient sediment: Approaches to a study of the diagenesis and maturation of phytol//von Graertner, H. R.; Wehner, H. (Editors): *Advances in Organic Geochemistry.* – 1971. – Pergamon, Oxford-Braunschweig. – 1972. – P. 263–276.
126. *Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry.* IUPAC, 1957//*Journal of The American Chemical Society.* – 1960. – V. 82 – P. 5545–5574.
127. *Del Rio J., Philp R.P., Allen J.* Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above C₄₀) in oils and solid bitumens//*Org. Geochem.* – 1992. – V. 13. – P. 541.
128. *Del Rio J., Philp R.P.* Oligomerisation of fatty acids as a possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulphur containing compounds in sediments//*Org. Geochem.* – 1992. – V. 10. – N 6. – P. 869.
129. *Dessort D. and Connan J.*//In: *Proceedings of the 16th International Meeting on Organic Geochemistry, Slavanger, Norway, (K. Oygard, ed.).* – 1993. – P. 485–495.
130. *Djerassi C., Marshall D., Nakano T.* Optical rotatory dispersion studies. XIX. 8-Methylhydrindanonens//*J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80 – P. 4853–4857.
131. *Djerassi C., Mitschler L., Mitschler B.* Optical rotatory dispersion studies. XXII. Detection and stereochemical implication of hemiketal formation//*J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81. – P. 947–955.
132. *van Dorsselaer A., Enslinger A., Spyckerelle Ch., M. Dastillung M., Sieskind O., Arpino P., Albrecht P., Ourisson G., Brooks P.W., Gaskell S.J., Kimble B.J., Philp R.P., Maxwell J.R., Eglinton G.* Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇ to C₃₅) as ubiquitous geochemical markers//*Tetrahedron Letters.* – 1974. – N. 15. – P. 1349–1352.
133. *Douslin D., Hufmann H.* The heat capacities, heats of transition, heats of fusion

and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane//J. Am. Chem. Soc. - 1946. - V. 68 - P. 173-176.

134. *Egan C., Buss W.* Determination of the equilibrium constants for the hydrogenation mesitylene. The thermodynamic properties of the 1,3,5-trimethylcyclohexanes//J. Phys. Chem. - 1959. - V. 63. - P. 1887-1890.

135. *Eliel E., Pillar C.* The conformation of a six-membered ring cis-1,2 fused to a five-membered ring//J. Am. Chem. Soc. - 1955. - V. 77. - P. 3600-3604.

136. *Emery K.O.* The Sea off Southern California. - New York-London, Wiley Interscience. - 1960.

137. *Engler E.M., Blanchard K.R., Schleyer P.R.* Enhanced axial-equatorial enthalpy differences in the methyl adamantanes//J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1972. - V. 22. - P. 1210-1212.

138. *Ensminger A., Joly G., Albrecht P.* Rearranged steranes in sediments and crude oils//Tetrahedron Lett. - 1978. - N. 18 - P. 1575-1578.

139. *Ensminger, A., van Dorsselaer, A., Spyckerelle, C., Albrecht, P., and Ourisson, G.* Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In Tissot, B., and Bierner, F.//Advances in Organic Geochemistry. - 1973: Paris (Editions Technip). - P. 245-260.

140. *Epstein M., Barrow G., Pitzer K., Rossini E.* Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the dimethylcyclopentanes//Res. Nat. Bur. Stand. - 1949. - V. 43. - P. 245-250.

141. *Feibush B., Spialter L.* Differential gas-liquid chromatographic behavior in diastereoisomeric systems. Part II. Assignment of diastereomer configuration in 2,3-dipentylbutanes and 2,4-dypentylpentanes//J. Chem. Soc. B: Physical Organic. - 1971. - P. 111-115.

142. *Foote C., Woodward R.* Preparation and reactivity of bridge-substituted bicyclo[3.2.1]octyl and bicyclo[3.3.1]nonyl toluenesulfonates//Tetrahedron. - 1964. - N. 20. - P. 687-715.

143. *Francis M.J.O.* Monoterpene biosynthesis, In Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry, Goodwin T. W., ed., pt. 2, London-New York, Academic Press. - 1971. - P. 29-48.

144. *Fred M., Pletcher R.* Identification of Pennsylvanian lubricating oils by infrared absorption//J. Anal. Chem. 1949. - V. 21. - N 8. - P. 900.

145. *Frolov E.B.* Alkene/alkane correlations within olefin-containing Paleozoic crude oils from Oklahoma, and Texas//Org. Geochem. - 1995. - V. 23. - № 5. - P. 447.

146. *Frolov E.B., Melikhov V.A., Smirnov M.B.* Af-alkene/w-alkane distributions in Russian Precambrian and Palaeozoic oils// Selected papers from the 17th International Meeting in Organic Geochemistry. - San-Sebastian, Spain, 1995. - P. 507.

147. *Frolov E.B., Melikhov V.A., Smirnov M.B.* Natural radiolysis as a way of generation of olefins in crude oil: results of modeling irradiation of petroleum//Proceedings of the 30th International Geological Congress. - Beijing, China, 1996. - P. 888.

148. *Frolov E.B., Smirnov M.B.* Unsaturated hydrocarbons in crude oils//Org. Geochem. - 1994. - V. 21. - N 2. - P. 189.

149. *Frolov E.B., Smirnov M.B., Melikhov V.A., Vanyukova N.A.* Olefinic hydrocarbons of radiogenic origin in crude oil//Selected Papers from the 18th International Meeting in Organic Geochemistry. - Maastricht, Netherlands, 1997. - P. 24.

150. *Gallejos E.* Identification of new steranes, terpanes and branched paraffines in Green River Shale by combined capillary gas chromatography and mass spectrometry//Analyt. Chem. - 1971. - V. 43. - N 10. - P. 1151-1160.

151. *Granger R., Girard J.*//Bulletin de la Societe Chimique de France. - 1965. - P. 1704-1710.

152. *Grantham P., Posthuma J., Baak A.* Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils//Advances in Organic Geochemistry. Ed. Willey J. Oxford: Pergamon Press. - 1983. - P. 675.

153. *Granwell P.* Branched-chain and cyclopropanoid acids in a recent sediment//Chem. Geol. - 1973. - V. 11. - P. 307-313.

154. Greiner A., Spyckerelle C., Albrecht P. Aromatic hydrocarbons from geological sources. I. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives//Tetrahedron. – 1976. – V. 32. – P. 257–260.
155. Grosjean E., Love G.D., Stalvies C., Fike D.A. and Summons R.E. Origin of petroleum in the Neoproterozoic–Cambrian South Oman Salt Basin//Organic Geochemistry. – 2009. – V. 40. – P. 87–110.
156. Haak F.A., Van Nes K. Investigation into the olefinic components of a Pennsylvanian crude oil//J. Inst. Petr. London. – 1951. – V. 37. – P. 245.
157. Hala S., Novak J., Landa S. Methylhomologen des Diamantanes//Sbor. Vysoké Školy chem.-technol. Praha, 1969. – Ser. D. – V. 19. – P. 19.
158. Hamilton R., Johnston D.E., McKervey M.A., Rooney J.J. Gasphase conformational preference of the methyl group from equilibration of 1-, 3- and 4-methyldiamantane on a chlorinated platinum-alumina catalyst//J. Amer. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1972. – V. 22. – P. 1209–1210.
159. Hoering T.C. Olefinic hydrocarbons from Bradford Pennsylvania crude oil//Chem. Geology. – 1977. – V. 20. – P. 1.
160. Huckel W., Friedrich H. Zur Stereochemie bicyclischer Ringsystem III: Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate I. – Ann. – 1926. – V. 451. – P. 132–160.
161. Hussler H., Albrecht P. C₂₇–C₂₉ Monoaromatic anthrasteroid hydrocarbons in Cretaceous black shales//Nature. – 1983. – V. 304. – P. 262–263.
162. Hussler G., Albrecht P., Ourisson G., Cesario M., Guilhem J., Pascard C. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum//Tetrahedron Lett. – 1984a. – V. 25. – P. 1179–1182.
163. Hussler G., Connan P., Albrecht P. Novel families of tetra and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils//Organ. Geochem. – 1984b. – V. 6. – P. 39–49.
164. Jiang Zhusheng, Fowler M.G., Lewis C.A. and Philp R.P. Polycyclic alkanes in a biodegraded oil from the Kelamayi Basin, northwestern China//Organic Geochemistry. – 1990. – V. 15. – P. 35–46.
165. Johns R.B., Belsky T., McCarthy E.D., Burlingame A.L., Hagg P., Schnoes H.K., Richter W., Calvin M. The organic geochemistry of ancient sediments. Part II//Geochim. Cosmochim. Acta. – 1966. – V. 30. – P. 1191–1222.
166. Kilpatrick J., Pitzer K., Spietzer R. The Thermodynamics and Molecular Structure of Cyclopentane//J. Am. Chem. Soc. – 1947. – V. 69. – P. 2483–2488.
167. Kimble B.J., Maxwell J.R., Philp R.P., Eglinton G., Albrecht P., Ensminger A., Arpino, P., and Ourisson, G. Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale//Geochim. Cosmochim. Acta. – 1974. – V. 38. – P. 1165–1181.
168. Krey J. Die Urproduktion des Meeres, In Erforschung des Meeres, Dietrich G., ed., Frankfurt, Umschau. – 1970. – C. 183–195.
169. Largen C., Kadonri A., Derenne S., Casadevall E.//These the XII International Meeting on Organic Geochemistry. Julich: Pergamon. – 1985. – P. 22.
170. Lindeman L., Tourneau R. New information on the composition of petroleum//Proc. 6th World Petrol. Congr (Frankfurt a. M.), 1963. – Sect. V. – Pap. 14.
171. Linstead R., Meade E. Fused carbon rings. Introduction and Part I. The fusion of five-membered rings in the cis- and trans-positions. The synthesis of [0.3.3]-bicyclooctanones and related compounds//J. Chem. Soc. – 1934. – P. 935–946.
172. Lipsky S. & Duffy M. High temperature gas chromatography the development of new aluminum clad flexible with silica glass capillary columns coated with thermostable non-polar phase//J. High Resol. Chromatogr. Commun. – 1986. – V. 9. – P. 725.
173. Ludwig B., Hussler G., Wehrung P., Albrecht P. C₂₆–C₂₉ triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleum//Tetrahedron Lett. – 1981. – V. 22. – P. 3313–3316.
174. Mackenzie A. Advances in Petroleum Geochemistry. L.: Academic Press. – 1984. – V. 1. – P. 115.
175. Mackenzie A., Hoffman C., Maxwell J. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France. III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons//Geochim. cosmochim. acta. – 1981. – V. 45. – P. 1345–1355.

176. *MacLean J., Eglinton G., Douraghi-Zadach K., Ackman R.*//Nature. – 1968. – 218. – P. 1019.
177. *Mair B.* Terpenoids fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons//Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1964. – V.28. – P. 1303–1321.
178. *Mann G.* Tetrahedron, 1967. – V. 23. – P. 3375.
179. *Maxwell J., Cox R., Ackman R., Hooper S.* The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from an ancient sediment//Adv. in Org. Geochem. – Pergamon Press, Oxford. Braunschweig. – 1972. – P. 277–291.
180. *Moldowan J.M., Fago F.* Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum//Geochim. cosmochim. acta. – 1986. – V. 50. – P. 343–351.
181. *Moldowan J.M., Seifert W.K.* First discovery of botryococcane in petroleum//J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1980. – P. 912–914.
182. *Mulheirn L., Ryback G.* Stereochemistry of some steranes from geological sources//Nature. – 1975. – V. 256. – N 5515. – P. 301–302.
183. *Mulheirn L., Ryback G.* Isolation and structure analysis of steranes from geological sources//Advances in organic Geochemistry. Madrid: Enadimsa. – 1977. – P. 173–192.
184. *Murphy M., Me Cormick A., Eglinton G.* Perhydro- β -carotene in Green River shale//Science. – 1967. – V. 157. – P. 1040.
185. *Norden S., Christofers J., Rulkotter J.*//The 24th International Meeting on Organic Geochemistry, Book of Abstracts, Bremen, 2009. – 526 p.
186. *Otto A., Walther H., Puttmann W.* Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisslster basin, Germany//Org. Geochem. – 1997. – Vol. 26 – N 1/2. – P. 105–115.
187. *Parks G., Hatton J.* Thermal Data on Organic Compounds. XXIV. The Heat Capacities, Entropies and Free Energies of cis- and trans-Decahydronaphthalene//J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – P. 2773–2775.
188. *Peakman T., Farrimond P., Brassell S., Maxwell J.*//These XII International Meeting on Organic Geochemistry. – Julich: Pergamon, 1985. – P. 43.
189. *Pecque M., Delfolie-Bove J., Degrave J., Maurel R.*//Bull. Soc. Chim. France. – 1969. – N 4 – P. 1333.
190. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide. Prentice Hall, 1993. – 363 p.
191. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide: 2nd ed. Cambridge University Press. – 2005. – V. 1. – 471 p.; – V. 2. – 1155 p.
192. *Picci S., Pino P., Strino E.* Gazz. Chim. Ital., 98, 421 (1968).
193. *Pitzer K., Donath W.* Conformations and Strain Energy of Cyclopentane and its Derivatives//J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – P. 3213–3218.
194. *Putcher R.* Isolation of olefins from Bradford crude oil//J. Anal. Chem. – 1952. – V. 24. – N 10. – P. 1551.
195. *Pum J., Ray J., Smith G., Whitehead E.* Petroleum triterpane fingerprinting of crude oils//Anal. Chem. – 1975. – V. 47. – N 9. – P. 1617–1622.
196. *Riolo J., Albrecht P.* Novel arrangement ring C monoaromatic steroid hydrocarbons in sediments and petroleum//Tetrahedron Lett. – 1985. – V. 26. – P. 2701–2704.
197. *Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J.* Distribution of aromatic steroids in geological sample: Their evaluation as geochemical parameters//Advances in Organic Geochemistry. Org. Geochem. – 1986. – V. 10. – P. 981–990.
198. *Qainkert G.*//Experiment – 1957. – 13. – P. 381–389.
199. *Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M.* The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products//Pure and Appl. Chemistry, 1979. – V. 51. – P. 709–729.
200. *Roberts J., Christl M., Reich H.* Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 chemical shifts of methycyclopentanes, cyclopentanols, and cyclopentyl acetates//J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93. – P. 3463–3468.
201. *Rubinstein L., Albrecht P.* Occurrence of nuclear methylated steranes in a shale//J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1975. – N 24. – P. 957–958.
202. *Rulkotter J. and Wendisch D.* Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagas-

car asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening//*Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1982. - V. 46. - P. 1545-1553.

203. *Seifert W.* Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks//*Geochim. et cosmochim. Acta.* - 1978. - V. 42. - P. 47-484.

204. *Seifert W., Carlson R., Moldowan J.* Geomimetic synthesis, structure assignment, and geochemical correlation application of monoaromatized petroleum steranes//*Advances in Organic Geochemistry*. Bergen: J. Wiley. - 1983. - P. 710-724.

205. *Seifert W., Moldowan J.* Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils//*Geochim. et cosmochim. Acta.* - 1978. - V. 42. - P. 77-95.

206. *Seifert W., Moldowan J., Smith G., Whitehead E.* First proof of structure of a C₂₈-pentacyclic triterpane in petroleum//*Nature.* - 1978. - V. 271. - P. 436-437.

207. *Schaeffle J., Ludwig B., Albrecht P., Ourisson G.* Hydrocarbures aromatiques d'origine geologique II//*Tetrahedron Lett.* - 1977. - V. 41. - P. 3673-3676.

208. *Schmitter J., Sucrow W., Arpino P.* Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers: 8,14-seco-hopanes in a Nigerian crude oil//*Geochim. cosmochim. acta.* - 1982. - V. 46. - P. 2345-2350.

209. *Sieskind O., Loly G., Albrecht P.* Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals//*Geochim. cosmochim. acta.* - 1979. - V. 43. - P. 1675-1679.

210. *Simoneit B., Burlingame A.* Study of the organic matter in the DSDP (JOIDES) cores, legs 10-15//*Advances in organic geochemistry*. P.: Technip. - 1973. - P. 629-648.

211. *Simoneit B., Grimalt J., Hwang T., Cox R.E., Hatcher P.G., and Nissenbaum A.* Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals//*Org. Geochem.* - 1986. - V. 10. - P. 877-889.

212. *Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., Ourisson G.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. III. A tetrahydrochrysene derived from triterpenes in recent and old sediments: 3,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene//*J. Chem. Res.* - 1977. - P. 330-331.

213. *Stransky K., Streibi M., Sorm F.* über einen neuen Typ verzweigter Paraffine aus dem Wacks der Honigbiene//*Coll. Czech. Chem. Commun.* - 1966. - Vol. 31. - P. 4694-4702.

214. *Tissot B., Deroo C., Hood A.* Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River formation//*Geochim. and Cosmochim. Acta.* - 1978. - V. 42. - P. 1469.

215. *Vais J., Burkhard J., Landa S.*//*Chem.* - 1969. - 9. - N 7. - P. 268-269.

216. *Vanek J., Podrouzkova B., Landa S.* Gas chromatographic behaviour of tricyclic saturated hydrocarbons//*J. Chromatogr.* - 1970. - V. 52 - P. 77-86.

217. *Wakeham S., Schaffner G., Geiger W.* Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis//*Geochim. cosmochim. acta.* - 1980. - V. 44. - P. 415-429.

218. *Wang Z., Yang C., Fingas M., Hollebone B.* Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source identification of spilled lighter petroleum products//*Environ. Sci. Technol.* - 2005. - V. 39. - P. 8700-8707.

219. *Whitehead E.* The structure of petroleum pentacyclanes//In: *Advances in organic geochemistry*, 1973. - Paris: Ed. Technip. - 1973. - P. 225.

220. *Yew F., Mair B.* Isolation and identification of C₁₃ to C₁₇ alkyl-naphthalenes, alkyl-biphenyls and alkyl-dibenzofurans from the 275 °C to 305 °C dinuclear aromatic fraction of petroleum//*Anal. Chem.* - 1966. - V. 38. - P. 231-237.

Часть II

ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

В науке никаких авторитетов нет, кроме авторитета факта.

И.П. Павлов

Идентификация в нефтях, углях, сланцах, других горючих ископаемых большого числа реликтовых углеводородов (УВ) – соединений, сохранивших основные черты строения исходных биоорганических молекул, безусловно, является одним из важнейших достижений органической геохимии второй половины XX века.

В настоящее время при решении ряда геохимических задач широко используются количественные показатели распределения УВ на молекулярном уровне. Считается, что из многих показателей особо высокой информативностью обладают УВ-биомаркеры – стераны и терпаны. Это связано с широким применением высокоэффективной газожидкостной и жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии с компьютерной обработкой данных. При выявлении нефтегазоматеринских толщ, наряду с учетом количественных характеристик органического вещества (ОВ), необходимо определять фациально-генетический тип керогена и степень его термической зрелости. В последнее время для характеристики и оценки материнских пород широко применяется (особенно за рубежом) стандартный пиролитический метод «Rock-Eval».

Лаборатория химии углеводородов нефти кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в течение ряда лет проводит фундаментальные исследования в области нефтегазопроисковой и нефтегазопромысловой геохимии. Наши исследования направлены на изучение закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров (ациклических и циклических) и преобразованных углеводородов (в частности, алмазоподобного строения) в нефтях и конденсатах разного возраста и генезиса, а также на поиск возможных путей образования нефтяных углеводородов.

Мы пытаемся выявить новые возможности применения закономерности распределения указанных выше УВ в нефтегазопроисковой и нефтегазопромысловой геохимии.

Вместе с тем, как будет показано ниже, наши исследования выявили, что даже общепринятые геохимические показатели, базирующие на соотношениях циклических углеводородов, не всегда правильно интерпретируются геохимиками. Это обусловлено тем, что далеко не всегда

ясно происхождение того или иного углеводорода. Для правильной интерпретации данных необходимо знать:

- происхождение УВ;
- относительную термодинамическую устойчивость УВ;
- кинетику пространственной и структурной изомеризации;
- закономерности изменения УВ состава нефтей и конденсатов в процессах созревания, миграции, биodeградации и т.д.
- закономерности изменения УВ состава нефтей в зависимости от различных пластовых температур залегания и др.

Эти процессы практически не влияют на кероген и асфальтены рассеянного и концентрированного (нефти) органического вещества.

При диагностике материнских толщ корреляция в системе нефть–рассеянное органическое вещество (РОВ) пород – задача значительно более сложная и менее однозначно решаемая, чем геохимическое сопоставление нефтей. Это объясняется, прежде всего, тем, что нет абсолютного тождества между УВ нефтей и РОВ материнских пород. Уже на этапах первичной миграции вплоть до формирования концентрированных скоплений в залежах происходит дифференциация состава подвижной так называемой микронепфти (по Н.Б. Вассоевичу) за счет многих природных процессов: сорбции, диффузии, растворения в сжатых газах, пластовых водах и т.д. С другой стороны, возможны техногенные и природные контаминации сингенетичных РОВ углеводородами нефтяных добавок в буровой раствор и подвижных эпибитумоидов. Достаточно сказать, что остаточный битумоид в РОВ по компонентному составу систематически и существенно отличается от нефтей, что находит отражение и в некоторых различиях УВ-состава последних и ОВ пород.

В связи с этим мы пришли к выводу, что кроме изучения пород и нефтей по стандартной схеме для выявления нефтематеринских толщ и решения ряда других геохимических задач, необходимо изучать и распределение углеводородов на молекулярном уровне в продуктах мягкого термоллиза керогена и асфальтенов битумоидов пород и нефтей. То есть для получения геохимической информации с меньшими искажениями, происходящими из-за перечисленных выше причин, необходима разработка мягкого термоллиза ОВ (керогена, асфальтенов и т.д.) с последующим изучением распределения легко- и высококипящих углеводородов на молекулярном уровне [Гордадзе Г.Н., 2002].

Поскольку именно в керогене содержится основная масса органического вещества осадочных пород, он сохраняет в своем составе неизменные нативные фрагменты исходных биологических структур – потенциальных источников образования реликтовых УВ-соединений или УВ-биомаркеров. По их составу можно не только судить о химической структуре исходной биомассы, но и проводить генетическую корреляцию нафтидов.

В настоящее время одна из актуальных проблем органической геохимии – это необходимость более глубокого изучения строения и состава керогена и асфальтенов, а также связанных с ними УВ. Лучшим методом для решения такой задачи является мягкий термоллиз керогена,

асфальтенов, смол и т.д. С одной стороны, термический крекинг становится одним из перспективных методов исследования состава и строения сложных органических соединений, с другой стороны, – важнейшим методом моделирования естественных природных процессов.

Как известно, термические и термокаталитические превращения органического вещества пород и нефтей происходят по мере погружения осадочных толщ (с увеличением глубины и температуры) параллельно катагенезу вмещающих отложений. Термокаталитические процессы приводят к изменению состава и свойств органического вещества и нефтей при отсутствии окислителей и обусловлены имеющимся запасом потенциальной химической энергии. Они активируются повышенными температурами и действием природных катализаторов. При уменьшении или полном отсутствии каталитического влияния пород происходят в основном термические превращения нефтей и органического вещества. Таким образом, термолит в естественных природных условиях можно рассматривать как частный случай катагенетических преобразований нафтидов в природе.

Использование термической и термокаталитической деструкции как способа моделирования отдельных сторон процесса нефтегазообразования началось с работ А.И. Богомолова, Ал.А. Петрова, Т.В. Тихомоловой, О.А. Арефьева и ряда зарубежных ученых – М.А. Бестужева, Э. Эйсма, Дж. Юрга, Б. Тиссо, М. Луи, Х.Д. Вельте и многих других. Ими были проведены многочисленные исследования низкотемпературной деструкции индивидуальных веществ (жирных кислот, органических спиртов, высокомолекулярных углеводородов), природных объектов (восков, спорополленина и др.), компонентов нефтей (смол, асфальтенов, высших фракций) как в присутствии различных катализаторов, так и без них при атмосферном и повышенном давлении. Проведенный в этом направлении цикл работ позволил установить ряд принципиальных особенностей механизма образования и дальнейших превращений нефти под действием факторов катагенеза [Андреев П.Ф. и др., 1958; Мартин Д.Л. и др., 1964; Глебовская Е.А., 1984; Петров Ал.А., 1971; 1974; 1984; Сафонова Г.И., 1974; Соколов В.А. и др., 1972; Соловьева И.А. и др., 1988; Хант Дж.М., 1982; Хотынцева Л.И., 1984; Шиманский В.К. и др., 1988; Behar F. et al., 1991; Connan I. et al., 1975; Hunt J.M., 1991; Harwood P.I., 1977; Ishiwatari R. et al., 1976; 1977; 1978; Rafalska-Bloch I. et al., 1988]. Данные по термическим превращениям органического вещества также широко используются при моделировании процессов происхождения и дальнейшей эволюции нефтей, поскольку установлена определенная общность закономерностей их изменений в природных и лабораторных процессах.

Нами разработан метод мягкого термолитиза керогена и асфальтенов, а также фракций нефтей и битумоидов, выкипающих выше 350 °С, с последующим изучением распределения как ароматических углеводородов состава C₈, легких углеводородов состава C₅–C₈, так и высокомолекулярных УВ-биомаркеров, адамантанов и диамантанов [Гордадзе Г.Н., 2002].

Глава 1

ТЕРМОЛИЗ И ТЕРМОКАТАЛИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УВ НЕФТИ

Известно, что нафтеновые нефти из-за специфики их образования или процессов биodeградации часто бывают лишены как высокомолекулярных реликтовых углеводородов (биомаркеров), так и нативных легкокипящих соединений. На хроматограммах таких нефтей присутствует сплошной неподделанный «горб». Состав таких нефтей обычно трансформируется в результате вымывания водой легких углеводородов и миграции. Поэтому искусственное получение бензинов путем термоллиза высших фракций исследуемых нефтей можно рассматривать как своего рода попытку получения информации об индивидуальном углеводородном составе, чаще всего не определяемом в нефтях этой группы.

Кроме того в некоторых нефтях как нафтенового основания типа Б, так и парафинового основания типа А (по классификации Ал.А. Петрова) практически отсутствуют асфальтены. Ранее [Гордадзе Г.Н. и Кошелев В.Н., 2001; 2002; Гордадзе Г.Н. и др., 1986; Гордадзе Г.Н. и Петров Ал.А., 1985а] было показано, что в результате термоллиза асфальтенов одновременно образуются все изомеры аренов состава C_8 , а концентрации этилбензола в нефти и продуктах термоллиза асфальтенов примерно равны. Нам представляется, что одним из возможных путей определения генетического родства (или различия) нефтей является мягкий термоллиз тяжелого остатка их фракций с последующим изучением распределения ароматических углеводородов состава C_8 в продуктах нагрева. Интерес к этим углеводородам особенно высок в связи с частым отсутствием их в нефтях типа Б.

Поэтому авторами был разработан метод мягкого термоллиза фракций нефтей, выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим изучением распределения легких УВ на молекулярном уровне [Гордадзе Г.Н. и Соломатина И.П., 1992а].

Методика исследований. В ампулу размером 60×8 мм загружается фракция нефти, выкипающая выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Над ней на расстоянии примерно 30 мм помещали отделенный от нефти сеткой катализатор–алюмосиликат. Таким образом, в результате нагревания образцов только продукты термоллиза могли входить в контакт с алюмосиликатным катализатором. Термоллиз проводили при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масса образца составляла около 300 мг, соотношение нефть:катализатор 1:4, время проведения реакции термоллиза около 5 часов. Анализ УВ состава C_5 – C_8 и аренов состава C_8 в продуктах термоллиза проводили в паровой

фазе аналогично анализу продуктов термоллиза асфальтенов [Гордадзе Г.Н., 2002].

Углеводороды состава C_5-C_8 . Результаты анализа УВ состава C_5-C_8 в продуктах термоллиза фракций, выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, как парафинистых нефтей типа А, так и нафтенowych типа Б привели к выводу, что их распределение не отражает генетической связи нафтидов. Особенно это касается нафтенowych нефтей типа Б. Как правило, в нативных бензинах этих нефтей в отличие от бензинов продуктов термоллиза наблюдаются более низкие концентрации *n*-алканов и 2-метилалканов. Среди алканов в продуктах термоллиза отмечаются повышенные содержания (по сравнению с нативными бензинами) *n*-алканов, 2- и 3-метилпентанов и 2,3-диметилбутана. Среди цикланов в нативных бензинах значительно больше шестичленных структур по сравнению с продуктами термоллиза.

Ароматические углеводороды состава C_8 . Применение катализатора для предложенной модифицированной реакции термоллиза фракций нефтей, выкипающих при температуре выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, необходимо, так как только в этом случае становится возможным анализировать ароматические УВ состава C_8 в паровой фазе без предварительного отделения от насыщенных и ненасыщенных структур. Образование ненасыщенных УВ неизбежно при чисто термическом крекинге.

Объектом исследования являлись специально подобранные нефти нафтенowego основания типа Б и парафинового основания типа А месторождений Западной Сибири и других нефтеносных районов. По Старогрозненскому месторождению выбраны нефти, различные по химическому типу, но находящиеся в едином генетическом ряду [Петров Ал.А., 1984]. Характеристика нефтей, взятых для термоллиза, приведена в табл. II.1.

Из табл. II.1 видно, что в результате термоллиза образуются одновременно все изомеры аренов C_8 , причем относительная концентрация этилбензола во всех случаях значительно выше равновесной. Данное обстоятельство позволяет рассматривать его как генетический показатель при геохимической корреляции нефтей.

Относительная концентрация этилбензола в продуктах термоллиза изученных нефтей находится в диапазоне 12,0–32,1 %. Для нефтей одного и того же месторождения его концентрации довольно близки. Так, для нефтей Старогрозненского месторождения разного химического типа относительные концентрации этилбензола близки и колеблются в диапазоне 15,9–19,5 %. На основании геологических данных убедительно было показано генетическое единство нефтей Старогрозненского многопластового месторождения.

Из таблицы следует также, что концентрации этилбензола в продуктах термоллиза нефтей разных месторождений приблизительно разделяются на две группы: 12–16 % и 17–32 %. По мнению авторов, такая дифференциация генетически связана с типом исходной для нефтей биомассы. В частности, преимущественно сапропелевое органическое вещество способствует генерации сравнительно высоких содержаний

Таблица II.1

Распределение ароматических углеводородов состава C_8 в продуктах термоллиза фракций нефтей, выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Месторождение	Номер скважины	Арены состава C ₈ , %				$\frac{\text{Этилбензол}}{\sum \text{ксилолов}}$
		этилбензол	ксилолы			
			орто-	мета-	пара-	
Северо-Толькинское	302	13,7	18,2	61,2	6,9	0,16
	303	12,0	11,1	69,2	7,7	0,14
Ван-Еганское	113	32,1	22,6	33,4	11,9	0,47
	135	29,1	25,4	37,6	7,9	0,41
	109	26,2	27,6	36,4	9,8	0,36
Русское	27	16,9	23,9	46,9	12,3	0,20
Старогрозненское	17-977	15,9	23,8	52,6	7,7	0,19
	8	19,5	31,4	39,1	10,0	0,24
	642	16,7	27,2	43,0	13,1	0,20
	650	19,5	24,2	44,6	11,7	0,24
Нафталанское	88	15,0	23,9	47,1	14,0	0,18
Банка Дарвина	595	23,8	15,3	53,3	7,6	0,31

этилбензола, а гумусовое – небольших его концентраций. Однако, как будет показано ниже, необходимо рассматривать, наряду с относительной концентрацией этилбензола, и относительные концентрации орто- и мета-ксилолов, поскольку относительно маленькие концентрации этилбензола бывают и в продуктах термоллиза сильно преобразованного органического вещества.

Углеводороды-биомаркеры. Интересно было выяснить, как меняется состав высокомолекулярных циклических биомаркеров в результате каталитических превращений высокомолекулярных (выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) насыщенных фракций.

В качестве объекта исследования были отобраны нефти разного возраста, степени преобразованности и химического типа (по классификации Ал.А. Петрова). Генотип нефтей определяли на основании распределения высокомолекулярных полициклических углеводородов-биомаркеров – стеранов и терпанов, а также алканов. В табл. II.2 дана генетическая характеристика исследованных нефтей. Образцы 1, 4–11 являются представителями нефтей морского генезиса, а образцы 2 и 3 – континентального (рис. II.1). Были специально отобраны нефти, залегающие в породах разного возраста. Так, образцы нефтей 1–3, 11 – кайнозойские, 4–6 – мезозойские, образцы 7–9 залегают в палеозое, а образец 10 – в протерозое. Нефть месторождения Восточно-Сарутаюское (образец 7) интересна тем, что имеет высокую концентрацию высокомолекулярных *n*-алканов, крайне низкие относительные концентрации пристана и фитана и низкий нефтено-ароматический «горб», что говорит о наземном органическом веществе. В то же время распределение стеранов и терпанов и величина отношения пристан/фитан свидетельствуют о морском типе исходного органического вещества. Кроме того, данная нефть интересна необычным распределением терпанов [Гордад-

Таблица II.2

Генетическая характеристика исследованных нефтей

Но- мер об- разца	Месторождение, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Хими- ческий тип нефти	Тип ис- ходного ОВ	Нефтегене- рирующие породы
1	Анастасиевско- Троицкое, скв. 1616	1500–1516	N_1 , IV гори- зонт	B^2	Морское	Глинисто- карбонатные
2	Верхнее-Эчинское, скв. 16	1211–1225	N_1	A^1	Континен- тальное	Глинистые
3	Южно-Невежское, скв. 1-П	1950–2100	N_1	A^1	То же	То же
4	Зимнее, скв. 14	2344–2360	K_1	A^1	Морское	»
5	Салымское, скв. 49	2820–2830	J_3 , пласт $Ю_0$	A^1	То же	Глинисто- кремнистые
6	Сорымское, скв. 5	2839–2852	J_2 , пласт $Ю_2$	A^1	»	Глинисто- карбонатные
7	Восточно-Сарута- йское, скв. 21	4526,4–4562	D_3	A^1	Прибреж- но-морское	Глинистые
8	Медын Море 2, скв. 2	3080–3097	D_1	A^1	Морское	То же
9	Паханческое, скв. 1	4268–4334	S_2	A^1	То же	»
10	Ярактинское, скв. 16	2685–2687	V , пласт В-13	A^1	»	Карбонатные
11	Балаханское, скв. 38	1290–1302	N_1	B^2	»	То же

зе Г.Н. и др., 2005]. Представителем наиболее древних нефтей является нефть месторождения Ярактинское (образец 10). Эта нефть морского генезиса, но в отличие от других она содержит гомологические ряды 12- и 13-метилалканов [Макушина В.М., 1978] и отличается большим содержанием трициклических терпанов (хейлантанов). Следует также отметить нефть месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт, образец 1), имеющую наименьшую степень преобразованности из изученных ($K_{зр}^1 = 0,33$, $K_{зр}^2 = 0,52$) в которой отсутствуют *n*-алканы (типа B^2 по классификации Ал.А. Петрова) и которая содержит большие количества углеводородов каркасного строения ($K_{зр}$ – коэффициент зрелости). Биодegradированной также является нефть месторождения Балаханское (образец 11, рис. II.1). Образцы 2–5, 7–9 генерированы глинистыми (величина отношения диа/рег (табл. II.3) стеранов $0,36 \div 0,89$), образцы 1 и 6 – глинисто-карбонатными (диа/рег = $0,33$), а образцы 10 и 11 – карбонатными (диа/рег = $0,17 \div 0,18$) толщами. Характеристика исследованных нефтей по стеранам и терпанам дана в табл. II.3 и II.4 соответственно.

Насыщенные углеводороды, выкипающие при температуре больше 350°C подвергали катализу в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата. Катализ в присутствии бромистого алюминия прово-

Рис. II.1. Хроматограммы сырых нефтей месторождений Паханческое (а), Балаханское (б) и Верхне-Эчинское (в)

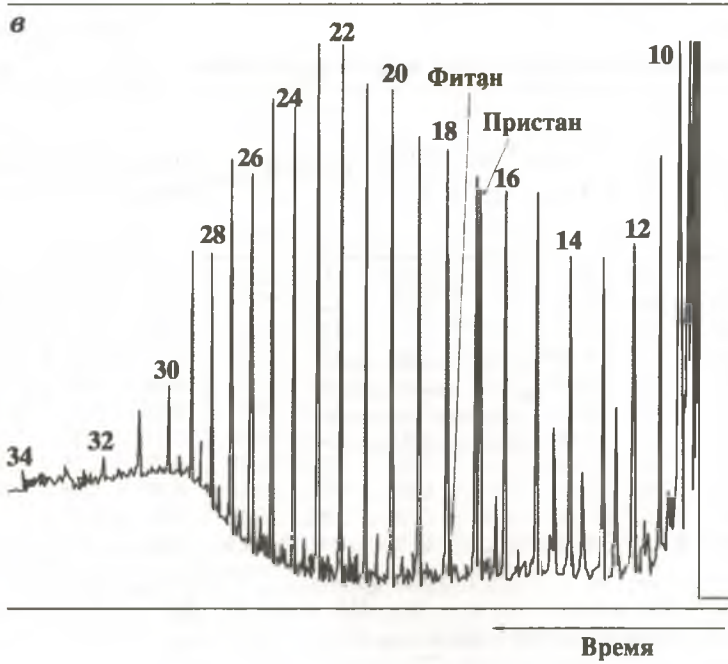
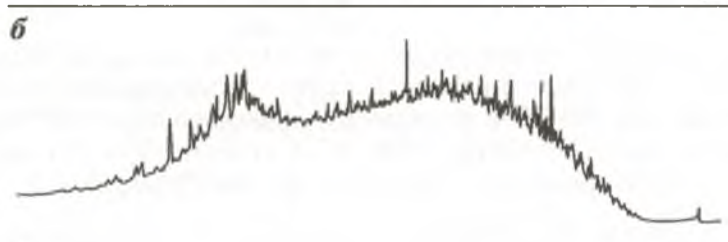
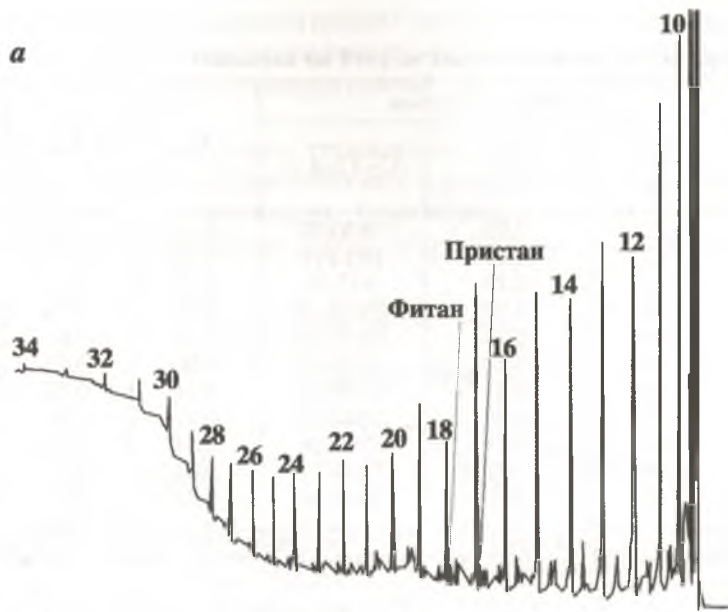


Таблица II.3

Характеристика исследованных сырых нефтей по стеранам

Номер образца (см. табл. II.2)	Регулярные стераны			$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	диа рег
	$\frac{C_{27}}{C_{29}}$	$\frac{C_{28}}{C_{29}}$	$C_{27}:C_{28}:C_{29}$			
1	0,75	0,93	28:35:37	0,33	0,52	0,33
2	0,13	0,19	10:14:76	0,47	0,70	0,36
3	0,13	0,23	9:17:74	0,47	0,63	0,42
4	0,86	0,92	31:33:36	0,50	0,78	0,58
5	0,81	0,78	31:30:39	0,55	0,84	0,65
6	0,84	0,78	32:30:38	0,50	0,82	0,33
7	0,64	0,65	28:28:44	0,44	0,73	0,67
8	0,73	0,68	30:28:42	0,51	0,76	0,42
9	1,03	0,77	37:27:36	0,54	0,79	0,83
10	0,16	0,22	12:16:72	0,51	0,82	0,18
11	0,78	1,02	28:36:36	0,34	0,56	0,17

Примечание. $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{зр}^2 = \alpha \beta / (\alpha \beta + \alpha R)$, стераны C_{29} , диа – 10α , 13β , 17α , $20S$ и $20R$ диахолестаны, регулярные – $5\alpha(\alpha)$, $14\alpha(\alpha)$, $17\alpha(\alpha)$, $20S$ и $20R$ холестаны.

дился при комнатной температуре и продукты катализа отбирались в разное время – через 0,5; 3 и 20 ч. Катализ в присутствии алюмосиликата проводился при 275 °С в течение 2 ч. Алюмосиликат предварительно активировался при температуре 400 °С в течение 5 ч. Из катализаторов выделялась ПЦП-фракция методом высокоэффективной жидкост-

Таблица II.4

Характеристика исследованных сырых нефтей по терпанам

Номер образца (см. табл. II.2)	$\frac{T_s}{(T_s + T_m)}$	$\frac{T_s}{T_m}$	$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{M_{30}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{нео\Gamma_{29}}{\Gamma_{29}}$	$\Gamma_{27}:\Gamma_{29}:\Gamma_{30}:\Gamma_{31}$	$\frac{\text{три}}{\text{пента}}$	$\frac{\Gamma_{30}}{Ст_{29}}$	$\frac{\text{тетра}}{\text{три}}$	$\frac{\text{диа}\Gamma_{30}}{\Gamma_{30}}$
1	0,5	1,0	0,61	0,15	0,22	18:24:40:18	0,02	6,85	5,00	0,04
2	0,3	0,4	0,52	0,14	0,00	12:22:42:24	0,01	1,84	9,33	0,07
3	0,1	0,2	0,71	0,26	0,05	11:23:33:33	0,01	3,78	7,20	0,05
4	0,3	0,5	0,49	0,09	0,40	10:17:34:39	0,08	0,97	0,57	0,03
5	0,5	1,0	0,56	0,18	0,57	28:18:31:23	0,06	0,49	0,44	0,19
6	0,4	0,6	0,64	0,11	0,23	15:21:33:31	0,13	1,32	0,53	0,04
7	0,5	0,9	0,92	0,12	1,17	61:14:15:10	1,12	0,52	1,14	3,54
8	0,7	1,9	0,58	0,04	0,69	31:18:32:19	0,20	1,28	1,48	0,20
9	0,6	1,5	0,74	0,06	0,60	32:21:29:18	0,49	1,08	0,85	0,42
10	0,7	2,3	1,35	0,08	0,30	24:34:26:16	2,91	0,12	0,10	0,18
11	0,5	0,9	0,46	0,12	0,26	14:22:43:21	0,04	1,1	0,77	0,05

Примечание. T_s – 22,29,30-трисноргопан – 17α -метил, 18α ; T_m – 22,29,30-трисноргопан – 18α -метил, 17α ; Γ – 17α , 21β гопан C_{30} ; M – 17β , 21α моретан C_{29} ; три – 13β , 14α трициклический терпан C_{23} , пента – гопан C_{30} .

ной хроматографии. Хроматографию проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором. Разделение проводили на полупрепаративной колонке «ENERGY ANALISIS (NH₂)» (схема 1).

Терпаны. Распределение терпановых углеводородов в исследуемых нефтях и продуктах каталитических превращений насыщенных высокомолекулярных углеводородов (выкипающих выше 350 °С) приведено в табл. II.5, а типичные масс-хроматограммы терпанов (m/z 191)

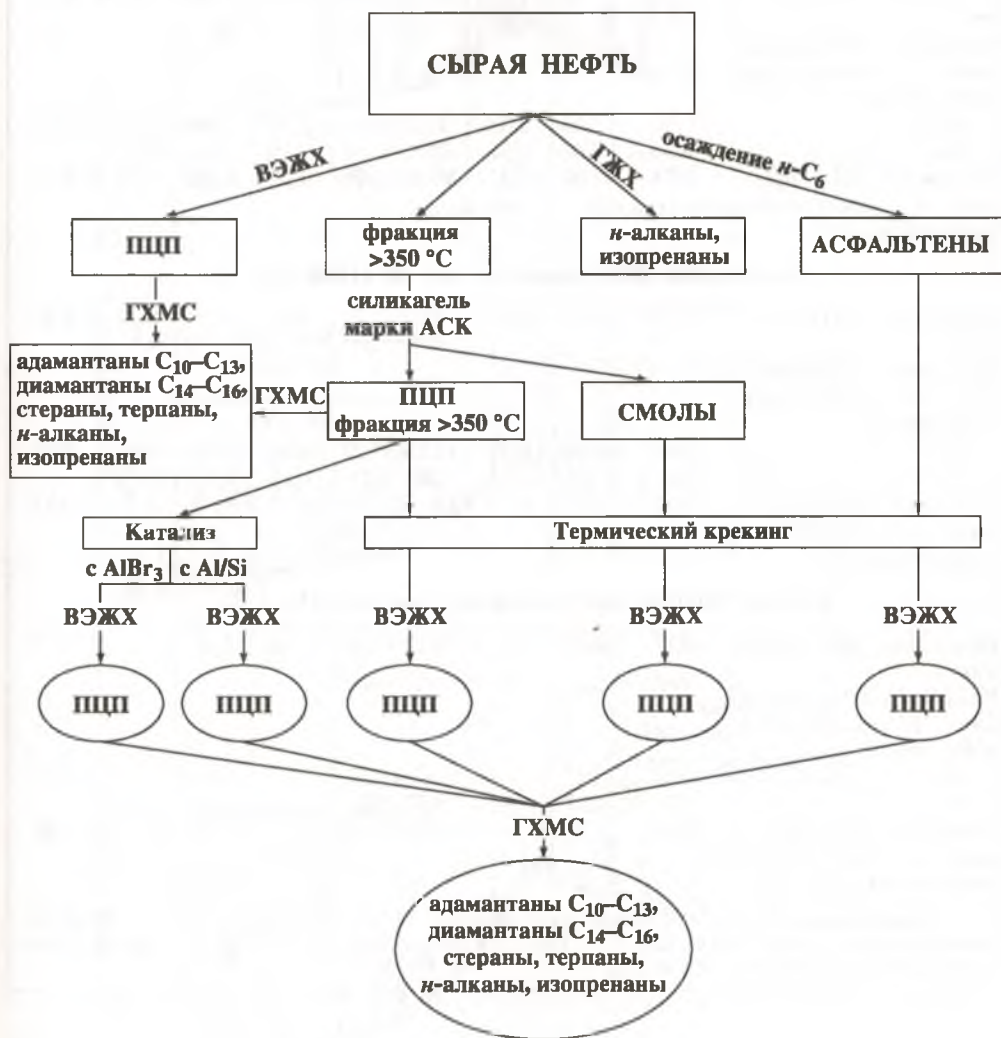


Схема 1. Исследования нефтей, продуктов термического крекинга и катализа ПЦП-фракций, смол и асфальтенов:

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ГЖХ – капиллярная газожидкостная хроматография; ГХМС – хромато-масс-спектрометрия; ПЦП – парафиноциклопарафиновая фракция; АСК – активированный силикагель крупнопористый

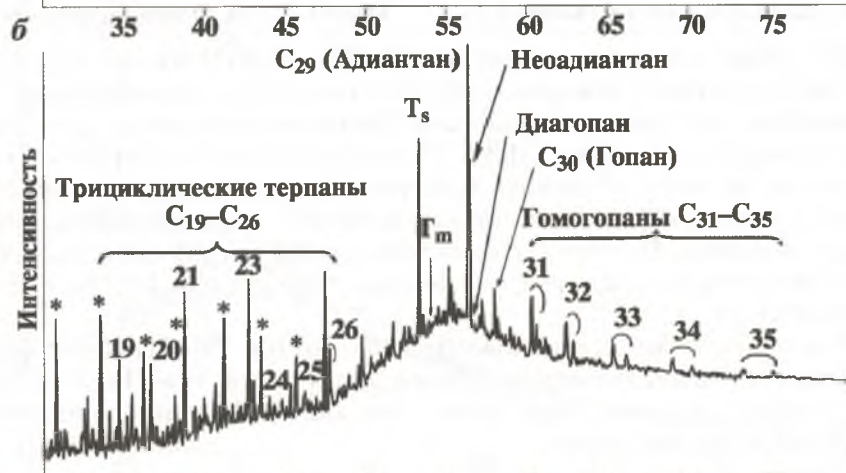
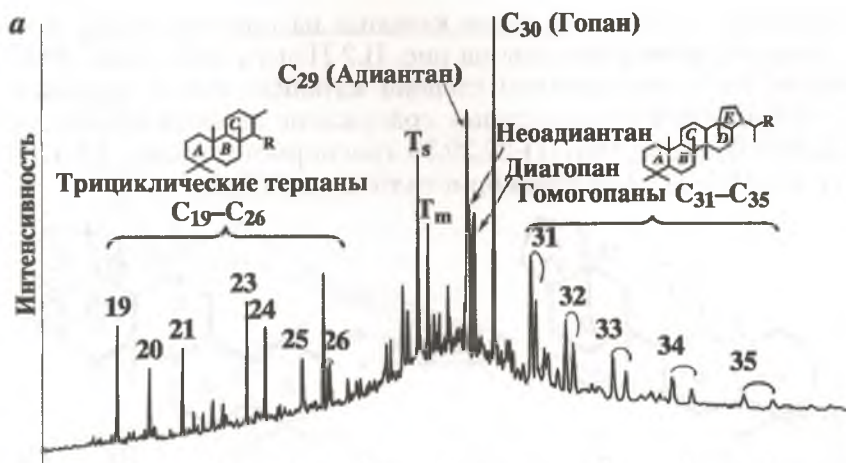
Таблица П.5

Характеристика ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей и продуктов их каталитических превращений в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата по терпанам

Объект исследования	$\frac{T_s}{(T_s + T_m)}$	$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{\text{нео}\Gamma_{29}}{\Gamma_{29}}$	$\frac{\Gamma_{27}:\Gamma_{29}:\Gamma_{30}}{\Gamma_{31}}$	$\frac{\text{три}}{\text{пента}}$	$\frac{\Gamma_{30}}{\Sigma\Gamma_{29}}$	$\frac{\text{тетра}}{\text{три}}$	$\frac{\text{диа}\Gamma_{30}}{\Gamma_{30}}$
Паханческое месторождение, скв. 1 (4268–4334 м)								
Исходная ПЦП-фракция	0,59	0,74	0,60	31:21:29:18	0,49	1,08	0,85	0,42
Катализат ПЦП-фракции в присутствии AlBr_3 через:								
0,5 ч	0,90	3,95	0,53	34:35:9:22	2,24	0,34	0,98	0,75
3 ч	0,96	5,62	0,57	33:45:8:14	2,85	0,44	0,99	—
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,74	1,06	0,57	31:26:24:19	0,79	0,92	0,81	0,42
Балаханское месторождение, скв. 38 (1290–1302 м)								
Исходная ПЦП-фракция	0,35	0,46	0,26	14:22:43:21	0,04	1,1	0,77	0,05
Катализат ПЦП-фракции в присутствии AlBr_3 через:								
0,5 ч	0,88	0,86	0,29	12:28:32:27	0,08	0,93	0,96	0,06
3 ч	0,91	42	0,31	23:64:2:11	1,10	0,15	0,62	—
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,33	0,62	0,33	13:27:37:23	0,07	1,12	0,78	0,05
Верхне-Эчинское месторождение, скв. 16 (1211–1225 м)								
Исходная ПЦП-фракция	0,27	0,52	—	12:22:42:24	—	1,84	—	0,07
Катализат ПЦП-фракции в присутствии AlBr_3 через:								
0,5 ч	0,94	4,19	—	8:45:11:37	—	0,30	—	0,21
3 ч	1,00	25,7	—	9:57:2:32	—	0,08	—	—
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,64	1,65	—	12:39:24:25	—	1,00	—	0,06
Примечание. T_s – 22,29,30-трисноргопан – 17 α -метил, 18 α ; T_m – 22,29,30-трисноргопан – 18 α -метил, 17 α ; Γ – 17 α , 21 β гопан C_{30} ; три – 13 β , 14 α трициклический терпан C_{23} , пента – гопан C_{30} .								

Рис. П.2. Типичные масс-хроматограммы терпанов (m/z 191) на примере нефти месторождения Паханческое до (а), после каталитических превращений ПЦП-фракции (выкипающей выше 350 °С); через 0,5 ч в присутствии AlBr_3 при 20 °С (б) и через 2 ч в присутствии Al/Si при 275 °С (в).

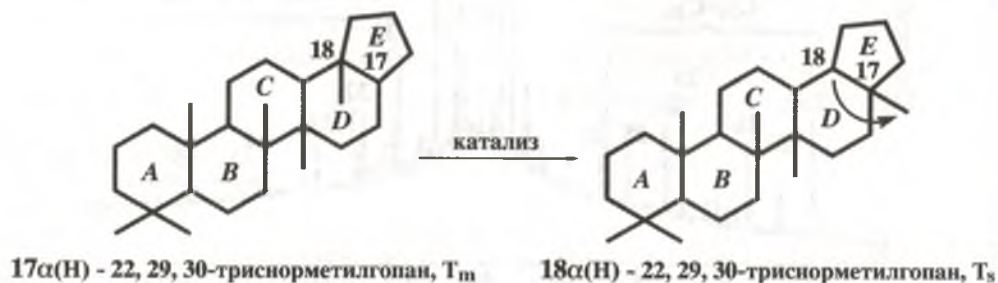
Цифры указывают число атомов углерода в терпане



Время, мин

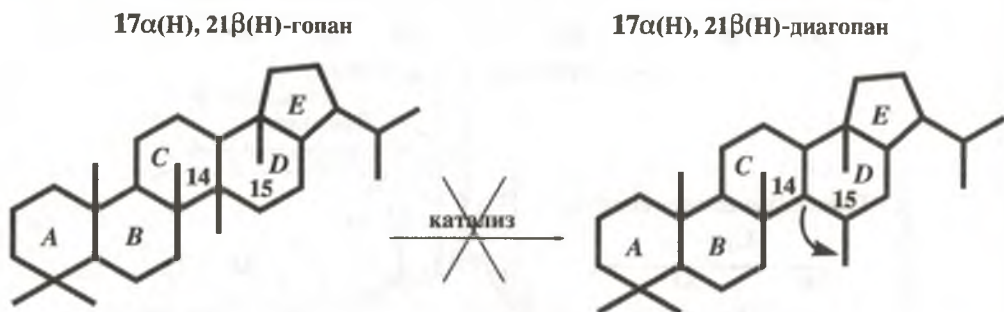
ПЦП-фракций нефти до и после катализа на примере нефти месторождения Паханчское приведены на рис. II.2 [Гируц М.В. и др., 2005а].

Видно, что с увеличением степени катализа, как и следовало ожидать, увеличивается относительное содержание термодинамически более устойчивого изомера $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопана (T_s) по сравнению с $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопаном (T_m):



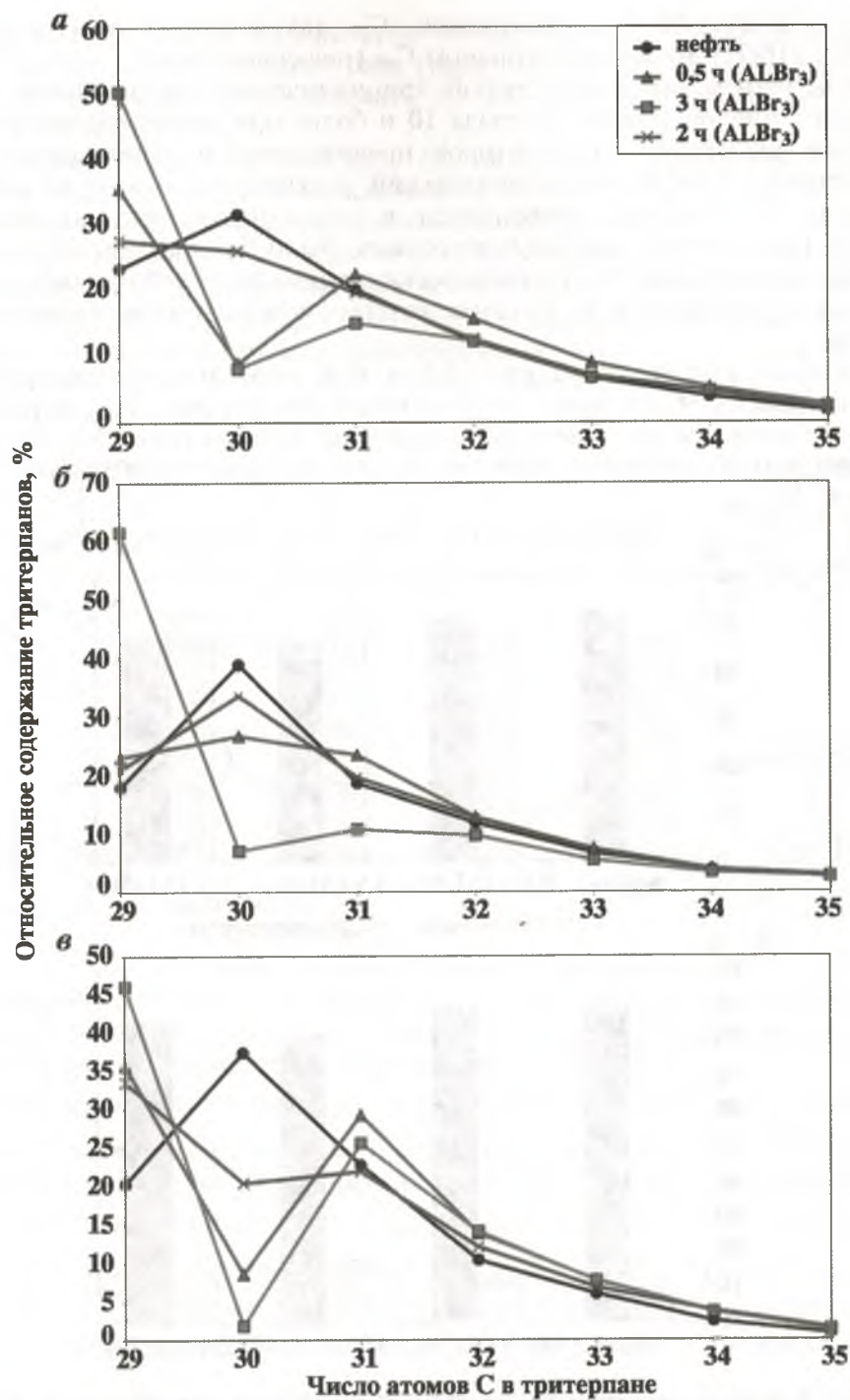
Интересно отметить поведение $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -гопана C_{30} . В процессе каталитических превращений его относительное содержание резко уменьшается, в отличие от адиантана (30-норметилгопана C_{29}) и гомогопанов состава C_{31} - C_{35} (рис. II.3). Убытие гопана в отличие от адиантана можно было бы объяснить наличием у гопана в положении 21 третичного атома углерода, что может привести к расширению цикла в процессе катализа. Однако с этой точки зрения трудно объяснить устойчивость гомогопанов, которые также имеют третичный углеродный атом в положении 21.

Можно было бы предположить, что $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -гопан C_{30} изомеризуется в термодинамически более устойчивый $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -диагопан. Однако этого не происходит, так как увеличения концентрации последнего не наблюдается:



Более того, относительное содержание диагопана также уменьшается аналогично гопану (см. рис. II.2, табл. II.5). Из табл. II.5 также видно, что в процессе катализа практически не изменяется соотношение между

Рис. II.3. Распределение тритерпанов C_{29} - C_{35} в нефти месторождений Паханчское (а), Балаханское (б) и Верхне-Эчинское (в) и продуктах каталитических превращений их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350°C) в присутствии кислотных катализаторов



17 α (H), 21 β (H)-30-норметилгопаном C₂₉ (адиантаном) и 17 α -метил-18 α (H), 21 β (H)-30-норметилгопаном C₂₉ (неоадиантаном).

Как отмечалось выше, любой трициклический насыщенный углеводород с числом атомов углерода 10 и более при изомеризации в присутствии кислотных катализаторов превращается в углеводород ряда адамантана, а любой пентациклический углеводород с числом атомов углерода 14 и более превращается в углеводород ряда диамантана. С этой точки зрения наиболее вероятным было бы предположить образование адамантанов из трициклических терпанов – хейлантанов, а образование диамантанов из гопанов, которые содержат пять насыщенных циклов.

Однако, как видно из рис. II.2 и II.4, относительное содержание хейлантанов C₁₉–C₂₆ в присутствии алюмосиликата (рис. II.3, в) практически не меняется по сравнению с исходной нефтью (рис. II.3, а), тогда как при взаимодействии с AlBr₃ их количество явно уменьшается (осо-

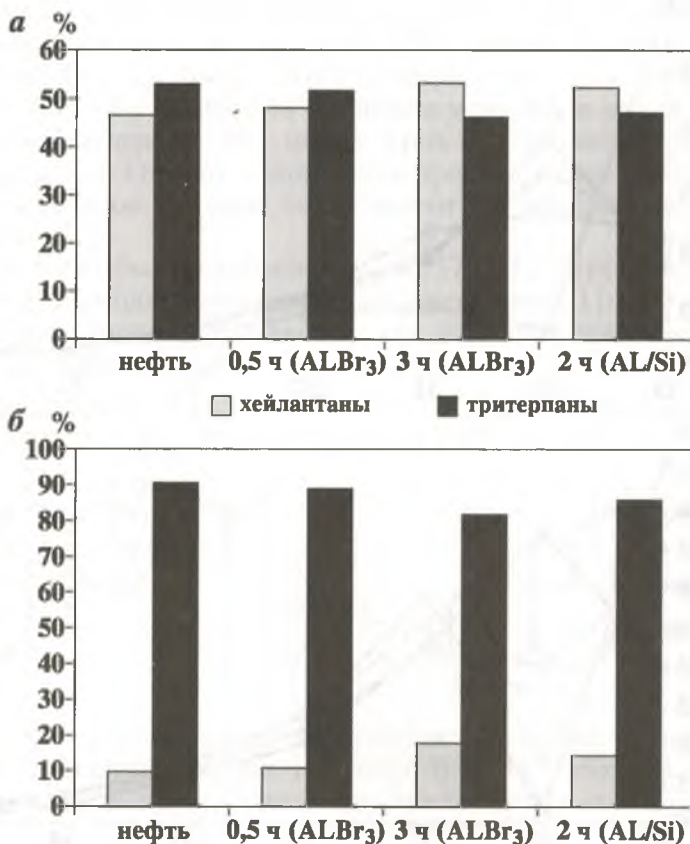
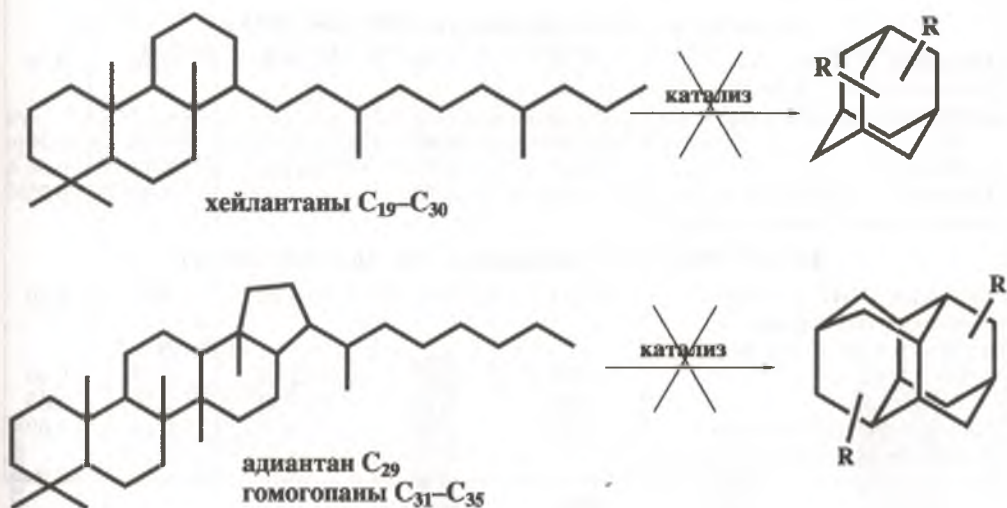


Рис. II.4. Хейлантаны и терпаны состава C₁₉–C₃₅ до и после каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей месторождений Паханчское (а) и Балаханское (б). В нефти месторождения Верхне-Эчинское трициклические терпаны (хейлантаны) отсутствуют

бенно для C_{24} и C_{25}), но при этом на масс-хроматограмме появляются пики нового гомологического ряда (помечены на рис. II.3, б), что позволяет предположить их образование из хейлантанов в результате структурной изомеризации.

Данный гомологический ряд для нефтей не характерен. Относительное содержание пентациклических терпанов C_{29} – C_{35} (за исключением гопана C_{30}) изменяется незначительно. Хотя углеводороды каркасного строения на этой стадии уже образовались при каталитических превращениях ПЦП-фракций всех исследованных нефтей как в присутствии $AlBr_3$, так и в присутствии Al/Si . Следовательно, можно предположить, что адамантановые углеводороды образуются из каких-то других, неизвестных высокомолекулярных протоадамантановых и протоадамантановых структур:



Стераны. В табл. II.6 представлена характеристика исследованных нефтей и продуктов каталитических превращений их насыщенных высокомолекулярных фракций по стеранам состава C_{27} – C_{29} .

Как и следовало ожидать, коэффициент зрелости $K_{зр}^1$, представляющий собой отношение эпимерных стеранов состава C_{29} αR к αS , возрастает и доходит до равновесия (табл. II.6). После достижения равновесия коэффициентом $K_{зр}^1$, к равновесию должен стремиться $K_{зр}^2$, характеризующийся отношением суммы $\beta\beta$ -эпимеров к $\alpha\alpha$. Однако, как видно из рис. II.5, наблюдается обратная картина – уменьшение концентрации $\beta\beta$ -эпимеров и, соответственно, уменьшение $K_{зр}^2$. (Для наглядности на рис. II.5 приведен не собственно $K_{зр}^2$, а отношение суммы $\beta\beta$ -эпимеров к сумме $\alpha\alpha$ -эпимеров и хорошо видно убывание концентрации $\beta\beta$ -эпимеров как в случае катализа с $AlBr_3$, так и в случае катализа с

Таблица II.6

Характеристика ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей и продуктов их каталитических превращений в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата по стеранам

Объект исследования	Регулярные стераны			$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$
	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$C_{27}:C_{28}:C_{29}$		
Паханческое месторождение, скв. 1 (4268–4334 м)					
Исходная ПЦП-фракция	1,06	0,71	38:26:36	0,54	0,79
Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:					
0,5 ч	0,58	0,58	27:27:46	0,54	0,75
3 ч	0,37	0,40	21:23:56	0,56	0,68
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,93	0,72	35:27:38	0,52	0,73
Балаханское месторождение, скв. 38 (1290–1302 м)					
Исходная ПЦП-фракция	0,78	1,02	28:36:36	0,34	0,56
Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:					
0,5 ч	0,64	0,97	24:37:38	0,38	0,58
3 ч	0,17	0,38	11:24:65	0,42	0,38
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,74	1,10	26:39:35	0,38	0,55
Верхне-Эчинское месторождение, скв. 16 (1211–1225 м)					
Исходная ПЦП-фракция	0,11	0,21	8:16:76	0,47	0,70
Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:					
0,5 ч	0,10	0,15	8:12:80	0,47	0,68
3 ч	0,10	0,14	8:12:80	0,49	0,65
Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	0,15	0,27	11:19:70	0,44	0,62

алюмосиликатом). Хотя, как отмечено выше, глубина каталитических превращений возрастает, что видно по увеличивающимся значениям отношения T_s/T_m , т.е. степень зрелости по $K_{зр}^2$ должна увеличиваться. И это с учетом того, что при изомеризации T_m в T_s происходит структурная изомеризация, а в случае стеранов – пространственная, которая идет гораздо легче структурной. Следовательно, можно предположить, что $\beta\beta$ -эпи-меры претерпевают не пространственную, а структурную изомеризацию, возможно идущую с частичной деструкцией молекулы, с образованием углеводородов другого типа, в том числе и углеводородов каркасного строения.

На рис. II.6 видно, что деструктивной изомеризации преимущественно подвергаются низкомолекулярные стераны C_{27} и C_{28} , по сравнению со стеранами C_{29} . Хотя можно было бы ожидать обратного – преимущественного крекирования более высокомолекулярных стеранов с более длинной боковой цепочкой, например, стеранов C_{29} . Следует отме-

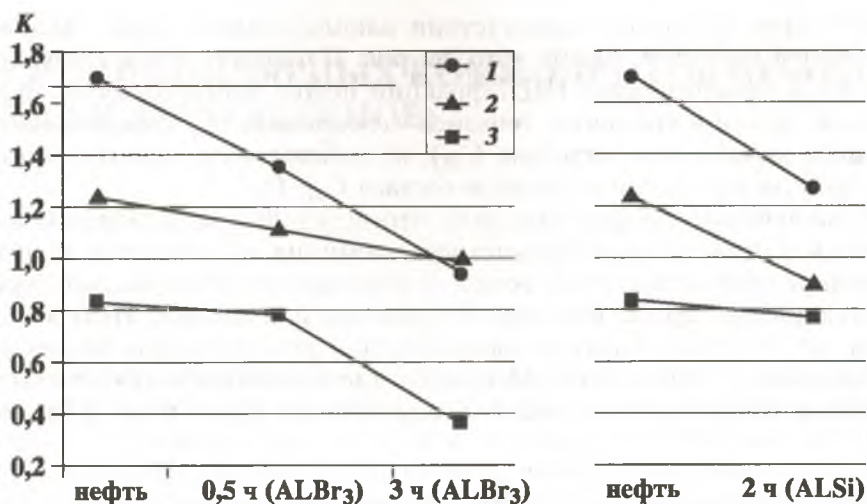


Рис. 11.5. Изменение содержания эпимеров ситостана (C₂₉) в процессе каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей: K = 5α(H), 14β(H), 17β(H), 20R+20S)/(5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R+20S), стераны C₂₉. Месторождения: 1 – Паханческое, 2 – Балаханское, 3 – Верхне-Эчинское

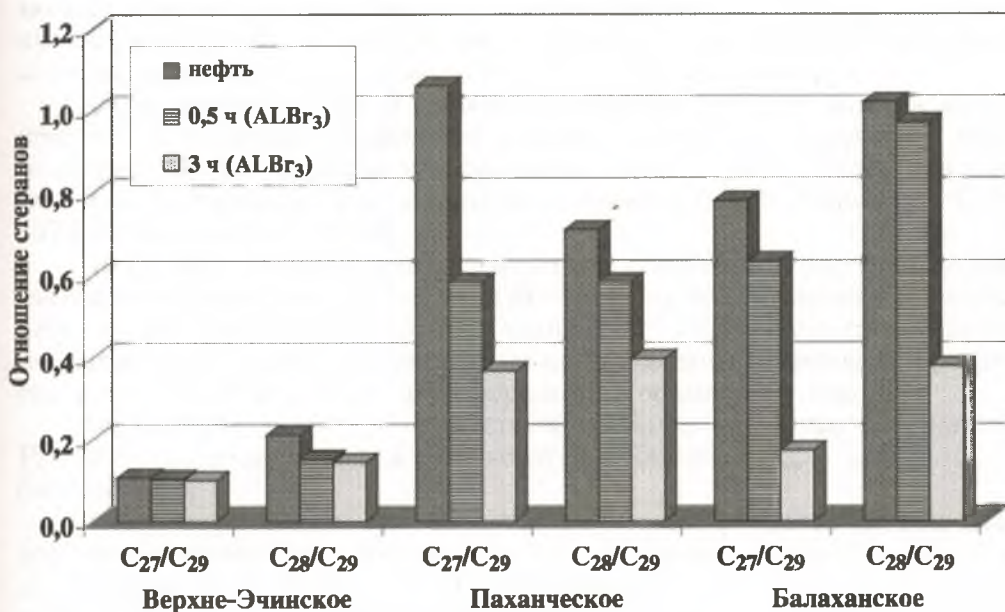


Рис. 11.6. Изменение содержания стеранов состава C₂₇-C₂₉ в процессе каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей в присутствии бромистого алюминия

тять, что при катализе в присутствии алюмосиликата такая закономерность не наблюдается. Кроме того, из рис. П.6 видно, что в случае каталитических превращениях ПЦП-фракции нефти месторождения Верхне-Эчинское континентального генезиса (следовательно, содержащей значительное количество ситостана C_{29}), не наблюдается значительного изменения в распределении стеранов состава $C_{27}-C_{29}$.

В заключение следует отметить, что через 20 ч каталитических превращений в присутствии бромистого алюминия наблюдается практически полное отсутствие три-, тетра- и пентациклических биомаркеров, а остаются углеводороды каркасного строения и *n*-алканы. Интересно отметить, что подобная картина распределения углеводородов наблюдается в конденсате месторождения Моллакер, где основную массу углеводородов также составляли *n*-алканы и адамантаны [Соколова И.М. и др., 1990].

Глава 2

ТЕРМОЛИЗ ПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ (СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ)

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой полярные высокомолекулярные компоненты нефти, которые содержат до 88 % углерода, до 10 % водорода и до 14 % гетероатомов [Сергиенко С.Р., 1977].

В состав смол входит от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Смолы представляют собой темноокрашенные вещества имеющие консистенцию от смолообразной до хрупкого вещества. Асфальтены – это наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, представляющие собой твердые продукты от темно-коричневого до черного цвета. В смолисто-асфальтеновых веществах (преимущественно в асфальтенах) концентрируется наибольшее количество металлов, которые входят в состав сложных комплексов с высокомолекулярными полициклическими соединениями. Смолы и асфальтены являются наиболее полярными составными частями нефти, что обусловлено наличием как гетероатомов, так и функциональных групп.

Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов, отношение Н/С в смолах и асфальтенах сильно зависит от химической природы нефтей. Как правило, у асфальтенов заметно уменьшается отношение Н/С, что указывает на их большую ароматичность [Сергиенко С.Р., 1979; Поконова Ю.В., 1980].

По существующим представлениям все компоненты рассеянного органического вещества пород и нефтей, в том числе асфальтены и смолы, несут в своем элементном составе, химической структуре и стереохимии информацию о генезисе ископаемого органического вещества и процессах, происходящих при его трансформации в осадочной толще.

Асфальтены являются продуктами наиболее близкими к керогену. Разница заключается в том, что кероген – биополимер, а асфальтен – биоолигомер.

Выбор асфальтенов как объектов изучения превращений под воздействием температуры обусловлен тем, что именно эта часть нефтей в наименьшей мере подвергается биологическому окислению. Асфальтены нефтей, так же как и кероген органического вещества, наименее изученные соединения в их составе. В структурном отношении асфальтены представляют собой сложные полициклические системы, углеводородный скелет которых включает ароматические, нафтеновые циклы, содержащие гетероатомы и различные алифатические радикалы [Поконова Ю.В., 1980; Конторович А.Э. и др., 1987; Behar F. & Pelet R., 1984; 1985].

Методами термической деструкции асфальтенов нефтей и органического вещества вмещающих пород было показано их большое сходство. Различие состояло в меньшей конденсированности ароматических ядер и меньших размерах средних макромолекул для асфальтенов [Behar F. & Vanderbroucke M., 1986].

Наиболее удобным способом получения углеводородов (в том числе и реликтовых) из асфальтенов является их мягкий термолиз. Экспериментальным путем было найдено, что оптимальная температура термолиза, при которой сохраняются черты строения исходной биомассы, 330 °C [Гордадзе Г.Н., 1984; Гордадзе Г.Н. и др., 1985; Гордадзе Г.Н. и Петров Ал.А., 1986].

Эксперименты по термическому разложению асфальтенов при 350 °C [Арефьев О.А. и др., 1980; Rubinstein J. et al., 1979] показали, что структурно-групповой и индивидуальный состав насыщенных углеводородов, полученных из асфальтенов нафтеновых и парафинистых нефтей, весьма близок. Таким образом, термолиз асфальтенов нефтей типа Б позволяет восстановить облик исходной нефти до воздействия на нее факторов биodeградации. В силу того, что асфальтены практически не подвергаются биохимическому воздействию, они сохраняют в своем составе структуры, свойственные исходным нефтям, поэтому процесс термолиза, в результате которого эти структуры переходят в продукты распада и идентифицируются, позволяет судить о первоначальном облике нефти даже в случае ее глубокой преобразованности в зоне гипергенеза.

Термолиз асфальтенов позволяет проводить достаточно надежную корреляцию углеводородного состава нефтей и таких нафтидов, как мальты и твердые природные битумы. Так, например, в работе [Курбский Г.П. и др., 1991] были изучены продукты разложения асфальтенов, выделенных из пермских битумов месторождений Татарии, относящихся к классам тяжелых высоковязких нефтей и мальт. В составе продуктов термолиза был установлен весь набор нормальных алканов C_{11} – C_{30} и изопреноидов $i-C_{14}$ – $i-C_{20}$ в соотношениях, характерных для легких девонских нефтей Татарии, что подтверждает их генетическую общность. Основываясь на исследованиях авторы сделали вывод, что эти битумы образовались в результате биodeградации и вторичного осернения, что привело к частичному или полному исчезновению нормальных алканов. При этом углеводороды высокомолекулярной части – полициклические нафтены ряда $17\alpha(H)$ гопапа оказались практически не затронутыми этими процессами.

Глубокое изучение особенностей термического разложения асфальтенов нефтей различной степени превращенности позволило установить, помимо сходства, и определенные различия в продуктах распада. Так, в одной из первых работ по термолизу асфальтенов [Rubinstein J. et al., 1979] были исследованы этим способом окисленные и неокисленные нефти разновозрастных пластов. В продуктах разложения асфальтенов было обнаружено значительное количество непредельных алканов и цикланов, а также непреобразованных биогапанов

17 β (H), 21 β (H) и стеранов 14 α (H), 17 α (H), 20S. Авторы подчеркивают, что такой состав характеризует облик исходной нефти не только до периода активной биodeградации, но и до наступления главной фазы нефтегазообразования. Очевидно, структурные фрагменты термодинамически неустойчивых форм стеранов и гопанов, встроенные в скелет макромолекулы асфальтена, эпимеризуются гораздо медленнее, чем те, которые находятся в свободном виде в высших фракциях нефтей.

В силу того, что асфальтены практически не подвергаются биохимическому воздействию, они сохраняют в своем составе структуры, свойственные исходным нефтям, поэтому процесс термoлиза, в результате которого эти структуры переходят в продукты распада и идентифицируются, позволяет судить о первоначальном облике нефти даже в случае ее глубокой преобразованности в зоне гипергенеза.

Детальные исследования на молекулярном уровне продуктов распада асфальтенов при термoлизе показали, что при этом сохраняются характерные генетические признаки, такие как, например, наличие 12- и 13-метилалканов, характерных для нефтей Восточной Сибири. В результате термических превращений асфальтенов помимо углеводородов ряда 17 α (H) гопа́на образовалось значительное количество стеранов 5 α (H), 5 β (H), 14 β (H), 17 β (H). Небольшое количество углеводородов ряда 17 β (H) гопа́на, обнаруженное в продуктах термoлиза, видимо, свидетельствует о несколько меньшей степени катагенной превращенности асфальтенов по сравнению с исходными нефтями, в которых эти соединения отсутствуют [Гордадзе Г.Н. и др., 1985; Арефьев О.А. и др., 1980; Rubinstein J. et al., 1979].

Однако в литературе нет данных по систематическому изучению распределения как легких (ЛУВ), так и высокомолекулярных углеводородов в продуктах термoлиза асфальтенов и керогена с целью их использования при корреляции в системах нефть–нефть, материнская порода–нефть.

Как указывалось выше, распределение УВ в нефтях и конденсатах, а также в битумоидах может существенно меняться в результате многих причин (миграция, различная растворимость в газах, биodeградация, выветривание и т.д.). Качественные и количественные характеристики УВ в асфальтенах нефтей, ОВ пород и керогене в силу многих причин оцениваются как более нативные и малотрансформированные. Этих недостатков лишены асфальтены нефтей и пород, а также кероген. Поэтому разработка методов выделения УВ путем мягкого термoлиза, при сохранении характерных черт исходной биомассы, играет большую роль при геохимической корреляции нафтидов.

Наиболее удобным способом получения УВ (в том числе и реликтовых) из асфальтенов является их мягкий термoлиз. Нами экспериментальным путем найдено, что оптимальной температурой термoлиза, при которой сохраняются черты строения исходной биомассы, является 330 °С.

Методика исследований. Асфальтены выделялись по известной методике (осаждением 40-кратным объемом *n*-гексана из фракций нефтей,

выкипающих выше 350 °С), тщательно промывались и сушились. Термолиз асфальтенов проводили в стеклянной ампуле, которая плотно закрывается эластичной резиновой пробкой, завернутой в алюминиевую фольгу, и через тефлоновую шайбу прижимается специальным устройством. Ампула с образцом асфальтенов (около 150 мг) погружается в термостат. Затем подается в хроматограф паровая фаза. Причем при анализе УВ состава C_5 – C_8 использовали капиллярную колонку длиной 100 м со скваланом, а при анализе ароматических УВ состава C_8 – капиллярную колонку длиной 50 м с трикрезилфосфатом. Высокомолекулярные УВ экстрагировались в аппарате Сокслета хлороформом, затем растворитель отгоняли в ротормном испарителе и насыщенные УВ исследовали методом хромато-масс-спектрометрии.

Углеводороды состава C_5 – C_8 . Было проведено несколько серий опытов для выявления влияния различных параметров реакций термолиза керогена и асфальтенов (в дальнейшем ОВ) на изменение состава биомаркеров – стеранов и терпанов, получаемых в термолизате.

Для опытов использовали кероген, выделенный из материнской породы баженовской свиты, и асфальтены, выделенные из нефти баженовской свиты Салымской площади. Было установлено, что оптимальной температурой для термолиза ОВ является интервал 300–350 °С. При этом более низкая температура (и соответственно более низкий выход УВ) обеспечивает более тесное соответствие биомаркерных параметров термолизата и исходного ОВ (для РОВ и нефтей соответственно битумоида и углеводородов). Одновременно было подобрано время проведения процессов термолиза. Выявлено, что температура и время термолиза в некоторых пределах взаимозаменяемы: выход и качество термолизата при относительно низкой температуре (300–320 °С) и времени процесса 10–15 часов аналогичны качеству термолизата, полученному при температуре 330–350 °С и времени процесса 5–6 часов. Скорости распада керогена и асфальтенов нефти близки, но тенденция более медленного распада асфальтенов нефти сохраняется.

Проведено изучение влияния минеральной части пород на состав образующихся при термолизе биомаркеров. Опыты показали, что при низких температурах термолиза 300–320 °С влияние состава минеральной матрицы практически не сказывается на изменении биомаркерных параметров. Термолизу подвергались карбонатные, глинистые и глинисто-силицистовые породы. Более того, было отмечено, что результаты термолиза при низких температурах практически не зависят от того, проводился ли термолиз чистого керогена или керогена в породе. Эта особенность мягкого термолиза еще требует своего объяснения, но необходимо отметить, что термолиз в более жестких условиях (340–360 °С) сопровождается заметными (и часто значительными) изменениями состава биомаркеров термолизата и получением невоспроизводимых результатов.

Большим достоинством термолиза при более низких температурах (300–320 °С) является то, что процесс практически не сопровождается или сопровождается небольшим изменением значения коэффициентов

зрелости, определяемых по основным биомаркерам – стеранам C_{29} (содержание 20S- и $\alpha\beta$ -эпимеров), моретану (M_{30}), гопанам (содержание 22S-эпимеров, а также содержание T_s).

Исследовалось также влияние добавки воды на качество биомаркеров в термолизате. Установлено, что в пределах 5–10-кратного отноше-

Таблица II.7

Распределение насыщенных УВ состава C_5 – C_8 в сырых нефтях и продуктах термолиза асфальтенов нефтей типа А и Б

Углеводород	Тип исходная нефти		Продукты термолиза асфальтенов нефтей типа А и Б при температуре, °С			
	А	Б	А		Б	
			300	380	300	380
Изопентан	1,6	8,1	3,3	3,9	6,7	3,2
<i>n</i> -пентан	2,6	8,0	2,8	7,4	5,6	4,8
2,2-диметилбутан	–	0,6	–	0,1	2,1	2,4
Циклопентан	1,2	1,0	–	–	0,5	0,4
2,3-диметилбутан+2-метилпентан	5,5	1,3	9,6	11,3	8,9	14,2
3-метилпентан	3,5	3,5	8,2	5,1	4,1	6,1
<i>n</i> -гексан	8,6	5,5	9,6	13,4	17,9	17,6
Метилциклопентан	7,2	6,0	10,6	8,0	3,4	5,0
2,4-диметилпентан	–	1,0	–	0,1	0,9	0,4
2,2,3-диметилбутан	–	–	–	0,1	0,9	0,4
Циклогексан	4,6	6,5	6,7	2,6	2,7	2,5
2-метилгексан	4,2	3,0	4,1	5,2	2,5	2,6
2,3-диметилпентан	1,5	2,0	2,1	2,3	1,2	2,5
3-метилгексан	5,3	3,9	5,0	5,8	2,1	2,8
1,3-диметилциклопентан, <i>цис</i>	1,6	2,7	1,7	1,4	0,7	0,4
1,3-диметилциклопентан, <i>транс</i>	1,6	2,7	1,7	1,4	0,7	0,4
1,2-диметилциклопентан, <i>транс</i>	3,8	3,6	5,0	2,5	3,0	1,0
<i>n</i> -гептан	9,7	2,4	4,4	12,7	12,6	13,2
1,2-диметилциклопентан, <i>цис</i>	0,5	0,5	0,6	0,6	0,3	0,1
1,1,3-триметилциклопентан	0,3	1,1	0,3	0,1	–	–
Метилциклогексан	9,1	10,0	9,3	3,1	3,2	2,8
2,4-диметилгексан	0,7	2,5	0,6	0,3	0,7	1,0
Этилциклопентан	2,2	1,3	1,4	1,6	1,1	1,2
1,2,4-триметилциклопентан, <i>транс, транс</i>	1,0	1,5	0,8	0,4	1,1	0,4
3,3-диметилгексан	–	0,6	1,3	0,1	0,5	1,0
1,2,3-триметилциклопентан, <i>тран, транс</i>	1,4	1,3	0,1	0,4	0,2	0,1
2-метил-3-этилпентан	0,5	–	0,4	0,3	0,3	0,5
2,3-диметилгексан	0,2	0,6	0,1	0,1	0,3	–
2-метилгептан	4,6	2,5	2,5	3,2	4,1	3,5
4-метилгептан	1,4	1,3	0,9	1,0	1,0	0,9
3-метилгептан	2,9	2,8	1,7	1,1	1,1	1,1
1,2,4-триметилциклопентан, <i>цис, цис</i>	0,1	1,0	–	0,1	0,2	0,2
1,2,3-триметилциклопентан, <i>цис, цис</i>	0,3	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1
1,3-диметилциклогексан, <i>цис</i> +	2,2	4,3	1,4	0,3	0,9	0,5
1,4-диметилциклогексан, <i>транс</i>						
1-метил-3-этилциклопентан, <i>цис</i>	0,9	1,8	0,6	0,3	0,7	0,5
1-метил-3-этилциклопентан, <i>транс</i> +	2,4	2,8	1,4	0,7	0,2	0,2
1-метил-2-этилциклопентан, <i>транс</i>						
<i>n</i> -октан	6,8	1,6	1,7	2,9	7,3	5,9

ния порода/вода влияние добавки воды сказывается в основном только на выходе термолизата, причем концентрационное распределение биомаркеров изменяется мало. Выход термолизата увеличивается на 10–15 % в присутствии воды.

В итоге было установлено, что для получения неискаженной первичной информации о составе биомаркеров ОВ в виде керогена или асфальтенов можно с успехом использовать метод мягкого термолиза. Установлено также, что не существует строго единых условий для проведения термолиза ОВ (особенно это касается керогена в породе). Видимо, это связано не только с остаточной каталитической активностью минеральной матрицы, но и (может быть, в большей степени) с природой ОВ: состав и, следовательно, структуры геобиополимера, образованного генетически различным веществом (морским или континентальным), имеет значительные отличия, которые предопределяют особенности условий термокаталитического распада каждого.

В результате термолиза асфальтенов парафинистой (тип А¹) и нафтеновой (тип Б) нефти образуются те же УВ, которые находятся в бензиновой фракции нативной нефти.

В табл. II.7 приводится распределение насыщенных углеводородов состава С₅–С₈ в сырых нефтях и продуктах термолиза асфальтенов нефтей при 300 и 380 °С. В табл. II.8, II.9 показана сравнительная характеристика соотношений некоторых углеводородов в нефтях типа А и типа Б, а рис. II.7 – соотношение степени созревания ОВ по аренам состава С₈ и парафинам в нефти и в продуктах термолиза асфальтенов.

Таблица II.8

Сравнительная характеристика соотношений некоторых углеводородов в нефти типа А и продуктах термолиза асфальтенов

Отношение УВ	Исходная нефть	Продукт термолиза асфальтенов, % при температуре, °С	
		300	380
<i>n</i> -гексан/ Σ изо-гексанов	0,96	0,54	0,81
<i>n</i> -гептан/ Σ изо-гептанов	0,88	0,39	0,94
<i>n</i> -октан/ Σ изо-октанов	0,66	0,23	0,48
Σ алканов/ Σ цикланов (С ₆ , С ₇ , С ₈)	1,41	1,25	2,76
Σ циклопентанов/ Σ циклогексанов (С ₆ , С ₇ , С ₈)	1,47	1,39	2,94
Метилциклопентан/Циклогексан	1,56	1,59	3,12
Циклогексан/2-метилгексан	1,10	1,63	0,50
Этилбензол/ Σ ксилолов	0,57	0,46	0,29
<i>мета</i> -+ <i>пара</i> -ксилол/ <i>орто</i> -ксилол	1,61	0,99	1,62
Пристан/фитан	0,93	1,00	1,85
<u>Пристан + фитан</u>			
<i>n</i> -C ₁₇ + <i>n</i> -C ₁₈	0,61	0,17	0,20
$K_{\text{кат.}} \frac{n\text{-C}_{13} - n\text{-C}_{15}}{n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{25}}$	2,25	5,49	14,21
$K_{\text{неч.}} \frac{n\text{-C}_{15} - C_{17}}{2n\text{-C}_{16}}$	1,00	0,88	1,05

Таблица II.9

Сравнительная характеристика соотношений некоторых УВ в нефти типа Б и продуктах термоллиза асфальтенов

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукт термоллиза асфальтенов, %, при температуре, °С	
		300	380
<i>n</i> -гексан/ Σ изо-гексанов	0,53	1,19	0,78
<i>n</i> -гептан/ Σ изо-гептанов	0,23	1,56	1,45
<i>n</i> -октан/ Σ изо-октанов	0,15	0,91	0,73
Σ алканов/ Σ цикланов (C_6, C_7, C_8)	0,85	3,12	4,35
Σ циклопентанов/ Σ циклогексанов (C_6, C_7, C_8)	0,71	1,22	1,68
Метилциклопентан/циклогексан	0,92	1,27	2,78
Циклогексан/2-метилгексан	1,86	1,08	0,96

Из таблиц и рисунков видно, что наблюдается некоторое закономерное изменение углеводородного состава по мере увеличения температуры термоллиза асфальтенов. Так, в продуктах термоллиза асфальтенов парафинистых нефтей (тип А) отношение Σn -алканы/ Σi -алканы увеличивается с повышением температуры термоллиза и при температуре 380 °С оно становится таким же, как и в нативной нефти (рис. II.8, II.9). В то же время в продуктах термоллиза асфальтенов нафтеновых нефтей величина этого отношения значительно выше, чем в исходной нефти и мало зависит от температуры термоллиза. Относительно более высокая концентрация *n*-алканов в продуктах термоллиза асфальтенов в этом случае еще раз свидетельствует о том, что в нафтеновых нефтях асфальтены (по сравнению с углеводородами нефти) не претерпевают гипергенные изменения. С увеличением температуры термоллиза в продуктах термодеструкции асфальтенов нефтей обоих типов отношение Σ циклопентаны/ Σ циклогексаны ($\Sigma ЦГ/\Sigma ЦП$) увеличивается за счет

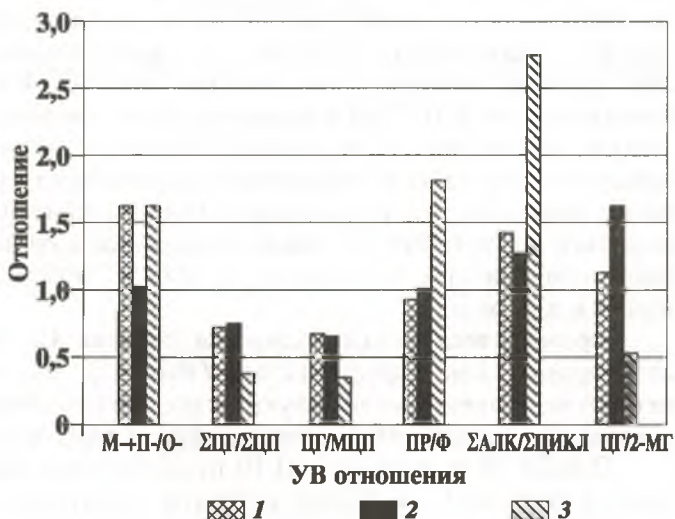


Рис. II.7. Соотношение степени созревания ОВ по аренам:

1 – сырьевая нефть; 2 – термоллиз при 300 °С; 3 – термоллиз при 380 °С.

М – мета, П – пара, О – орто, ЦГ – циклогексан, ЦП – циклопентан, МЦП – метилциклопентан, Пр – пристан, Ф – фитан, Алк – алкан, Цикл – циклон, МГ – метилгексан

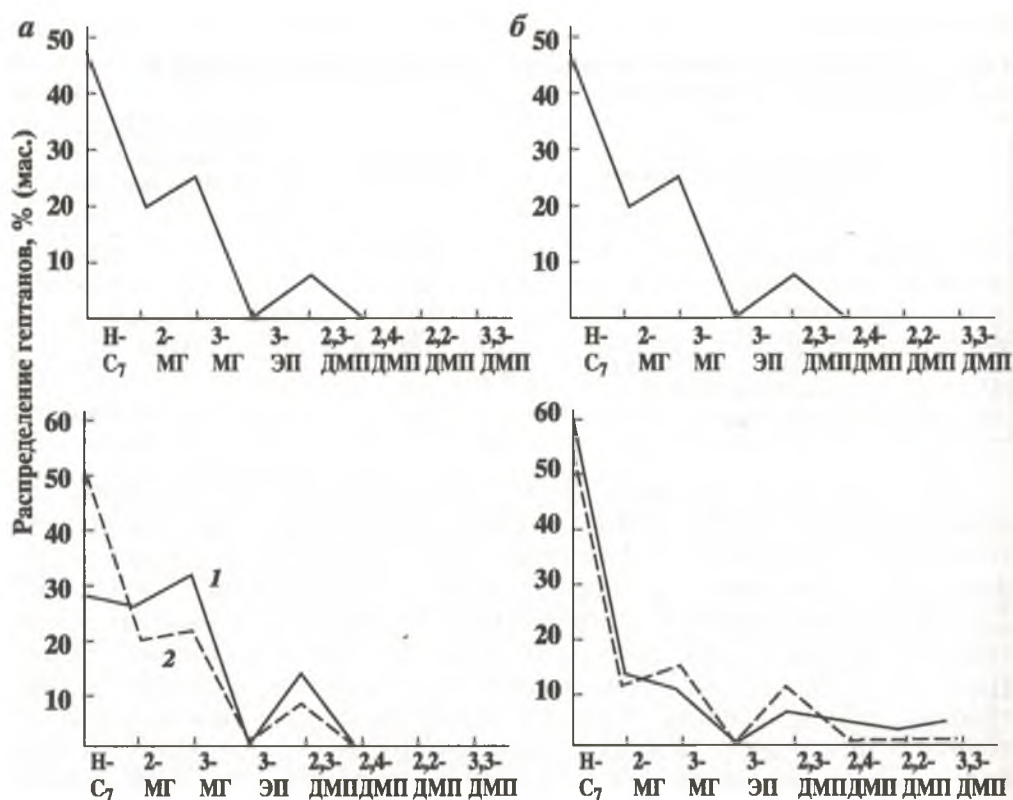


Рис. И.8. Распределение гептанов в нефтях и продуктах термоллиза асфальтенов. Исходная нефть: а – тип А¹ (парафинистый), б – тип Б² (нафтовый); продукты термоллиза асфальтенов при температуре: 1 – 300 °С, 2 – 380 °С

уменьшения относительной концентрации циклогексановых углеводородов. С увеличением температуры термоллиза асфальтенов, выделенных из нефтей обоих типов, увеличивается доля алифатических УВ по сравнению с цикланами. Причем эта закономерность проявляется в более сильной степени для нефтей типа Б. Отношение циклогексан/2-метилгексан (ЦГ/2МГ) уменьшается с увеличением температуры термоллиза для обоих типов нефтей. Особенно четко это прослеживается в продуктах термоллиза асфальтенов парафинистых нефтей типа А. Интересно отметить, что и отношение пристан/фитан в продуктах термоллиза асфальтенов при 300 °С такое же, как и в нативной нефти, а с увеличением температуры термоллиза до 380 °С это отношение увеличивается почти в два раза.

Ароматические углеводороды состава С₈. В результате термоллиза асфальтенов как парафинистых (тип А¹), так и нафтовых (тип Б) нефтей одновременно образуются все четыре изомера ароматических УВ состава С₈ – этилбензол, *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы.

В табл. II.10 и на рис. II.10 представлены данные по распределению аренов состава С₈ в сырой нефти и продуктах термоллиза асфальтенов

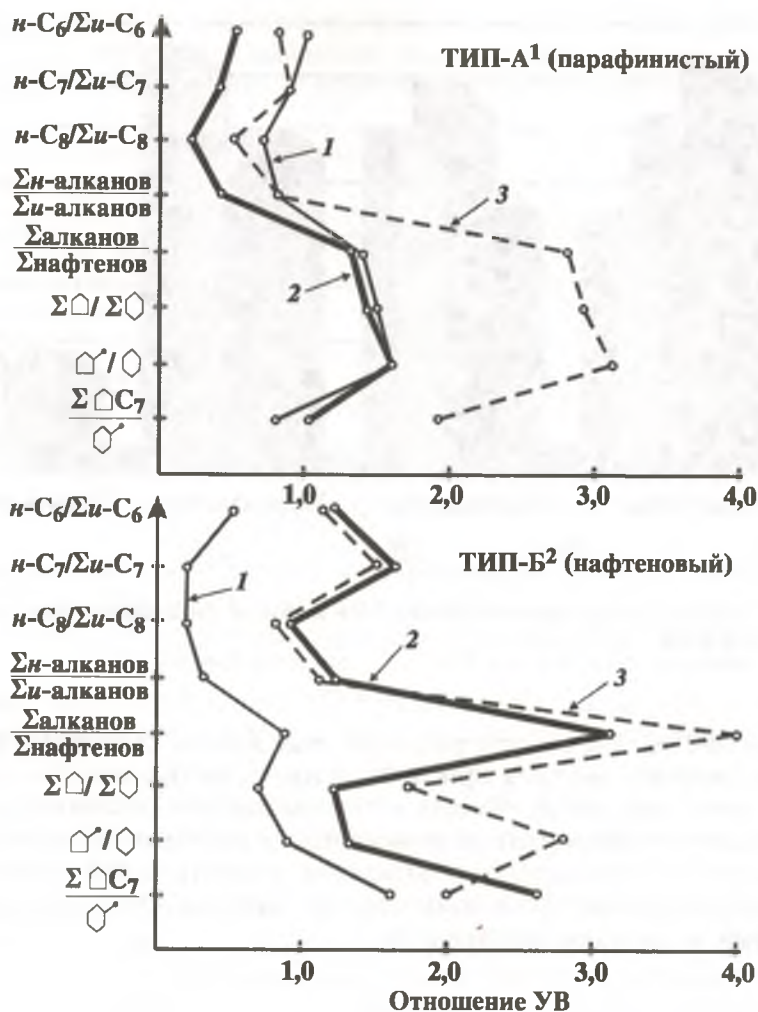


Рис. II.9. Соотношение некоторых углеводородов состава C_5-C_8 в нефтях и продуктах термолиза асфальтенов:

1 – исходная нефть, 2 – термолиз при 300 °С, 3 – термолиз при 380 °С

Таблица II.10

Распределение аренов состава C_8 в сырой нефти типа А и продуктах термолиза асфальтенов

Углеводород	Исходная нефть	Продукты термолиза асфальтенов (%), при температуре, °С	
		300	380
Этилбензол	36,5	31,5	22,2
орто-Ксилол	24,3	34,5	29,7
мета-Ксилол	30,1	26,7	37,8
пара-Ксилол	9,1	7,3	10,3

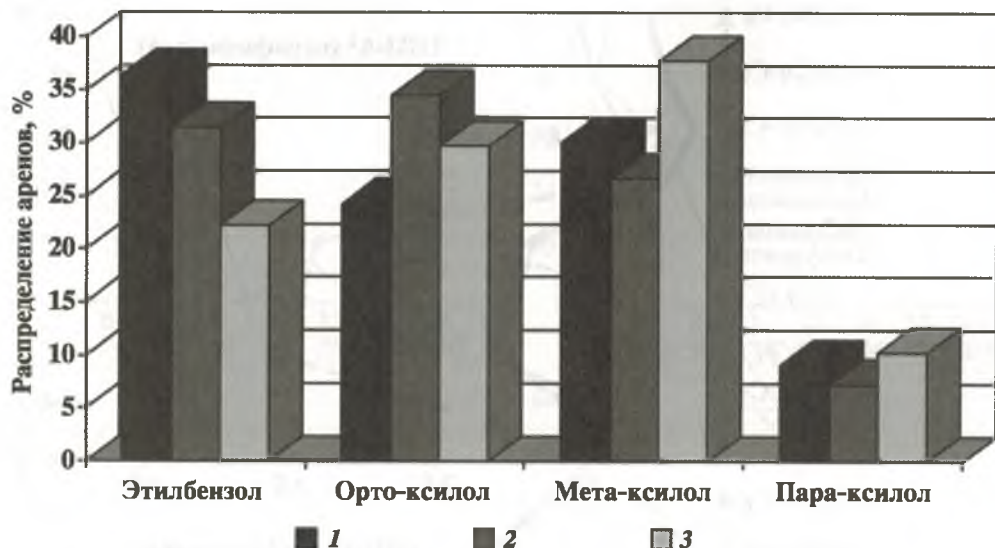


Рис. II.10. Распределение аренов состава C_8 в нефти и продуктах термолитиза асфальтенов при 300 и 380 °C:

1 – сырая нефть; 2 – термолитиз при 300 °C; 3 – термолитиз при 380 °C

при 300 и 380 °C. Видно, что распределение аренов состава C_8 в продуктах термолитиза асфальтенов при 300 °C наиболее близко к их распределению в исходной нефти. Вместе с тем повышение температуры термолитиза асфальтенов приводит к понижению относительной концентрации этилбензола. Одновременно понижается относительная концентрация орто-ксилола и повышается концентрация *мета*-ксилола, что приближает их к равновесным концентрациям.

2.1. УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ

В качестве объектов исследования были выбраны разновозрастные нефти Западной Сибири – Салымского месторождения, скв. 184 (2925–2967 м) Ю₀ и Самотлорского месторождения, скв. 10282 (2098–2130 м) БВ₈ [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2003а; 2003б]. Эти нефти отличаются между собой прежде всего степенью термической зрелости. Салымская нефть более зрелая. Об этом свидетельствуют значения коэффициентов $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ (0,56 и 0,87 против 0,41 и 0,81, соответственно) и величины отношений терпанов T_s/T_m (2,8 против 1,0). Несмотря на близкие соотношения регулярных стеранов состава C_{27} – C_{29} и отношений пристан/фитан, Салымская нефть более мористая по сравнению с Самотлорской. Об этом свидетельствуют более высокие относительные концентрации низкомолекулярных стеранов (22 % против 12 %), и трицик-

лических терпанов – хейлантанов (0,4 против 0,09) [Матвеева И.А. и Гордадзе Г.Н., 2001]. В Салымской нефти присутствует значительная концентрация неоадиантана в отличие от Самотлорской (рис. II.11, а и II.12, а).

Термолиз асфальтенов и смол проводили в стеклянной ампуле, которая плотно закрывается эластичной резиновой пробкой, завернутой в алюминиевую фольгу, и через тефлоновую шайбу прижимается специальным устройством. Ампулу с образцом погружали в термостат. Термолиз проводили при температуре 330 °С в течение 7 ч, после чего высокомолекулярные углеводороды экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом; растворитель отгоняли на роторном испарителе и насыщенные углеводороды выделяли методом ВЭЖХ с рефрактометрическим детектором. Из термолизатов смол сначала на колонке с силикагелем марки АСК отделяли фракцию, элюирующуюся *n*-гексаном, затем из этой фракции методом ВЭЖХ с рефрактометрическим детектором аналогично термолизатам асфальтенов выделяли насыщенную фракцию.

Насыщенные углеводороды анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Изучались, главным образом, полициклические биомаркеры состава C_{20} – C_{35} (в основном стераны и терпаны), *n*-алканы и изопрены.

В табл. II.11–II.15 и рис. II.11–II.24 представлены результаты анализа исследования нефтей и продуктов термолиза смол и асфальтенов.

Из таблиц и рисунков видно, что в результате термолиза смол и асфальтенов нефтей образуются те же насыщенные углеводороды-биомаркеры (стераны, терпаны, *n*-алканы и изопрены), которые обычно присутствуют в нефтях.

Стераны. По распределению генетических показателей – регулярных стеранов состава C_{27} , C_{28} и C_{29} и прегнанов нетрудно заметить, что продукты термолиза асфальтенов наиболее близки к нефтям по сравнению с термолизатами смол (табл. II.12, рис. II.19, II.20). Рассмотрение относительной концентрации данных биомаркеров показало, что и в термолизатах смол наблюдаются завышенные относительные концентрации регулярных стеранов состава C_{29} (этилхолестан). Вместе с тем необходимо отметить, что на масс-хроматограммах термолизатов смол с m/z 217 и 218 видно плохое разделение пиков, соответствующих регулярным стеранам C_{29} , что не наблюдается ни в сырых нефтях, ни в термолизатах асфальтенов (рис. II.13–II.15 и II.16–II.18). Скорее всего, из-за очень низкой зрелости термолизатов смол на эти пики накладываются неизвестные углеводороды. Следовательно, не исключено, что относительная концентрация этилхолестана в термолизатах смол завышена. Нетрудно заметить также значительно более низкую катагенную зрелость (по коэффициентам диа/рег. стераны, $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$) смол по сравнению с термолизатами асфальтенов и нефтей. Термолизаты асфальтенов занимают промежуточное положение между нефтями и термолизатами смол. От-

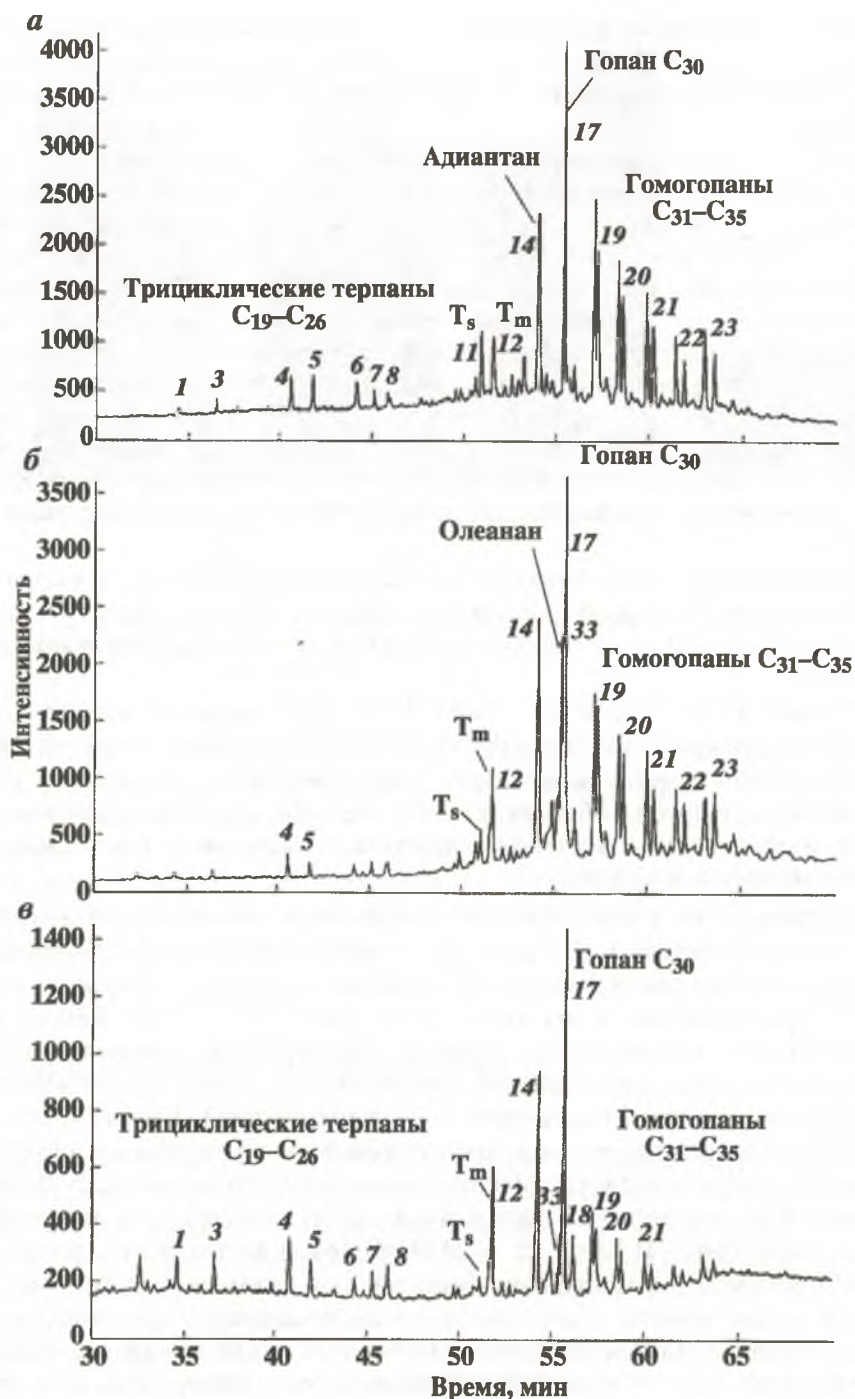


Рис. II.11. Масс-хроматограммы терпанов (m/z 191) нефти месторождения Самотлор, скв. 10282 (2098–2130 м), пласт БВ₈ (номера пиков на рисунках соответствуют номерам пиков в табл. II.11):

a – исходная нефть; *b* – термолитат смол; *v* – термолитат асфальтенов

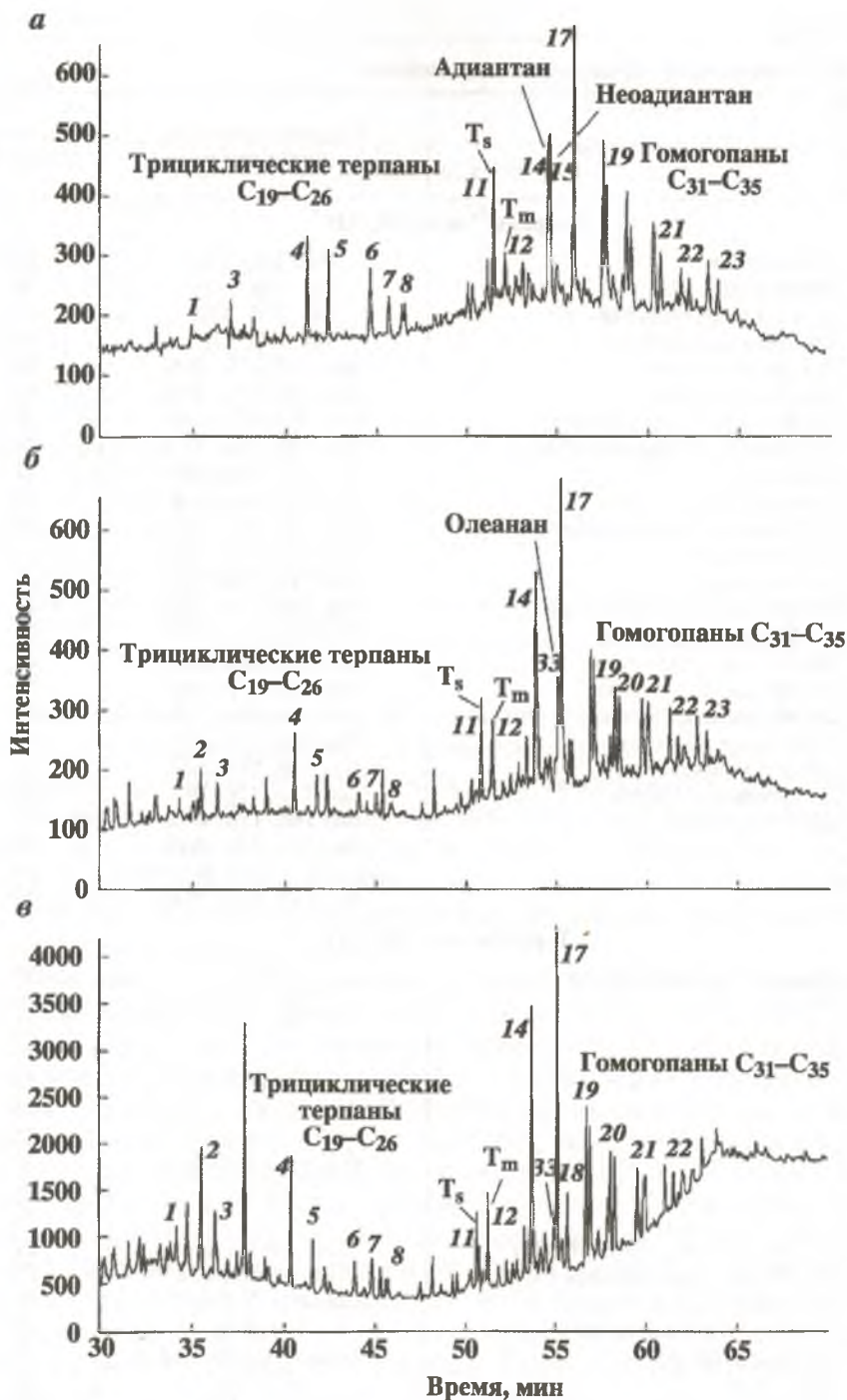


Рис. II.12. Масс-хроматограммы терпанов (m/z 191) нефти месторождения Салымское, скв. 184 (2925–2967 м), пласт Ю₀:
 а – исходная нефть; б – термолизат смол; в – термолизат асфальтенов

Таблица II.11

Стераны и терпаны, идентифицированные в нефтях

Номер пика	Углеводороды	Стереохимическая индикация*	Количество атомов С
Стераны** <i>m/z</i> 217, 218			
1	Диапрегнан	10 α , 13 β , 17 α	21
2	Изопрегнан	5 α , 14 β , 17 β	21
3	Диа-20-метилпрегнан	10 α , 13 β , 17 α	22
4	20-Метилизопрегнан	5 α , 14 β , 17 β	22
5	β , α -Диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	27
6	β , α -Диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	27
7	24-Метил- ρ , α -диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	28
8	24-Метил- ρ , α -диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	28
9	α -Холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	27
10	Изохолестан +	5 α , 14 β , 17 β , 20R	27
	+ 24-Метил- β , α -диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	29
11	Изохолестан	5 α , 14 β , 17 α , 20S	27
12	α -Холестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	27
13	24-Этил- ρ , α -диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	29
14	24-Метил- α -холестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	28
15	24-Метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	28
16	24-Метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	28
17	24-Метил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	28
18	24-Этил- α -холестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	29
19	24-Этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	29
20	24-Этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	29
21	24-Этил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	29
22	..	5 α , 14 α , 17 α , 20S	30
23	..	5 α , 14 β , 17 β , 20R+20S	30
24	..	5 α , 14 α , 17 α , 20R	30
Терпаны <i>m/z</i> 191, 177			
1	Трициклический терпан	13 β	19
2	То же	13 β , 14 α	20
3	»	То же	21
4	»	»	22
5	»	»	23
6	»	»	24
7	»	»	25
8	»	13 β , 14 α ; 22S+22R	26
9	»	То же	28
10	»	»	29
11	22, 29, 30-Трисноргопан (T _s)	17 α -метил, 18 α	27
12	22, 29, 30-Трисноргопан (T _m)	18 α -метил, 17 α	27
13	Трициклический терпан	13 β , 16 α ; 22S+22R	30
14	30-Норгопан (адиантан)	17 α , 21 β	29
15	Неоадиантан (T _s)	17-метил, 18 α , 21 β	29
16	Моретан	17 β , 21 α	29
17	Гопан	17 α , 21 β	30
18	Моретан	17 β , 21 α	30
19	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S+22R	31
20	То же	»	32

Продолжение табл. II.11

Номер пика	Углеводороды	Стереохимическая индикация*	Количество атомов С
Терпаны m/z 191, 177			
21	Гомогопан	»	33
22	То же	»	34
23	»	»	35
24	25-Норгопан	17 α , 21 β	29
25	То же	17 α , 21 β ; 22S+22R	30
26	»	»	31
27	»	»	32
28	Гаммацеран	—	30
29	25, 30-Бисноргопан	17 α , 21 β	28
30	Диагопан	17 α , 21 β	30
31	28,30-Бисноргопан	17 α , 18 β +17 α , 18 α	28
32	25,28,30-Трисноргопан	17 α , 21 β	27
33	Олеанан	18 α , 18 β	30

*Всюду указана ориентация Н.
 **Для палеозоя – 24-пропилхолестаны, для юры, мела и кайнозоя чаще – 4, 23, 24-триметилхолестаны (диастераны).

сюда напрашивается вывод: если в течение геологического времени происходит постоянно крекинг высокомолекулярных соединений (смола и асфальтенов) нефти, то зрелость нефти должна зависеть и от количества смола и асфальтенов. Но если это так, почему в изученных нативных нефтях в отличие от термолізатов смола и асфальтенов отсутствует олеанан? Может быть, для генерации олеанана необходимы более жесткие условия? Для ответа на поставленные вопросы необходимы специальные дальнейшие исследования.

Терпаны. По распределению терпанов в продуктах термоліза смола ближе к нефтям по сравнению с асфальтенами (табл. II.13, рис. II.21, II.22). Вместе с тем наблюдается более высокая зрелость нефтей по сравнению с термолізатами смола и асфальтенов (аналогично отмеченному выше для стеранов). В нефтях термодинамически более устойчивый изомер 17-метил,18 α (Н)-22,29,30-триснорметилгопан (Т_s) значительно выше, чем в термолізатах смола и асфальтенов. Величина отношений Т_s/Т_м смола занимает промежуточное положение между нефтями и асфальтенами. В равновесной смеси содержится более 95 % 17-метил, 18 α (Н)-22,29,30 триснорметилгопана (Т_s) и менее 5 % 17 α (Н)-22,29,30-триснорметилгопана (Т_м) [Peters K.E. & Moldovan J.M., 1991].

Интересно отметить, что в термолізатах смола и асфальтенов в отличие от нефтей содержится олеанан. Причем в термолізатах смола генерируется значительно больше олеанана, чем в термолізатах асфальтенов (см. табл. II.13, рис. II.11, II.12). Известно, что присутствие олеанана свидетельствует о привносе континентальной органики. Не исключено, что именно этим и обусловлены завышенные относительные concentra-

Таблица П.12

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по стернам

Образец	Возраст	Регулярные стераны			Стераны C_{29}			
		Пласт	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$C_{27}:C_{28}:C_{29}$	$K^1_{зр}$	$K^2_{зр}$	диа / рег
Сальмское месторождение, скв. 184 (2925–2667 м)								
Исходная нефть Термоллиз смол Термоллиз асфальтенов	J _{3v}	Ю ₆	0,75	0,82	29:32:39	0,56	0,87	0,48
			0,46	0,63	22:30:48	0,1	0,3	0,07
			0,79	0,69	32:28:40	0,33	0,65	0,29
Самотлорское месторождение, скв. 10282 (2098–2130 м)								
Исходная нефть Термоллиз смол Термоллиз асфальтенов	K ¹ v	БВ ₈	0,82	0,78	32:30:38	0,41	0,81	0,42
			0,66	0,53	30:24:46	0,17	0,46	0,11
			0,89	0,87	32:32:36	0,44	0,7	0,2

Примечание. $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ – соотношение регулярных стеранов состава C_{27} и C_{28} и C_{29} ; $K^1_{зр} = \alpha C_{29}(20S)/\alpha C_{29}(20S) + \alpha C_{29}(20R)$, $K^2_{зр} = \beta \beta C_{29}(20R+20S)/\beta \beta C_{29}(20R+20S) + \alpha C_{29}(20R)$; диа/рег = $\sum$ диастеранов состава $C_{29}/\sum$ регулярных стеранов состава C_{29} .

Таблица П.13

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по терпанам

Образец	Возраст	Пласт	Тристерпаны					тетра три	$\frac{\Gamma_{30}}{\sum C_{\text{тер}} C_{29}}, \%$	
			$\frac{T_{\text{з}}}{T_{\text{м}}}$	$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{M_{30}}{\Gamma_{30}}$	Оксанан $\frac{\Gamma_{30}}{\Gamma_{30}}$	$\Gamma_{27}:\Gamma_{29}:\Gamma_{30}:\Gamma_{31}$			
Сальмское месторождение, скв. 184 (2925–2967 м)										
Исходная нефть Термоллиз смол Термоллиз асфальтенов	J _{3v}	Ю ₆	2,8	0,56	0,1	—	20:18:32:30	0,4	0,8	
			1,4	0,71	0,1	0,35	20:23:32:25	0,3	0,7	
			0,84	0,79	0,2	0,13	16:26:33:25	0,4	1,8	
Самотлорское месторождение, скв. 10282 (2098–2130 м)										
Исходная нефть Термоллиз смол Термоллиз асфальтенов	K ¹ v	БВ ₈	1	0,49	0,07	—	11:18:36:35	0,09	2,3	
			0,37	0,65	0,12	0,56	12:24:37:27	0,06	2,2	
			0,1	0,65	0,15	0,13	18:27:42:13	0,12	7,8	

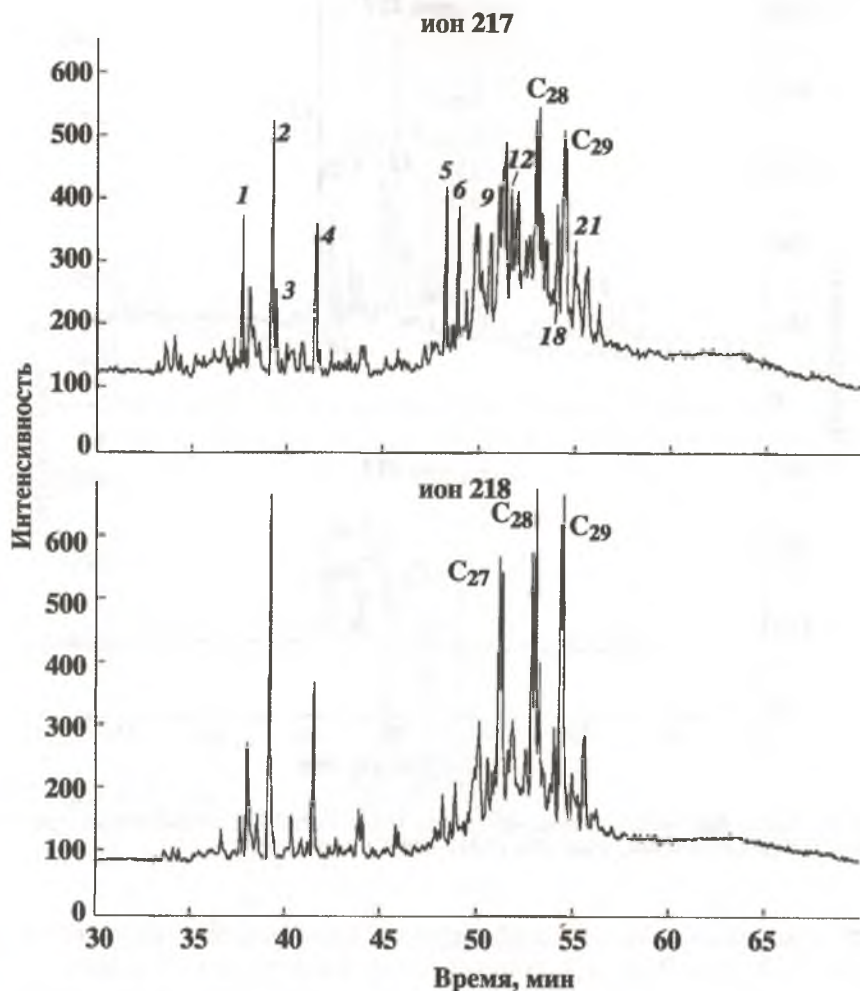


Рис. П.13. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218) исходной нефти месторождения Салымское, скв. 184 (2925–2967 м), пласт Ю₀

ции (относительно нефтей) 24-этилхолестана (C_{29}) в продуктах термолитиза смол и асфальтенов. Пока непонятны причины отсутствия олеанана в исходных нефтях и их присутствие в термолизатах смол и асфальтенов. Аналогично в продуктах термолитиза смол и асфальтенов не образуется неоадриантан, присутствующий в исходной нефти Салымского месторождения в значительных количествах. Это согласуется с тем, что, как правило, продукты термолитиза смол и асфальтенов по биомаркерным показателям менее зрелые, чем нефти.

***n*-Алканы и изопренаны.** Как видно из табл. П.14 и П.15, генетический показатель – величина отношения пристан/фитан – в продуктах термолитиза смол и асфальтенов нефтей имеет очень близкие значения.

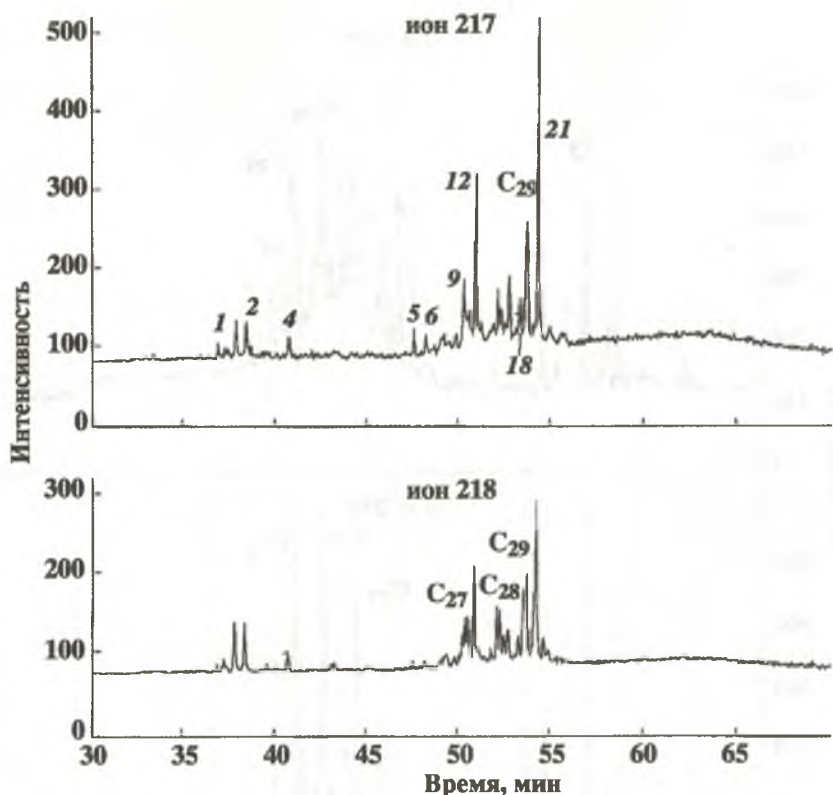


Рис. II.14. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218) термолизата смол нефти месторождения Салымское, скв. 184 (2925–2967 м), пласт Ю₀

Так, в термолизатах смол и асфальтенов Салымской нефти этот показатель равен 0,62 и 0,55, а в термолизатах Самотлорской нефти – 0,86 и 1,21, соответственно. Аналогично мало отличается соотношение пристан/фитан в термолизатах смол и асфальтенов от соответствующих нативных нефтей (табл. II.15). По распределению n -алканов (рис. II.23 и II.24) наблюдаются отличия между термолизатами смол, асфальтенов и нативных нефтей. В термолизатах смол катагенно более сильно преобразованной нефти месторождения Салымское по сравнению с нефтью месторождения Самотлорское генерируется больше легких n -алканов ($\sum n$ -алканов C_{11} – C_{13} от всей суммы $\sum C_{11}$ – C_{33} – 25,6 % против 10,2 %, табл. II.14), а в термолизатах асфальтенов – значительно меньше легких n -алканов (1,6 % против 20,8 %). Нетрудно заметить, что в термолизате смол Салымской нефти, в отличие от термолизата смол Самотлорской нефти, генерируются преимущественно n -алканы с четным числом атомов углерода в молекуле – C_{18} , C_{20} , C_{22} и C_{24} (см. рис. II.23 и II.24). Относительно высокая концентрация n -алкана с четным числом атомов углерода в молекуле (n - C_{18}) наблюдается и в термолизате асфальтенов Салымской нефти. Безусловно, эти отличия обусловлены особенностью

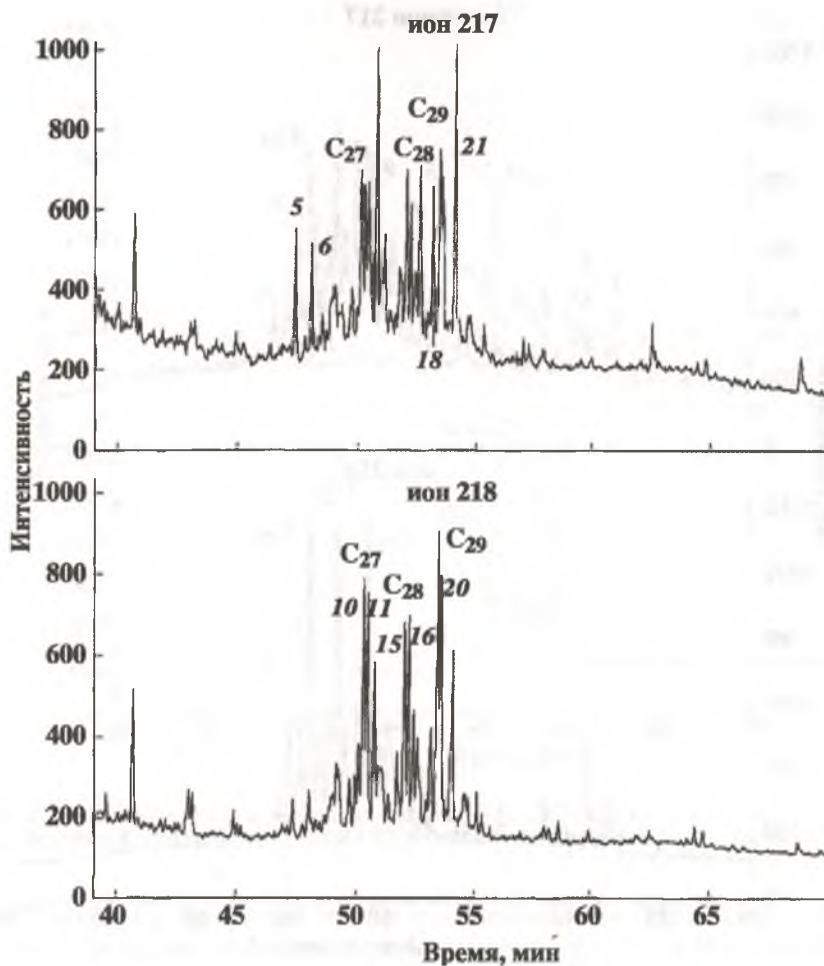


Рис. П.15. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218) термолизата асфальтенов нефти месторождения Салымское, скв. 184 (2925–2967 м), пласт Ю₀.

состава гетероатомных соединений смол. Не исключено, что, несмотря на близость величин генетического показателя пристан/фитан в обеих изученных нефтях, по соотношениям других углеводородов, генерированных в результате термолиза смол и асфальтенов, можно сделать более точные выводы при изучении генетической корреляции нефтей.

Таким образом, на основании полученных результатов по термолизу смол и асфальтенов нефтей можно сделать следующие общие выводы:

- В результате термолиза смол и асфальтенов образуются те же насыщенные углеводороды-биомаркеры (как циклические, так и ациклические), которые обычно находятся в нефтях.

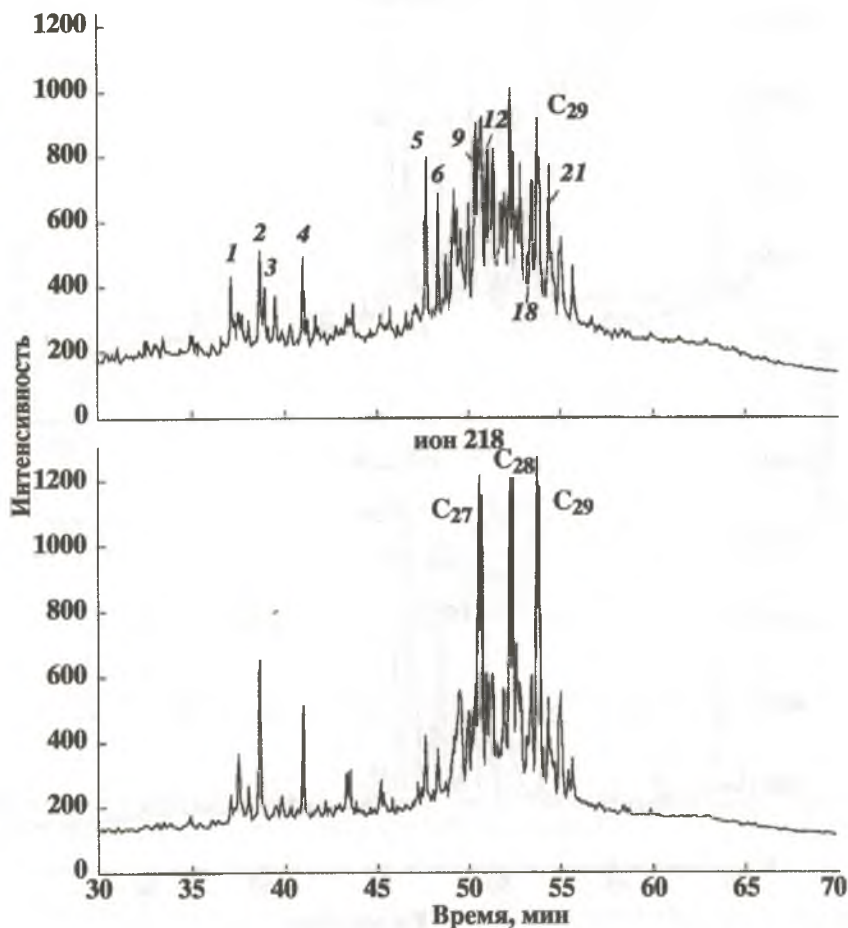


Рис. П.16. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218) исходной нефти месторождения Самотлор, скв. 10282 (2098–2130 м), пласт БВ₈

- Распределение стеранов и терпанов, генерированных из асфальтенов нефтей практически не меняет генетический облик нативных нефтей, чего нельзя сказать о продуктах термоллиза смол. В термолизатах смол наблюдаются повышенные относительные концентрации стеранов состава C₂₉, значительно меньшая зрелость, рассчитанная по стеранам и терпанам по сравнению с нативными нефтями.

- Величина отношения пристан/фитан в термолизатах смол и асфальтенов мало отличается от их отношения в нативных нефтях. По соотношению *n*-алканов в продуктах термоллиза смол и асфальтенов можно сделать вывод о сходстве или различии исследуемых нефтей.

- В результате термоллиза смол генерируется значительное количество олеанана, отсутствующего в нативных нефтях.

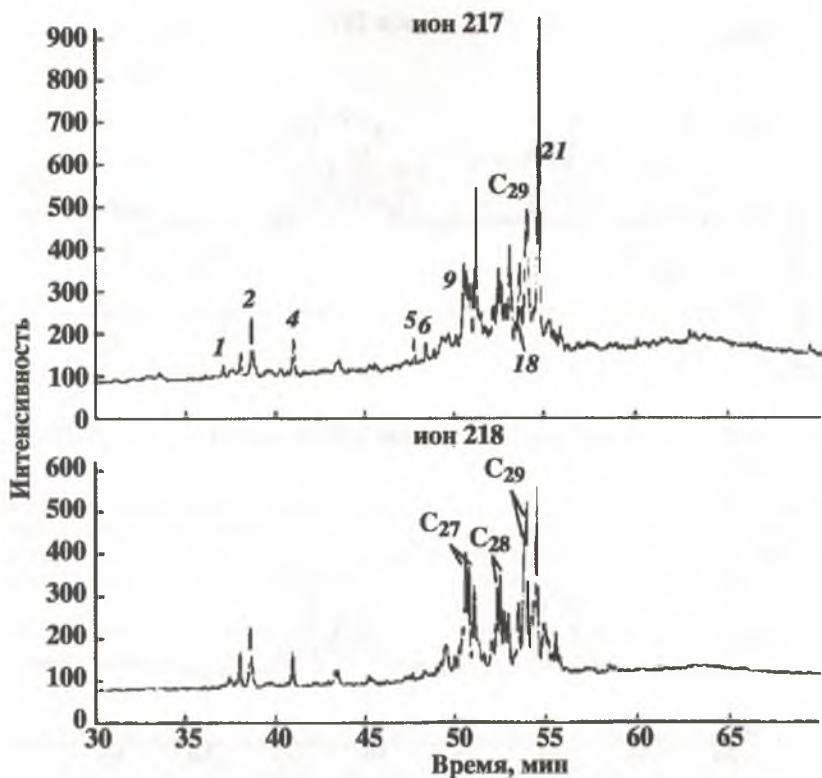


Рис. П.17. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218) термолизата смол нефти месторождения Самотлор, скв. 10282 (2098–2130 м), пласт БВ₈

- Выявлена возможность использования распределения насыщенных углеводородов-биомаркеров, генерированных в термолизатах смол, для генетической корреляции нефтей.

Следует отметить, что для определения генезиса смол и асфальтенов органического вещества необходимы дополнительные исследования. Наши данные лишь предварительные и, как нам представляется, дальнейшие систематические исследования закономерностей распределения углеводородов в продуктах мягкого термолиза смол и асфальтенов нефтей различного генезиса могут оказаться весьма полезным и при корреляции в системах нефть–нефть, материнское ОВ–нефть.

Приведенные примеры никоим образом не исчерпывают возможность предлагаемого метода получения дополнительной геохимической информации. Метод постоянно находится в разработке и будет совершенствоваться по мере установления необходимой информации о его возможностях.

Полиметилзамещенные бицикло[4.4.0]декань состава C_{14} – C_{16} . В работе [Окунова Т.В. и др., 2009] проведен мягкий термолиз некоторых возможных кислородсодержащих предшественников УВ нефти, показано, что наряду с ожидаемыми УВ – *n*-алканами и изопренанами, образо-

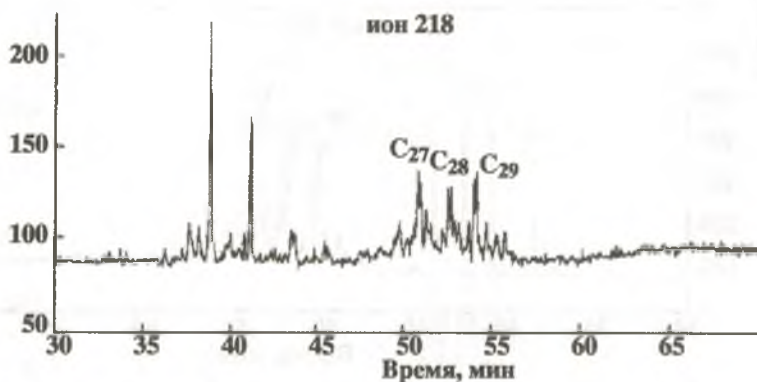
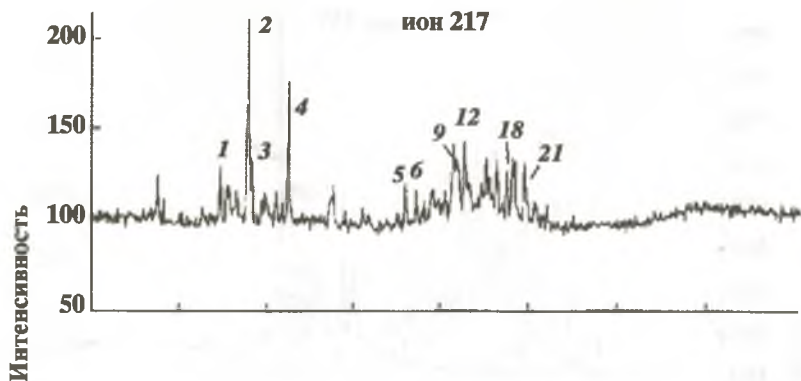


Рис. П.18. Масс-фрагментогаммы стеранов (m/z 217, 218) термолизата асфальтенов нефти месторождения Самотлор, скв. 10282 (2098–2130 м), пласт БВ₈

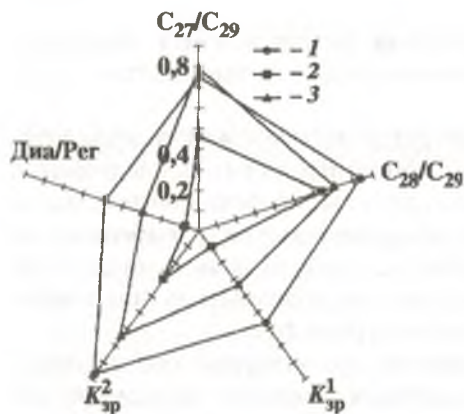


Рис. П.19. Геохимическая характеристика нефти и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по стеранам. Месторождение Салымское, скв. 184 (2925–2967 м) Ю₀:
1 – исходная нефть; 2 – термоллизат смол; 3 – термоллизат асфальтенов

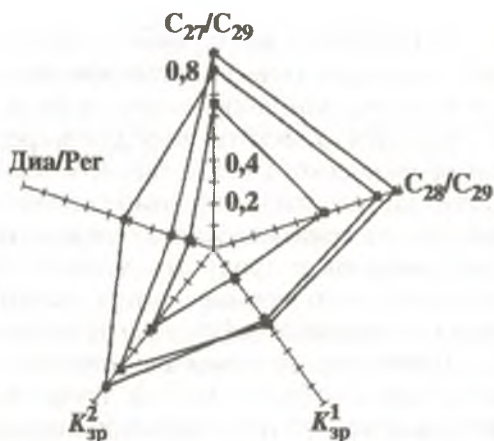


Рис. П.20. Геохимическая характеристика нефти и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по стеранам. Месторождение Самотлорское, скв. 10282 (2098–2130 м) БВ₈.
Условные обозначения см. на рис. П.19

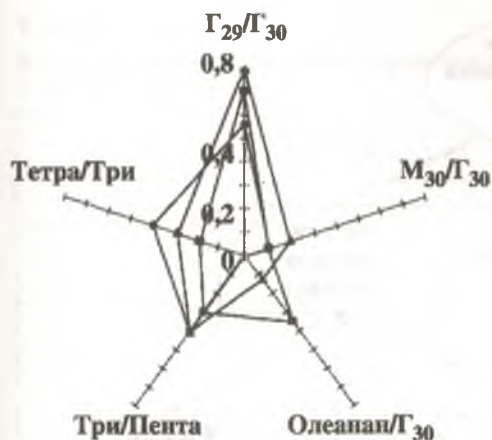


Рис. II.21. Геохимическая характеристика нефти и продуктов термолитза смол и асфальтенов по терпанам. Месторождение Салымское, скв. 184 (2925–2967 м) Юо.

Условные обозначения см. на рис. II.19

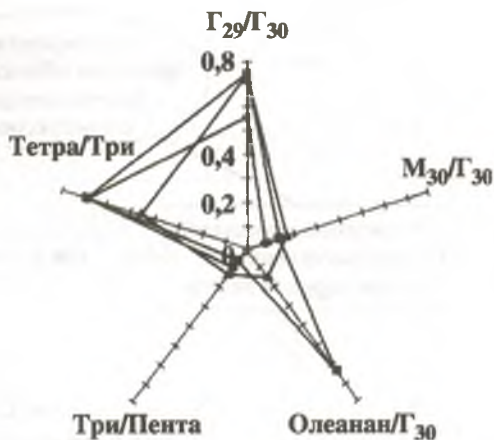


Рис. II.22. Геохимическая характеристика нефти и продуктов термолитза смол и асфальтенов по терпанам. Месторождение Сомотлорское, скв. 10282 (2098–2130 м) БВ8.

Условные обозначения см. на рис. II.19

вавшими в результате потери функциональной группы, генерируются также *n*-алкилциклогексаны и стераны, причем молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и *n*-алкилциклогексанов хорошо коррелирует между собой (см. далее). Экспериментально установлено, что стерановые фрагменты кислородсодержащих соединений термодинамически слабоустойчивы, что подтверждается образованием в результате термолитза биологических – 5, 14 α , 17 α 20S и 20R и 5 β , 14 α , 17 α , 20R (копростан) – стеранов состава C₂₇–C₂₉.

Интересно отметить, что в результате термолитза кислородсодержащих соединений не генерируются ни терпаны, ни сесквитерпаны. Вместе с тем, как показали наши исследования, полиалкилзамещенные бицикло[4.4.0]декань (сесквитерпаны) C₁₄–C₁₆ присутствуют практически во всех нефтях [Гордадзе Г.Н. и др., 2010; Окунова Т.В. и др., 2010б; Гордадзе Г.Н. и др., 2012].

С точки зрения генезиса этих УВ, интересно было выяснить, генерируются ли нефтяные сесквитерпаны состава C₁₄–C₁₆ в результате мягкого термолитза смол и асфальтенов (схема 2). Определенный интерес представляло сопоставление особенностей распределения сесквитерпанов в продуктах термолитза асфальтенов и смол нефтей разного генотипа с целью выявления возможности использования термолитзатов смол для генетической корреляции нефтей [Гордадзе Г.Н., 2002], поскольку в некоторых нефтях асфальтены, в отличие от смол, присутствуют в следовых количествах и их выделение в ощутимых для проведения мягкого термолитза объемах требует значительных затрат времени и растворителей.

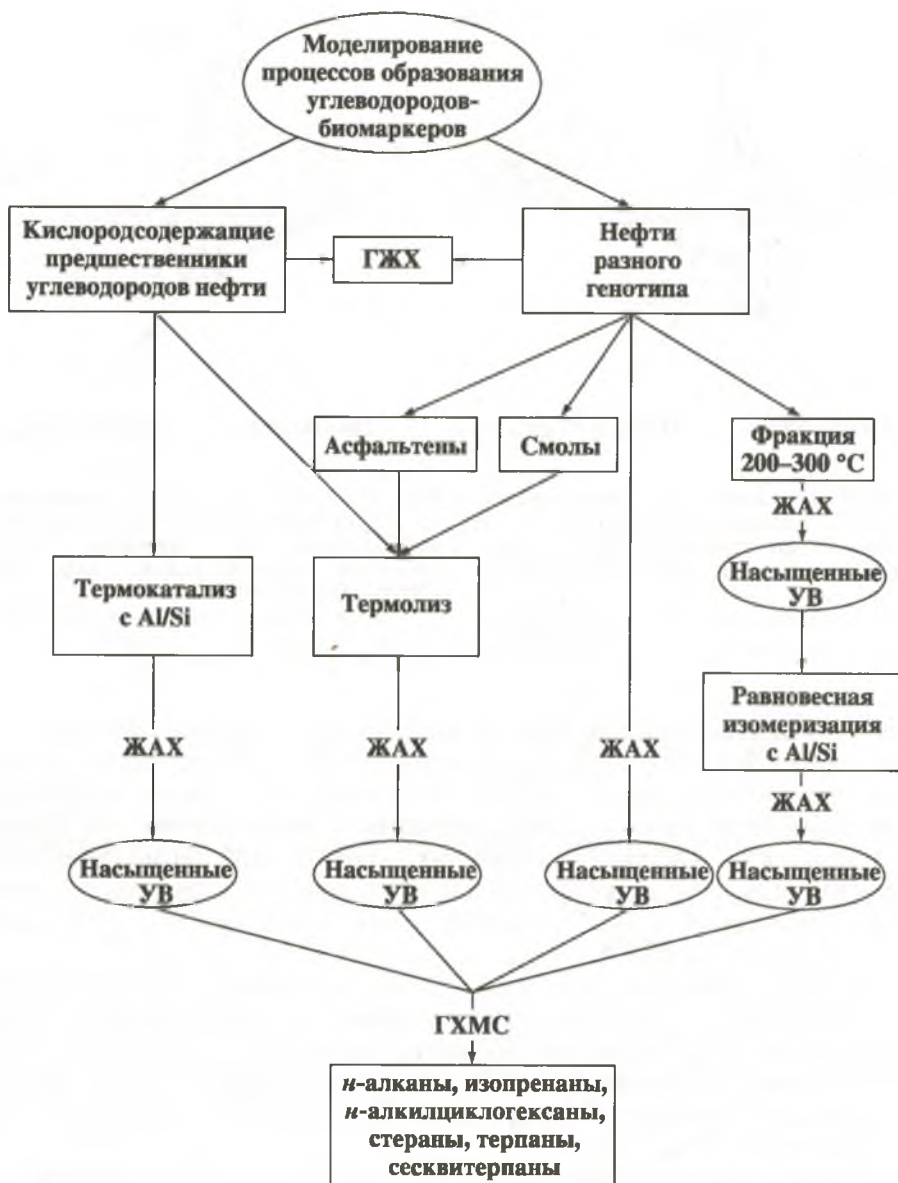


Схема 2. Исследования закономерностей распределения УВ-биомаркеров в нефтях разного генотипа, продуктах термолиза и термокатализа их полярных компонентов (смола и асфальтенов), кислородсодержащих предшественников нефти, а также в катализатах ПЦП фракций 200–300 °С:

ГЖХ – газожидкостная хроматография; ГХ–МС – хромато-масс-спектрометрия; ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография

В качестве объектов исследования были отобраны нефти Республики Калмыкия, залегающие в юрских (Каспийское, скв. 100) и меловых (Дорожное, скв. 50) отложениях, а также нефти других регионов раз-

Таблица II.14

Распределение *n*-алканов и изопренанов в нефтях и термолизатах смол и асфальтенов, %

Число атомов С в <i>n</i> -алкане	Салымская, скв. 184 (2925–2967 м) Ю ₀			Самотлорская, скв. 10282 (2098–2130 м) БВ ₈		
	Исходная нефть	Термолизат		Исходная нефть	Термолизат	
		смол	асфальтенов		смол	асфальтенов
11	6,0	12,8	0,4	14,5	4,5	6,5
12	7,4	8,0	0,4	10,4	3,2	6,5
13	6,7	4,3	0,8	7,9	2,3	6,6
14	7,3	3,9	1,4	7,3	2,2	6,7
15	7,0	3,3	1,3	7,0	1,7	7,7
16	6,3	3,3	2,8	6,8	2,1	6,9
17	5,9	3,4	2,1	6,2	1,7	5,9
18	5,6	4,7	3,3	5,3	2,3	5,7
19	5,7	3,1	3,6	4,7	1,8	5,8
20	6,0	5,1	4,7	4,3	2,4	5,7
21	5,1	4,0	4,5	3,7	2,1	4,8
22	4,0	4,9	5,6	3,2	2,9	4,3
23	3,4	4,3	6,8	2,8	4,0	3,8
24	3,0	5,4	7,4	2,8	6,0	3,3
25	2,6	4,7	7,6	2,1	6,9	3,3
26	2,7	4,0	7,9	2,0	8,4	2,7
27	1,9	3,6	7,2	1,3	7,7	2,0
28	1,7	3,3	7,3	0,8	8,1	1,8
29	1,7	3,1	6,3	0,5	7,6	1,3
30	1,2	2,6	4,7	0,3	6,6	1,2
31	1,1	2,4	4,6	0,2	5,9	1,0
32	0,8	1,9	3,1	0,1	4,5	0,6
33	0,9	1,9	2,3	0,1	3,8	0,7
Пристан	2,7	0,8	1,4	2,7	0,6	2,8
Фитан	3,3	1,3	2,5	2,8	0,7	2,3
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

личной степени преобразованности и разного генотипа – нефти месторождения Анастасьевско-Троицкое (N1, IV гор.) и Зареченское, скв. 115 (ДIII). На рис. II.25 представлены типичные масс-хроматограммы сесквитерпанов C₁₄–C₁₆ в нефтях и продуктах термолиза смол и асфальтенов на примере нефти месторождения Анастасьевско-Троицкое. В табл. II.16 представлена характеристика исследованных нефтей.

В табл. II.17 приведены данные по сесквитерпанам в исследованных нефтях разного генотипа.

Найдено, что в результате термолиза смол и асфальтенов нефтей разного генотипа образуются те же полиалкиламещенные бицикло[4.4.0]деканы (сесквитерпаны) состава C₁₄–C₁₆, которые обычно находятся в сырых нефтях [Окунова Т.В. и др., 2010a]. Вместе с тем, из табл. II.18

Таблица П.15

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопренам

Образец	Возраст	Пласт	Тип нефти	Пристан Фистан	Пристан $n-C_{17}$	Фитан $n-C_{18}$	$\frac{\sum n-C_{11} - n-C_{13}}{\sum n-C_{11} - n-C_{23}}$ %
Салымское месторождение, скв. 184 (2925–2967 м)							
Исходная нефть	J _{3v}	Ю ₀	A ¹	0,82	0,46	0,59	21,4
Термоллиз смол				0,62	0,24	0,28	25,6
Термоллиз асфальтенов				0,56	0,67	0,76	1,6
Самотлорское месторождение, скв. 10282 (2098–2130 м)							
Исходная нефть	K _{1v}	BB ₈	A ¹	0,96	0,44	0,53	34,7
Термоллиз смол				0,86	0,35	0,3	10,2
Термоллиз асфальтенов				1,21	0,47	0,4	20,8

видно, что относительное содержание сесквитерпанов в термолизатах смол и асфальтенов отличается от такового в нефтях. Так, во всех случаях 1,2,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декан (дриман) и 1,3,7,7-тетраметил-2-этилбицикло[4.4.0]декан (гомодриман) генерируются в значительно большей концентрации в продуктах термоллиза смол и асфальтенов, чем в исходной нефти.

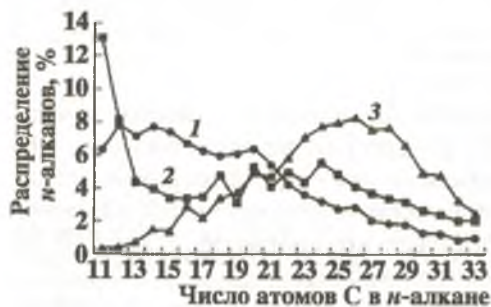


Рис. П.23. Распределение *n*-алканов в нефти и продуктах термоллиза смол и асфальтенов. Месторождение Салымское, скв. 184 (2925–2967 м) Ю₀.

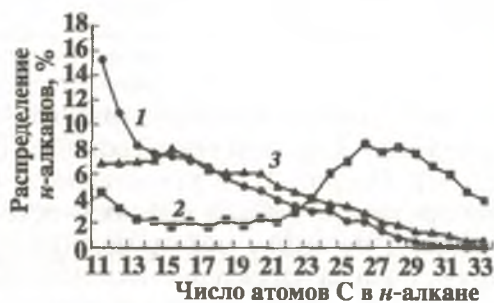


Рис. П.24. Распределение *n*-алканов в нефти и продуктах термоллиза смол и асфальтенов. Месторождение Самотлорское, скв. 10282 (2098–2130 м) BB₈
1 — исходная нефть; 2 — термоллизат смол;
3 — термоллизат асфальтенов

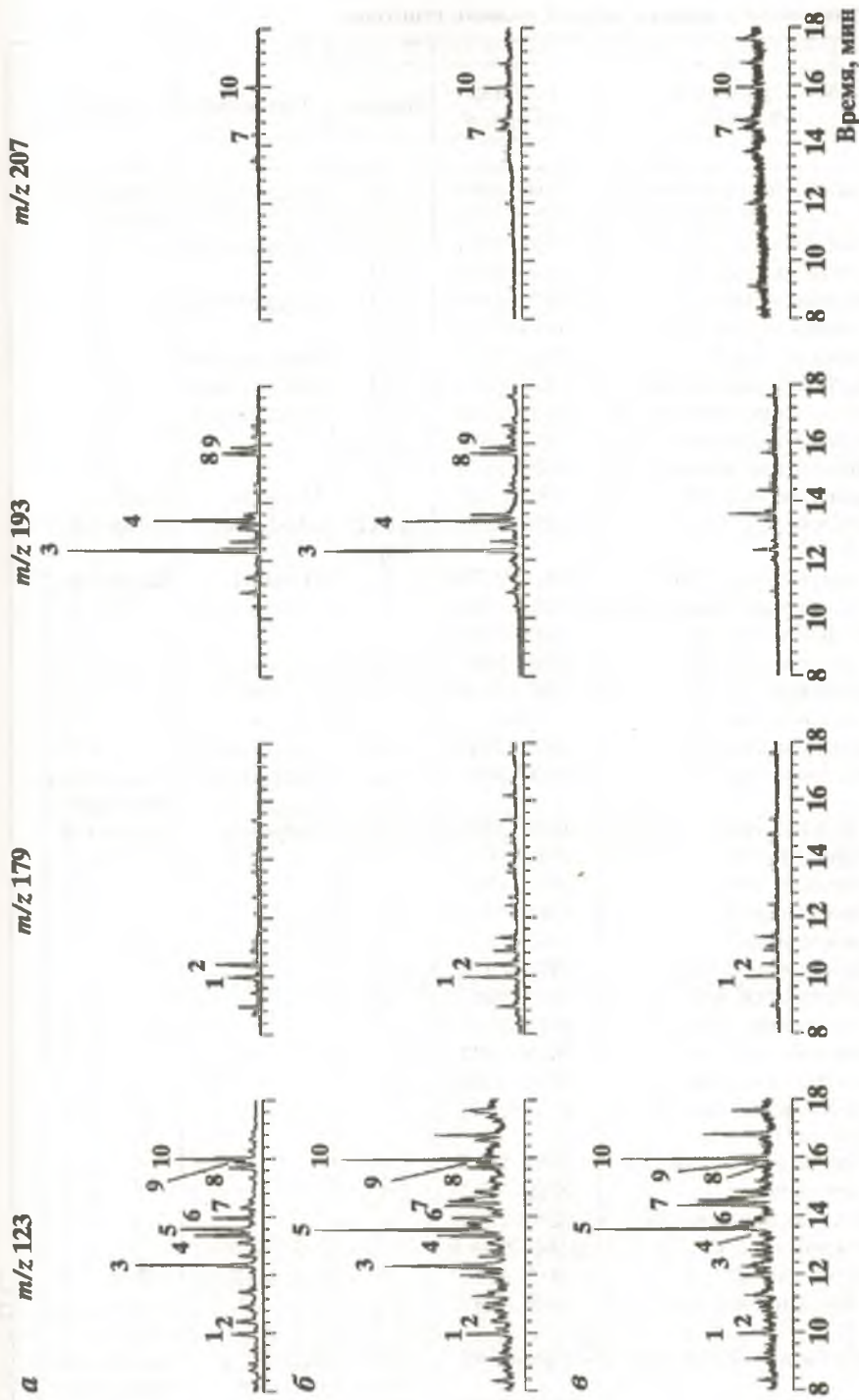


Рис. 11.25. Типичные масс-хроматограммы полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов (сесквитерпанов) C_{14} - C_{16} в нефти место-
рождения Анастасьевско-Троицкое (а) и в продуктах термоллиза смол (б) и асфальтенов (в).
Расшифровка пиков приведена в табл. 11.18

Таблица II.16

Характеристика исследованных нефтей разного генотипа

Но- мер об- разца	Месторождение, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Тип нефти	Регион
1	Западно-Пиненковское, 81	2596–2604	Дл	Поддоманик	Самарская область
2	Верхне-Гайское, скв. 43	2949–2964	ДЗбр	Смешанный	»
3	Зареченское, скв. 111	2959–2972	ДІ	»	»
4	Зареченское, скв. 115	3089–3102	ДІІІ	Поддоманик	»
5	Зареченское, скв. 112	3113–3131	ДІІІ	»	»
6	Лапинское, скв. 5	1672–1730	В1	Наддоманик	»
7	Верхне-Гайское, скв. 89	2379–2385	В1	Смешанный	»
8	Западно-Пиненковское, 80	2489–2498	В1	Поддоманик	»
9	Западно-Пиненковское, 30	2624–2630	В3	»	»
10	Западно-Пиненковское, 10	2469–2476	Б2	»	»
11	Юбилейное, скв. 18	448–4492	Т ₁	Морской	Дагестан
12	Дунга, скв. 3	2865–2882	J ₂ (XII гор.)	Смешанный	Казахстан
13	Каспийское, скв. 100	2240,5–2278,5	J ₂	Озерный	Калмыкия
14	Восточно-Камышанское, 95	2246,5–2250	»	»	»
15	Каспийское, скв. 67	2283–2309	»	»	»
16	Каспийское, скв. 70	2289–2294	»	»	»
17	Каспийское, скв. 72	2297–2298	»	»	»
18	Каспийское, скв. 73	2381	»	»	»
19	Комсомольское, скв. 1	2800–2804	»	»	»
20	Камышовое, скв. 21	3060–3063	J ₃	Смешанный	Ставрополь- ский край
21	Состинское, скв. 8	1824–1828	K _{1a}	Озерный	Калмыкия
22	Состинское, скв. 9	1848–1850	»	»	»
23	Состинское, скв. 3	1852–1854	»	»	»
24	Баирское, скв. 3	1965–1972	»	»	»
25	Баирское, скв. 7	1967–1975	»	»	»
26	Баирское, скв. 5	1968–1976	»	»	»
27	Курганное, скв. 406	2012–2015	»	»	»
28	Курганное, скв. 379	2018–2025	»	»	»
29	Курганное, скв. 374	2028–2032	»	»	»
30	Курганное, скв. 336	2052–2054	»	»	»
31	Улан-Хольское, скв. 65 (конденсат)	2162–2164	»	»	»
32	Северо-Камышанское, 53	2194–2215	»	»	»
33	Екатерининское, 115	2218–2235	»	»	»
34	Надеждинское, скв. 127	2226–2239	»	»	»
35	Дорожное, скв. 50	2244–2248,5	»	»	»
36	Брагуни, скв. 92	4215–4211	Р	Смешанный	Чечня
37	Верхне-Эчинское, скв. 5	1648–1663	N ₁	»	Сахалинская область
38	Анастасьевско-Троицкое	1500–1516	N ₁ IV гор	Континен- тальный	Краснодар- ский край
39	Дуваны-море, скв. 307	3095–3069	N ₂	Морской	Азербайджан

Таблица II.17

Относительное распределение полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C₁₅ в нефти различного генотипа, отобранных для проведения равновесной изомеризации

Но- мер образ- ца	Месторождение, скважина	Бицикло[4.4.0]деканы состава C ₁₅						
		2,3,3,7,7-ПМ	2,2,3,7,7-ПМ	1,2,3,7,7-ПМ	1,2,2,7,7-ПМ	2,7,7-ТМ-2-Э	2,7,7-ТМ-3-Э	3,7,7-ТМ-2-Э
1	Западно-Пиненковское, 81	32,5	15,9	28,9	10,6	4,8	3,5	3,8
2	Верхне-Гайское, 43	17,9	14,7	47,0	10,4	5,2	2,7	2,1
3	Зареченское, 111	27,1	13,7	35,5	12,6	5,8	3,3	2,0
4	Зареченское, 115	27,9	17,7	31,6	9,8	5,2	4,1	3,7
5	Зареченское, 112	27,9	18,1	31,1	9,9	5,2	4,2	3,6
6	Лапинское, 5	6,0	5,1	61,7	14,0	5,1	4,9	3,2
7	Верхне-Гайское, 89	20,0	13,5	43,9	11,2	5,3	3,6	2,5
8	Западно-Пиненковское, 80	32,5	15,9	29,0	10,6	4,7	3,5	3,8
9	Западно-Пиненковское, 30	25,5	18,3	30,5	11,3	4,9	5,3	4,2
10	Западно-Пиненковское, 10	30,3	15,2	33,4	10,8	4,6	3,0	2,7
11	Юбилейное, 18	38,3	27,8	11,6	5,8	2,7	7,2	6,6
12	Дунга, 3	48,3	20,6	7,8	5,8	1,9	7,6	8,0
13	Каспийское, 100	39,7	25,2	12,6	6,6	2,8	6,6	6,5
14	Восточно-Камышанское, 95	38,9	20,4	13,3	10,9	4,1	6,0	6,4
15	Каспийское, 67	38,0	25,7	13,5	7,4	3,1	6,2	6,1
16	Каспийское, 70	43,1	25,2	10,4	6,9	2,8	5,8	5,8
17	Каспийское, 72	40,5	23,3	13,2	7,1	3,0	6,1	6,8
18	Каспийское, 73	40,8	25,0	12,1	6,5	3,3	6,4	5,9
19	Комсомольское, 1	55,1	17,9	4,7	4,4	1,6	7,0	9,3
20	Камышовое, 21	45,3	22,0	8,1	7,2	2,2	7,1	8,1
21	Состинское, 8	38,7	21,6	12,2	10,6	3,7	6,4	6,8
22	Состинское, 9	38,8	21,7	12,4	10,9	3,7	6,2	6,3
23	Состинское, 3	43,7	19,3	11,8	9,4	3,1	5,9	6,8
24	Баирское, 3	38,4	21,9	12,6	10,6	3,8	6,1	6,6
25	Баирское, 7	38,2	21,8	12,0	10,8	4,1	6,4	6,7
26	Баирское, 5	39,3	21,1	12,8	10,6	3,9	6,0	6,3
27	Курганное, 406	35,2	25,3	13,1	8,1	2,7	8,0	7,6
28	Курганное, 379	39,2	20,8	13,8	10,4	3,5	5,8	6,5
29	Курганное, 374	39,2	19,9	13,8	10,9	3,9	5,8	6,5

Продолжение табл. II.17

Но- мер образ- ца	Месторождение, скважина	Бицикло[4.4.0]деканы состава C ₁₅						
		2,3,3,7,7-ПМ	2,2,3,7,7-ПМ	1,2,3,7,7-ПМ	1,2,2,7,7-ПМ	2,7,7-ТМ-2-Э	2,7,7-ТМ-3-Э	3,7,7-ТМ-2-Э
30	Курганное, 336	38,8	20,2	14,7	10,9	3,7	5,6	6,1
31	Улан-Хольское, 65	39,7	19,8	17,1	8,8	3,3	5,2	6,1
32	Северо-Камышанское, 53	38,2	20,6	13,7	10,7	4,0	6,0	6,8
33	Екатерининское, 115	37,4	21,0	14,8	10,9	3,9	5,8	6,2
34	Надеждинское, 127	39,2	19,9	13,0	10,6	3,7	6,5	7,1
35	Дорожное, 50	32,9	20,6	16,5	11,9	4,3	6,9	6,9
36	Брагуни, 92	35,2	28,2	13,2	7,5	1,5	8,0	6,4
37	Верхне-Эчинское, 5	30,6	26,4	23,6	9,4	2,6	4,8	2,6
38	Анастасьевско-Троицкое	39,1	21,2	14,6	8,6	3,0	7,6	5,9
39	Дуваны-море, 307	34,4	26,2	17,2	7,5	2,2	7,5	5,0

Примечание, ПМ – пентаметил, ТМ – триметил, Э – этил.

Примечание, ПМ – пентаметил, ТМ – триметил, Э – этил.

Таблица II.18

Относительное распределение сесквитерпанов C₁₄–C₁₆ в продуктах термоллиза смол и асфальтенов нефтей разного генотипа

Но- мер про- бы	Бицикло[4.4.0]-деканы C ₁₄ –C ₁₆	Анастасьевско-Троицкое, 1500–1516 м (N ₁ , IV гор.)			Каспийское, 100 2240,5–2278,5 м (J ₂)			Дорожное, 50 2244–2248,5 м (K _{1a})			Зареченское, 115 3089–3102 м (ДПН)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	1,2,7,7-TeM	4,7	6,2	7,8	4,9	2,7	8,1	3,5	3,5	7,9	5,5	6,7	7,0
2	2,2,7,7-TeM	6,9	5,0	3,9	11,7	6,8	5,8	7,0	4,6	6,6	6,3	4,8	4,4
3	2,3,7,7-ПМ	29,9	21,8	5,7	29,3	33,6	9,1	27,0	30,9	16,6	18,4	16,8	13,7
4	2,2,3,7,7-ПМ	16,3	13,0	3,9	18,5	16,7	7,7	16,9	15,5	8,1	11,7	10,9	10,8
5	1,2,3,7,7-ПМ (дриман)	11,2	19,8	36,9	9,3	11,2	22,7	13,5	15,8	30,2	20,9	19,7	23,7
6	1,2,2,7,7-ПМ	6,6	5,4	1,9	4,8	7,3	4,2	9,8	8,7	4,5	6,5	6,7	4,2
7	2,7,7-ТМ-2-Э	2,3	1,3	1,4	2,0	3,1	1,8	3,5	2,5	1,9	3,4	3,0	3,1
8	2,7,7-ТМ-3-Э	5,8	5,4	3,8	4,9	6,0	6,7	5,6	4,6	3,4	2,8	4,8	4,0
9	3,7,7-ТМ-2-Э	4,4	4,3	1,3	4,8	5,1	5,3	5,7	4,6	3,0	2,5	4,2	2,1
10	1,3,7,7-TeM-2-Э (гомодриман)	11,9	17,8	33,4	9,8	7,5	28,6	7,5	9,3	17,8	22,0	22,4	27,0

Примечания: I – исходная нефть; II – продукты термоллиза смол; III – продукты термоллиза асфальтенов. М – метил, Э – этил, Г – три, Те – тетра, П – пента.

Таблица II.19

Относительное распределение сесквитерпанов C_{15} в продуктах термоллиза смол и асфальтенов нефтей разного геоитипа

Бицикло[4.4.0]- деканы C_{15}	Анастасьевско- Тройское			Каспийское, 100			Дорожное, 50			Зареченское, 115			В равновесии при температу- ре, К	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	500	600
2,3,3,7,7-ПМ	39,1	30,8	10,4	39,6	40,5	15,9	32,9	37,4	24,5	27,9	25,5	22,3	59,8	38,8
2,2,3,7,7-ПМ	21,3	18,4	7,2	25,1	20,1	13,5	20,6	18,7	11,9	17,7	16,5	17,5	10,4	18,3
1,2,3,7,7-ПМ (дриман)	14,6	27,9	67,3	12,5	13,5	39,4	16,5	19,2	44,7	31,6	29,7	38,4	9,5	15,6
1,2,2,7,7-ПМ	8,6	7,6	3,5	6,6	8,9	7,3	11,9	10,5	6,6	9,8	10,1	6,8	2,3	7,2
2,7,7-ТМ-2-Э	3,0	1,8	2,6	3,2	3,8	3,1	4,3	3,0	2,8	5,2	4,6	5,1	1,6	3,1
2,7,7-ТМ-3-Э	7,7	7,5	6,7	6,6	7,2	11,6	6,9	5,6	5,1	4,1	7,2	6,5	9,3	8,6
3,7,7-ТМ-2-Э	5,7	6,0	2,3	6,4	6,0	9,2	6,9	5,6	4,4	3,7	6,4	3,4	7,1	8,4

Примечания: I – исходная нефть; II – продукты термоллиза смол; III – продукты термоллиза асфальтенов. М – мегил, Э – этил, Т – три, П – пента.

Исключение составляет нефть Зареченского месторождения, где относительное содержание вышеуказанных сесквитерпанов в исходной нефти и термолизатах смол близко (20,9 % против 19,7 и 22,0 % против 22,4 %, соответственно), а в термолизатах асфальтенов увеличивается до 23,7 и 27,0 %, соответственно.

Для выявления относительной термодинамической устойчивости образовавшихся сесквитерпанов C_{15} в табл. II.19 представлены относительные концентрации полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} в нефтях и продуктах термолиза смол и асфальтенов. Там же приведены данные по относительной термодинамической устойчивости этих УВ при 500 и 600 К [Гордадзе Г.Н. и др., 2012].

На рис. II.26 представлена звездная диаграмма по распределению нефтяных полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} в нефтях и продуктах термолиза смол и асфальтенов и в равновесии при 500 К.

Из табл. II.19 и рис. II.26 видно, что относительная концентрация термодинамически наиболее устойчивого изомера сесквитерпана – 2,3,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декана – в продуктах термолиза ас-

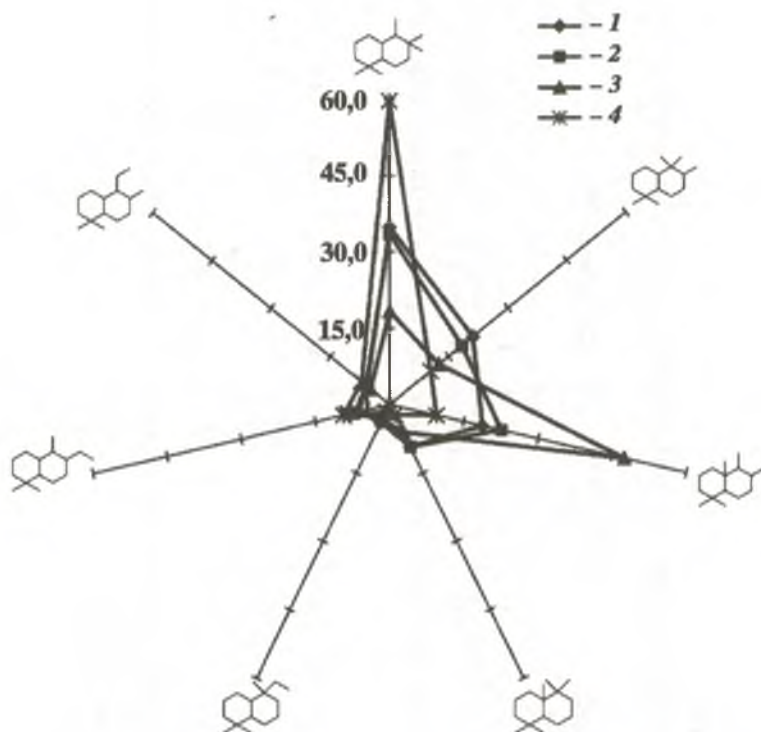


Рис. II.26. Распределение нефтяных полиметилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} в нефтях и продуктах термолиза смол и асфальтенов и в равновесии при 500 К (средние данные):

1 – исходная нефть; 2 – продукты термолиза смол; 3 – продукты термолиза асфальтенов; 4 – равновесие при 500 К

фальтенов меньше (10,4–24,5 %), чем в продуктах термоллиза смол (25,5–40,5 %), где его относительное содержание ближе к равновесным концентрациям.

В случае термодинамически слабоустойчивого сесквитерпана – 1,2,3,7,7-пентаметилбицикло[4.4.0]декана (дримана) – наблюдается обратная картина: относительные концентрации его в продуктах термоллиза асфальтенов выше (38,4–67,3 %), чем в продуктах термоллиза смол (13,5–29,7 %). Нетрудно заметить и то, что относительное содержание дримана в продуктах термоллиза смол и особенно асфальтенов выше, чем в соответствующих нефтях и далеко от равновесия.

Что касается термодинамически слабоустойчивых этилзамещенных изомеров – 2,7,7-триметил-2-этилбицикло[4.4.0]декана, 3,7,7-триметил-2-этилбицикло[4.4.0] декана и 2,7,7-триметил-3-этилбицикло[4.4.0]декана, то их относительные концентрации близки в нефтях и термолизатах смол и асфальтенов.

Таким образом, можно сделать вывод, что степень зрелости ОВ, оцениваемая по относительной термодинамической устойчивости сесквитерпанов C_{15} в термолизатах смол и асфальтенов, увеличивается в ряду **асфальтены – смолы – нефть**. В то время как порядок увеличения степени зрелости ОВ по стеранам C_{29} **смолы – асфальтены – нефть** (см. часть III).

2.2. ТЕРМОЛИЗ АСФАЛЬТЕНОВ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСХОДНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО И ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПОВ БИОДЕГРАДИРОВАННОЙ НЕФТИ [КАЮКОВА Г.П., 1999]

Как отмечалось выше, работами канадских ученых [Rubinstein J. et al., 1979] было показано, что термическое разложение асфальтенов дает фракции, которые отгоняются путем дистилляции, причем при температурах ниже 350 °С от молекулы асфальтенов отщепляются более лабильные компоненты – алифатические цепи, а при температурах выше 350 °С идет более значительная деструкция асфальтенов с разрывом колец. Ими описан метод пиролиза (термоллиза) асфальтенов при сравнительно низкой температуре (300 °С) и сделан вывод о том, что образование нефти во время уплотнения исходного органического вещества сопровождается формированием асфальтенов, которые несут значительную геохимическую информацию о составе исходной, нативной нефти, еще не измененной гипергенными процессами. Очевидно, этот вывод справедлив лишь по отношению к «первичным» асфальтенам.

Авторы работы [Jones D.M. et al., 1988] обнаружили, что продукты деструкции асфальтенов и полярных фракций биodeградированных нефтей при температуре 330 °С в течение 72 ч в присутствии водной фазы содержат «геохимические метки» (стераны и гопаны), по своему составу почти идентичные таковым в исходной нефти, а также полный гомоло-

гический ряд *n*-алканов, изопреноидных углеводородов, цикланов и арен с малым числом колец.

Результаты термического крекинга асфальтенов нефтей Татарстана, принадлежащих к различным химическим типам: к легкой бавлинской нефти (скв. 475) типа А¹ и тяжелой мордово-кармальской типа Б², приведены в работе [Каюкова Г.П. и др., 1982]. Исследование бавлинской нефти показало, что ее углеводородный состав в большей степени соответствует составу нефтей первичной генерации, в то время как мордово-кармальская нефть по многим данным является гипергенно-измененной.

Асфальтены для термических опытов получены двукратным пересаживанием из раствора пентана, чтобы исключить влияние возможных примесей нефтяных углеводородов. Термолиз проводился в автоклаве при температуре 350 °С в течение 10 ч. Углеводородная часть экстрагировалась гексаном и далее была разделена на насыщенные и ароматические концентраты методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК. Хроматограммы исходной мордово-кармальской нефти и насыщенных углеводородов, полученных в результате крекинга ее асфальтенов, приведены на рис. II.27. Из хроматограмм видно, что в результате крекинга асфальтенов беспарафиновой мордово-кармальской нефти (тип Б²) образуется смесь углеводородов, по своему составу близкая к нефтяным, в которой присутствует ряд нормальных алканов с числом углеродных атомов до С₃₅ и более и гомологический ряд изопреноидных углеводородов, в том числе пристан и фитан. Относительное распределение *n*-парафиновых и изопреноидных углеводородов в продуктах термолиза подобно распределению аналогичных структур в парафинистых нефтях глубинных горизонтов девона типа А¹. Об этом свидетельствует значение показателя K_u равное 0,60. В продуктах крекинга асфальтенов соотношение пристан/фитан по сравнению с исходной нефтью увеличивается с 0,60 до 0,95. Значение коэффициента нечетности ($2C_{29}/C_{28} + C_{30}$), равное 1,03, так же, как и значение отношения пристан/фитан указывает на сопропелевый тип исходного органического вещества. Аналогичные результаты получены и при термолизе асфальтенов бавлинской нефти. Это свидетельствует о том, что асфальтены биodeградированных нефтей при термолизе образуют *n*-парафиновые и изопреноидные углеводороды, по-видимому, в соотношении, близком к тому, в каком они присутствовали в данных нефтях в зоне катагенеза и, следовательно, можно полагать, что в их составе сохраняется генетическая информация об углеводородном составе еще неизменной гипергенными процессами нефти.

Весьма интересным представляется получение при термолизе асфальтенов бавлинской (скв. 475) и мордово-кармальской нефтей высо-

Рис. II.27. Хроматограммы насыщенных углеводородов мордово-кармальской нефти (а) и продуктов крекинга ее асфальтенов (б, в):

а, б – фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С; в – фракция, выкипающая выше 400 °С. Температура анализа: а, б – 80→300 °С со скоростью 4 град/мин; в – 350 °С; С₁₂–С₃₇ – *n*-алканы; и-(С₁₄–С₂₁) изопреноиды; Г₂₇–Г₃₄ – углеводороды ряда 17α(Н)-гопана

комолекулярных реликтов: стеранов и гопанов (см. рис. II.27, в). В продуктах термолiza асфальтенов той и другой нефти присутствуют биологические (α -стераны) и изостераны холестана (C_{27}), эргостана (C_{28}) и ситостана (C_{29}). Отношение более надежно определяемых α -ситостана к изоситостану равняется 0,85. По сравнению с исходными нефтями, в продуктах термолiza асфальтенов наблюдается более высокая концентрация биологического α -ситостана, что свидетельствует в пользу либо меньшей катагенной измененности этого углеводорода в асфальтенах, либо большей его сохранности в процессе биохимических преобразований нефти в залежи. При термическом воздействии на асфальтены в целом происходит новообразование пентациклических углеводородов ряда $17\alpha(H)$ -гопана состава C_{27} – C_{35} . Однако в отличие от исходных нефтей в продуктах термолiza асфальтенов бавлинской нефти наблюдается более высокая концентрация адиантана C_{29} , а в мордово-кармальской нефти заметно увеличивается содержание гопана C_{30} , вследствие чего в первом случае значение отношения адиантан/гопан увеличивается, а во втором – наоборот, падает.

Данные об относительной концентрации гопановых углеводородов состава C_{27} – C_{33} продуктах термолiza асфальтенов бавлинской и мордово-кармальской нефтей приведены в табл. II.20. Несмотря на некоторые различия в распределении стеранов и гопанов по концентрации в исходных нефтях и продуктах, образующихся при термолize их асфальтенов, в общем распределение реликтовых углеводородов, а именно, преобладание гопанов над стеранами в продуктах термолiza, повторяет гопановый тип исходных нефтей, что подтверждает генетическое единство нефтей и битумов восточной территории Татарстана.

С целью подтверждения предположения о генетической связи битумов и нефтепроявлений запада Татарстана с нефтями промышленных месторождений его восточной части проведен термолiz асфальтенов улеминского и сюкеевского битумов [Каюкова Г.П., 1999]. Из образцов сюкеевского битума термолizu были подвергнуты асфальтены, выделенные из битума типа Б¹ (скв. 2, II пласт), который, как можно полагать, подвергся значительному влиянию гипергенных процессов, в том числе биodeградации и, возможно, даже вторичному осернению. Термолiz проводили при 320 °C в течение 70 ч в стеклянных ампулах. Результаты газохроматографического анализа исходных битумов и продуктов их термолiza из которых следует, что продукты термолiza асфальтенов принципиально отличаются по составу от исходных образцов, представлены в табл. II.21. В их составе появляется весь набор n -алканов от C_{11} до C_{33} и изопреноидных углеводородов от i - C_{14} до i - C_{20} , причем в соотношениях, позволяющих классифицировать продукты термолiza как нефти типа А¹, схожие по распределению парафиновых углеводородов с глубинными нефтями восточной территории Татарстана. Для сопоставления в качестве примера в табл. II.21 приведены геохимические показатели нефти Бавлинского месторождения (скв. 434). Нефть отобрана с глубин 1893–1995 м (живетский ярус) и 1305–1308 м (бобриковский горизонт), т.е. в определенной мере является смешанной из нефтей де-

Таблица II.20

Относительная концентрация углеводородов ряда 17α(H)-гопана в продуктах крекинга асфальтенов бавлинской и мордово-кармальской нефтей, % (мас.)

Объект исследования	Число атомов углерода										Адиантан гопан
	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁ (22S)	C ₃₁ (22R)	C ₃₂ (22S)	C ₃₂ (22R)	C ₃₃ (22S)	C ₃₃ (22R)		
Бавлинская нефть, тип А ¹											
Исходная нефть	7,5	16,7	16,8	12,7	8,7	12,5	9,6	10,2	5,4	0,99	
Продукт крекинга асфальтенов	9,8	19,8	14,0	12,6	9,6	12,0	0,4	7,5	5,3	1,41	
Мордово-кармальская нефть, тип В ²											
Исходная нефть	7,4	22,3	16,6	13,3	12,1	10,2	6,4	6,3	5,4	1,34	
Продукт крекинга асфальтенов	12,8	21,5	30,1	8,6	7,5	7,3	4,6	4,0	3,6	0,71	

Таблица II.21

Генетическая типизация битумов запада Татарстана на основе анализа закономерностей состава продуктов термоллиза их асфальтенов

Месторождение, номер скважины	Объект исследования	Химический тип	Геохимические показатели					
			$\frac{n-(C_{11} - C_{14})}{n-(C_{15} - C_{18})}$	$\frac{u-(C_{14} - C_{18})}{u-(C_{19} - C_{20})}$	$K_u = \frac{u-(C_{19} + C_{20})}{u-(C_{17} + C_{18})}$	$\frac{n-алканы}{u-алканы}$	$\frac{пристан}{фитан}$	$\frac{адиантан}{гопан}$
Бавлинское, 434	I	A ¹	1,24	1,75	0,50	6,47	0,82	1,37
Сюлеевское, 2	I	Б ¹	—	—	—	—	—	1,43
То же	II	A ¹	1,12	1,98	0,51	6,9	1,04	1,50
Улеминское, 5	I	—	0,33	1,63	0,50	4,91	0,67	1,44
То же	II	A ¹	1,38	3,30	0,40	8,57	1,23	1,70

Примечание. I – исходная нефть, II – продукт термоллиза асфальтенов.

Примечание. I – исходная нефть, II – продукт термоллиза асфальтенов.

вонского и каменноугольного возраста и в среднем характеризует тип нормальных нефтей Татарстана. Величина отношения адиантан/гопан, характерная для этой нефти, сопоставима со значениями данного показателя для улеминского и сюкеевского битумов. Важным является тот факт, что гопаны состава C_{29} и C_{30} (гопан и адиантан) идентифицированы и в продуктах пиролиза их асфальтенов. Можно отметить несколько более высокие значения отношения пристана к фитану (1,04 и 1,23) по сравнению с нефтями Татарстана, что свидетельствует о том, что в данных условиях термоллиза так же, как и в рассмотренных выше опытах, происходит либо частичная деструкция фитана, либо более интенсивное новообразование пристана в процессе деструкции асфальтенов. Величина отношения адиантан к гопану также несколько возрастает по сравнению с исходными значениями, но ее значение (больше единицы) достаточно убедительно подтверждает единый генотип нефтей и битумов Татарстана (западных и восточных его территорий).

Кероген – нерастворимое органическое вещество (НОВ), которое является сложным геополимером. По оценке Мак-Ивера масса керогена превышает по крайней мере в 10 000 раз массу углерода живого вещества биосферы. По мнению Дж. Ханта, кероген присутствует в любых типах осадочных пород, его свойства могут зависеть от процессов диагенеза, физико-химических условий среды осадконакопления и типа ОВ.

За последние 15–20 лет возрос интерес многих исследователей к изучению нерастворимой части РОВ осадочных пород, содержащей исключительно важную информацию о природе исходной органики, ее генетическом типе, степени преобразованности и о количественном и качественном изменении на различных этапах литогенеза [Акрамходжаев А.М. и Амирханов Ш.Х., 1971; 1977]. По мнению А.М. Акрамходжаева, присутствие углеводородов в составе нерастворимого ОВ (НОВ), не что иное, как свойство РОВ в соответствующих термобарических условиях накапливать и сохранять в недоступных для растворителей микропорах продукты собственного преобразования – газообразные и жидкие углеводороды в сорбированном виде. Этим автором было установлено, что формирование нефтегазовых УВ в НОВ и их количественная оценка тесно связаны с генетическим типом и степенью метаморфизма исходной органики, а также с глубиной погружения вмещающих отложений. Результаты этих исследований имеют большое теоретическое и практическое значение. Достаточно сказать, что по этим данным можно более объективно определить механизм образования и первичной миграции РОВ осадочных пород.

В работе Р.А. Твердовой и Н.А. Еременко (1992) сделаны некоторые интересные выводы.

1. Количество УВ, выделяемых из НОВ в интервале температур 20–300 °С, составляет 0,025–0,3 % в пересчете на породу. Относительно высокое содержание УВ в концентратах НОВ нельзя игнорировать при геохимических заключениях о генезисе нефти или тем более при комплексной оценке углеводородных ресурсов.

2. Характер термических кривых, по-видимому, свидетельствует о наличии сорбированных УВ в керогене.

3. Количество УВ, выделяемых из концентратов НОВ, связано обратной зависимостью со степенью катагенеза ОВ. Это обстоятельство косвенно подтверждает сорбционную природу выделяемых УВ. Поскольку ОВ низкой стадии катагенеза не подвергалось воздействию вы-

соких температур, можно допустить образование этих УВ при низких температурах.

4. При одинаковой степени катагенетической преобразованности алиновое ОВ выделяет жидких УВ в 2 раза больше, чем арконовое. При этом жидкие УВ алинового ОВ фракции до 200 °С содержат всю гамму нефтяных УВ (включая изосоединения), характерную для бензинов нефтей, измененных в катагенезе. Это подтверждает особую роль алинового ОВ в образовании нефтяных жидких УВ.

5. Генетический тип исходного ОВ и стадии его катагенеза могут быть положены в основу геохимического качественного прогноза, а соотношение индивидуальных УВ, выделяемых из НОВ, – в основу прогноза фазово-генетического типа УВ-скоплений.

Авторы, безусловно, не исключают наличие сорбированных УВ в керогене, но вместе с тем не вызывает сомнения и тот факт, что при температуре термолiza порядка 300 °С продуцируются и УВ, образованные в результате крекинга керогена. Иначе, на наш взгляд, невозможно объяснить высвобождение УВ разных классов керогеном с разной скоростью и закономерное изменение углеводородного состава в зависимости от температуры термолiza керогена.

Согласно классификации Б. Тиссо [Тиссо Б.П. и Вельте Д.Х., 1981] кероген осадочных пород подразделяется на три типа в зависимости от химического строения преобладающих в нем мацеральных компонентов. Особенности состава и строения керогена определяются, в первую очередь, его нефтегазопродуцирующие свойства.

Кероген первого типа характеризуется высоким соотношением Н/С (1,5 и более) и низким отношением О/С (менее 0,1). Основу такого керогена составляют липидные компоненты, содержащие значительные количества алифатических структур. Содержание полиароматических ядер и гетероатомных связей невелико по сравнению с керогенами других типов. Высокое содержание липидов, видимо, обусловлено накоплением водорослевого материала. К таким образованиям относятся, например, богхеды, шотландский торбанит, куронгиты Южной Австралии, сформировавшиеся в озерных фациях, а также тасманиты (о. Тасмания) морского происхождения.

Значительное содержание липидных компонентов в керогене первого типа может быть также обусловлено переработанным микроорганизмами рассеянным органическим веществом. Кероген в этом случае представляет собой смесь измененных и собственно микробных липидов. Чаще всего он образуется в озерных обстановках. Например, горючие сланцы Грин Ривер представляют собой совокупность водорослевых и микробных липидов.

Кероген второго типа характеризуется относительно высоким отношением Н/С и низким О/С по сравнению с первым типом 1, здесь в большем количестве обнаружены полиароматические соединения, гетероатомные кетонные и карбоксильные группы. Большую роль по сравнению с первым типом играют сложноэфирные связи. Характерны алифатические цепочки средней длины и нафтенковые кольца. В битумои-

дах, ассоциирующихся с таким керогеном, содержится много циклических структур (нафтеновых, ароматических, тиофеновых). Кероген второго типа, как правило, формируется из морских осадков, содержащих автохтонное органическое вещество (производное смеси остатков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов), накапливавшееся в восстановительной обстановке.

Кероген третьего типа характеризуется сравнительно низкими атомными соотношениями Н/С (менее 1,0) и высокими О/С (до 0,2–0,3). Кероген этого типа сложен в значительной мере полиароматическими ядрами, содержит кетоновые и карбоксильные группы и практически не имеет сложноэфирных фрагментов. Второстепенное значение имеют алифатические цепочки различной длины. Кероген третьего типа образуется преимущественно из остатков наземных растений, он широко распространен в мощных осадочных толщах континентальных окраин.

Изучению химической структуры керогенов посвящено большое количество исследований [Йен Т.Ф., 1980; Робинсон У.Е., 1980; Bechar F. & Vanderbroucke M., 1986; 1987; 1988]. Использовались различные современные методы изучения сложных органических веществ, такие как пиролиз в сочетании ГЖХ и ГХМС, электронный резонанс, электронная спектроскопия, рентгено-структурные методы и т.д. В тех случаях, когда кероген подвергался разложению (окисление или пиролиз), в продуктах распада были идентифицированы органические соединения с довольно большой молекулярной массой.

Многочисленными работами [Андреев П.Ф. и др., 1958; Соколов В.А. и др., 1972; Тиссо Б.П. и Вельте Д.Х., 1981; Хант Дж.М., 1982; Хотынцева Л.И., 1984 и др.] установлено, что различие молекулярных структур, образующееся к завершению катагенеза органического вещества обусловлено спецификой исходных соединений. Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные в разное время, привели к выводу, что важнейшим фактором дальнейших превращений органического вещества пород в зоне катагенеза является температура.

Термодинамические возможности термической эволюции нефтей были детально рассмотрены еще в конце 50-х годов прошлого века в фундаментальной работе П.Ф. Андреева, А.И. Богомолова и др. (1958). Однако термодинамические расчеты свидетельствуют лишь о возможности протекания определенных реакций в природных условиях. В целом же оценка реальных скоростей и химизма происходящих процессов возможна только на основании экспериментальных данных.

Поскольку температура является важнейшим фактором, контролирующим преобразование органического вещества, то этой теме посвящен целый ряд экспериментальных исследований. Во многих работах изучалось воздействие температурного режима на ход процесса термической деструкции исходных образцов [Вельте Д.Х., 1970; Галимов З.М. и Фрик М.Г., 1986; Мартин Д.Л. и др., 1964; Шиманский В.К. и др., 1988]. Эти данные, полученные в огромном количестве, но зачастую в несопоставимых условиях, не всегда согласуются друг с другом, встречаются

противоречивые и трудно объяснимые результаты [Григорьева Г.Ф. и др., 1985].

Интересной и полной представляется серия исследований под руководством В.К. Шиманского [Хотынцева Л.И. и Богомолов А.И., 1974; Хотынцева Л.И. и др., 1980; Хотынцева Л.И. 1984; Шиманский В.К. и др., 1988]. Был детально изучен процесс ступенчатого термолитза керогена слабопреобразованных (градация ПК) сланцев, относящихся к первому, второму и промежуточному (2–3) типам (температура в автоклаве повышалась от 100 до 400 °С). Разложение керогена на всех ступенях сопровождалось интенсивным газообразованием. Вплоть до 350 °С основным компонентом газовой фазы являлся углекислый газ. Повышенный выход CO_2 отмечен на тех же ступенях, что и максимальные выходы термобитумоида, т.е. когда происходит наибольшее разрыхление керогена и высвобождение структурных групп, обуславливающих образование CO_2 . Так же синхронно нарастает выход тяжелых углеводородных газов с образованием термобитумоида, т.е. выявлен единый процесс разложения керогена. Отмечена аналогия в изменениях группового состава термобитумоидов в хлороформенных экстрактах природных битумоидов органического вещества разного уровня катагенеза.

С возрастанием температуры термолитза на каждой ступени наблюдались изменения в составе и распределении углеводородов различных классов. Для нормальных алканов, которые изучались в ранней работе Д. Вельте (1970), происходит устойчивое выравнивание соединений с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле, наблюдается увеличение содержания углеводородов до C_{15} и, следовательно, увеличение соотношений низко- и высокомолекулярных алканов. С повышением температуры также резко возрастает доля низкомолекулярных изопреноидов и во всех исследованных случаях новообразование пристана происходит быстрее генерации фитана. Отдельные углеводородные соотношения высших алканов и изопреноидов варьируют в продуктах термолитза в зависимости от их величин в исходных образцах. В процессе термолитза существенно изменяется структура керогена, что обусловлено, с одной стороны, разрушением связей между отдельными фрагментами и возникновением новых связей в результате реакции конденсации, с другой. С ростом температуры фиксируется в нерастворимом остатке увеличение содержания углерода и соответственно повышение соотношения C/H , степени ароматичности и конденсированности макромолекул. Доля же ароматических соединений в хлороформенной части термобитумоида возрастает скачкообразно и достигает максимума в интервале 250–350 °С. Методом УФ было установлено наличие ароматических углеводородов ряда нафталина, фенантрена, хризена и др. Для керогенов всех типов во всех случаях отмечено, что максимум концентрации приходится на долю нафталиновых соединений.

Результаты исследований термолитза керогенов разного типа в различных условиях температурного режима позволили в целом представить себе схему разложения керогена. Количество продуктов деструкции, соответствующее каждой ступени термолитза, видимо, определяется

количеством связей, способных к разрыву в определенных температурных условиях. Вероятно, ступенчатый, скачкообразный характер разложения керогена обусловлен последовательным вовлечением в этот процесс различных по прочности типов связей. При сравнительно низких температурах термолиза (100–200 °C) имеющийся в молекулах запас собственной энергии позволяет разрушить лишь самые слабые межфрагментарные связи. В результате этого отщепляются фрагменты, находящиеся в керогене в ассоциированной форме и удерживаемые в матрице за счет, например, сорбционных или водородных связей между электроотрицательными атомами.

С повышением температуры разложения керогена до 250–300 °C нарастает разрыв более прочных уже химических связей типа мостиковой или сложноэфирной. На этой стадии в процесс разложения вовлекаются структурные фрагменты керогена, прочнее связанные с матрицей.

При более жестком режиме термолиза (350–400 °C), наряду с продолжающимся разрушением гетероуглеродных связей (о чем свидетельствует выделение углекислого газа и при этих температурах), наступает интенсивная деструкция связей C–C. Максимальных значений энергии активации требуется для разрыва связей C–H при дегидрировании циклических фрагментов. Для этого необходим нагрев до 450 °C и выше. При достаточно высоких температурах эксперимента начинают играть заметную роль вторичные реакции образующихся продуктов разложения.

Практически во всех экспериментах, где изучалась динамика образования газообразных и жидких соединений, отмечался скачкообразный характер выхода продуктов распада, что, видимо, обусловлено периодическим истощением структур, способных отщепляться при определенных температурах.

Ряд работ [Хотынцева Л.И. и Богомолов А.И., 1974; Behar F. et al., 1991; Durand-Souron G. et al., 1982; Harwood P.I., 1977; Ishiwatari R. et al., 1976; 1977; 1978; Shilova M. & Ishiwatari R., 1983; Teerman S.C. & Hwang R.I., 1991] посвящен изучению искусственного созревания керогена путем термолиза в лабораторных условиях и сопоставлению его с природным процессом эволюции последнего. Так, в работе [Hoffman C. et al., 1987] исследовалось термическое разложение незрелого керогена органического вещества из меловых глин Эквадора. Отмечено, что при температурах термолиза 250–450 °C и продолжительности в несколько суток пик генерации жидких углеводородов соответствовал содержанию углерода 77–85 %. В конце пика генерации отношение Н/С для остаточного керогена составило 0,8. Около 10 % керогена превращается в жидкие углеводороды, около 7 % – в газ и около 5 % – в гетеросоединения. Только керогены с соотношением Н/С > 1,0 генерируют значительное количество нефтяных углеводородов.

Сравнительными исследованиями [Глебовская Е.А. и др., 1988; Соловьева И.А. и др., 1988] установлено, что лейптинитовые компоненты и водорослевый материал, представленный альгинитом, генерируют в процессе их термолиза соединения, различные по составу. Так, отмечалось, что при термическом разложении торбанитов и тасманитов (разновид-

ности альгинита) в значительном количестве образуются нормальные алканы и алкены, метил- и этилзамещенные нафтяные углеводороды с одним циклом в молекуле, ароматические соединения, а также стераны состава C_{27} [Hoffman C. et al., 1987; Saxby I.D. et al., 1986]. В незначительных количествах установлены разветвленные алканы и изопреноиды. При термической деструкции компонентов лейптинитовой группы (континентальные отложения) характер образующихся углеводородов иной. Определено большое количество нормальных алканов состава C_{18} – C_{30} с преобладанием углеводородов с нечетным числом атомов углеорода. В заметных количествах генерируется пристан и фитан. В продуктах термического разложения резинитов (ископаемых смол), также входящих в группу лейптинитовых компонентов, были обнаружены низко- и среднемолекулярные арены [Levan M.D. & Williams I.A., 1987; Muchopadhyay P. & Gormly I., 1984], поэтому эту группу соединений можно считать предшественниками легких и средних ароматических углеводородов нефти.

Таким образом, экспериментально установлено, что именно лейптинитовая составляющая органического вещества континентальных отложений принимает активное участие в генерации нефтяных углеводородов.

В то же время найдено, что такие микрокомпоненты гумусового органического вещества, как витринит и фюзинит, практически не генерируют жидких нефтяных углеводородов даже при достаточно высоких температурах (400 °C и выше).

Знание особенностей углеводородного состава продуктов разложения различных мацеральных групп органического вещества позволяет в ряде случаев уточнять его фациально-генетический тип. Так, С. Лартер и А. Дуглас [Larter S.R. & Douglas A.G., 1979] использовали соотношение углеводородов C_8 – *мета*-ксилола и *n*-октена для определения количественного показателя типа исходного органического вещества. Для керогена первого типа (альгинитового) эта величина ниже 0,3, для третьего типа (витринитового) она возрастает до 1,5–2,0. Смешанный второй тип характеризуется промежуточным значением 0,3–1,0.

Некоторые исследователи проводили термолиз керогена или отдельных компонентов органического вещества при одновременном воздействии температуры и давления [Горохов С.С. и др., 1973; Бестужев М.А., Песно Б., 1982]. М.А. Бестужев и Б. Песно изучали термическое разложение спорополленина как модельного вещества керогена при температуре 380 °C и выше, при давлении различных газов до 200 атм. Они установили, что воздействие указанных термобарических факторов в течение продолжительного времени приводит к вторичным реакциям и образованию по существу нового исходного вещества, вследствие чего термическая эволюция спорополленина прерывается и не выражается непрерывной функцией, поэтому она не может быть представлена на диаграмме Ван-Кревелена как превращение одного и того же вещества. Значения Н/С и О/С на этой диаграмме близки к теоретической линии эволюции керогена, но имеют перерыв и поэтому эволюционная кривая

в этом случае подразделяется на три зоны: 1 – зона разложения керогена; 2 – зона полного исчезновения первичного вещества; 3 – зона образования вторичного нерастворимого остатка. Авторы полагают, что при эволюции керогенов сапропелевого типа в природе происходят явления, аналогичные преобразованию спорополленина.

В работе [Горохов С.С. и др., 1973] представлены результаты изучения воздействия высоких давлений и температуры на морской водорослевый материал. Установлено, что при повышении температуры и давления данные водоросли постепенно превращаются в графит. При воздействии только температуры графитизации исследуемого керогена не отмечается.

В ряде экспериментов отмечено, что присутствие глинистых минералов приводит к снижению энергии активации и, следовательно, температуры максимального выхода продуктов разложения, а также положительно влияет на увеличение образования легких углеводородов C_1 – C_8 , в которых возрастает доля разветвленных структур. Пиролиз керогена в присутствии монтмориллонита при 200 и 300 °С показал, что генерация биомаркеров при 200 °С была более значительной, чем изомеризация, в то же время процессы изомеризации и дегградации интенсивнее проходят при 300 °С [Espitalle I. et al., 1984; Lu S.T. et al., 1989; Lu S.T., 1989].

В продуктах термолiza незрелых черных сланцев в присутствии монтмориллонита обнаружено больше нафталиновых углеводородов, чем без него.

Влияние добавок различных минералов на состав продуктов термолiza керогенов рассмотрено в работе [Tannenbaum E. et al., 1986].

А.К. Головки [Головки А.К. и др., 1995, Риферт Е.В. и др., 1999] изучал кероген методом термической экстракции в потоке растворителя. Он считает, что термический метод анализа ОВ с использованием жидкофазного растворителя является более информативным методом анализа по сравнению с термогравиметрией, так как использование в качестве элюента жидкости позволяет удалить из зоны реакции нелетучие продукты, что цель термолiza – установление нефтегазогенерационных характеристик ископаемого ОВ пород для оценки перспектив нефтегазоносности. Этот метод также позволяет определить кинетические параметры генерации различных групп УВ из ископаемого ОВ, необходимые для ответа на вопросы: как образовалась нефть, за какой период времени, на каких этапах эволюции нефти образовались различные классы УВ.

На основании анализа приведенных работ можно сделать вывод о том, что многие ученые интересуются керогеном с разных точек зрения, но вместе с тем в литературе отсутствуют данные по систематическому изучению распределения УВ в продуктах термолiza керогена с целью их использования при корреляции в системе материнская порода – нефть. Это, вероятно, связано с тем, что процесс выделения керогена очень трудоемкий, длительный и вредный. В связи с этим Г.Н. Гордадзе (2002) разработал метод мягкого термолiza дебитуминизированных пород с последующим изучением распределения УВ состава C_5 – C_8 и аро-

матических УВ состава C_8 , стеранов, терпанов, адамантанов, диамантанов и других УВ.

Термолиз дебитуминизированных пород. В процессе разработки этого метода нами установлено, что в условиях проведения мягкого термолиза пород без хлороформенного битумоида (ХБ) минеральная матрица не оказывает каталитического воздействия на продукты распада, а получаемая при термолизе керогена информация сопоставима с таковой мягкого термолиза пород без ХБ. Таким образом, предложенный метод не только расширяет возможности получения более достоверных выводов, но и позволяет вместо термолиза керогена, процесс выделения которого очень трудоемкий, осуществлять мягкий термолиз более просто получаемых дебитуминизированных пород. Кроме того, при использовании дебитуминизированных пород не происходит химического воздействия реагентов и потерь вещества, которые обычно наблюдаются при выделении керогена.

Методика исследований. Из измельченной породы в аппарате Со-кслета хлороформом экстрагируется битумоид. Затем по аналогии с асфальтенами проводится термолиз высушенной дебитуминизированной породы при температуре 340 °С. Навеска образца породы варьировалась от 3 до 10 г в зависимости от показателя S_2 , определенного по методу «Rock-Eval». Термолизу подвергались образцы пород содержащих $S_2 > 2$ мгУВ/г породы. Анализ продуктов термолиза проводится в паровой фазе по предложенной автором методике. Для анализа УВ состава C_5 – C_8 использовалась капиллярная колонка со скваланом длиной 100 м, а для анализа ароматических УВ состава C_8 капиллярная колонка длиной 50 м с трикрезилфосфатом. Анализ стеранов, терпанов, адамантанов, диамантанов и других УВ проводился методом ГХМС.

В результате термолиза дебитуминизированных пород выделяются те же УВ, которые находятся в нефти. Однако относительное распределение отдельных УВ в продуктах термолиза дебитуминизированных пород зависит от степени преобразованности керогена, что необходимо учитывать при корреляции в системе материнская порода – нефть. Об особенностях распределения УВ в продуктах термолиза дебитуминизированных материнских пород и нефтей подробно изложено на конкретных примерах в следующей главе.

В результате термолиза дебитуминизированных пород, аналогично термолизу асфальтенов, одновременно получают все четыре изомера аренов C_8 . Причем, в отличие от алканов и цикланов, они высвобождаются керогеном (независимо от его степени преобразованности) с одинаковой скоростью.

Ниже на нескольких примерах показан вклад метода мягкого термолиза дебитуминизированных пород в повышение достоверности и диагностики комплексных оценок зрелости ОВ пород, которая является одним из важных показателей при изучении нефтематеринских свойств пород. Для оценки катагенеза ОВ обычно используются данные по отражательной способности витринита, пиролиза по методу «Rock-Eval», а также по распределению УВ-биомаркеров в битумоидах.

Таблица П.22

Геохимическая характеристика пород из скв. DJW-1

Образец	Глубина отбора	Пиролиз «Rock-Eval»							
		$T_{\max}$, °C	S_1	S_2	S_3	PI	S_2/S_3	IH	$C_{\text{орг}}$
Порода	2212,0	431	1,9	2,8	0,2	0,4	12,7	97	2,9
То же	2216,0	435	2,9	5,8	0,3	0,3	21,5	102	5,7
Кероген	2212,0	442	1,3	6,0	—	0,17	—	—	—
То же	2216,0	449	2,3	7,3	—	0,24	—	—	—

Примечание. S_1 , S_2 , S_3 – мг УВ/г породы; $PI = S_1/(S_1 + S_2)$; IH – мг УВ/г $C_{\text{орг}}$.

Однако не всегда на основании этих традиционных методов исследований можно получить однозначный ответ. Более того, иногда при таких оценках возможны расхождения и ошибочность в выводах. Вследствие указанного постоянно остается актуальной проблема поисков новых путей получения дополнительной информации и новых совершенных методов оценок катагенеза.

Первым примером является исследование образцов глинистых пород, отобранных из силурийских отложений в скважине DJW-1 (Алжир) на глубинах 2212,0 м (образец 1) и 2216,0 м (образец 2).

Из табл. П.22 видно, что количество $C_{\text{орг}}$ в обоих образцах довольно высокое и составляет 2, 9 и 5,7 % соответственно. Пиролиз по методу «Rock-Eval» как пород, так и керогена, выделенного из них, свидетельствует об их морском генезисе. Максимальная температура пиролиза пород ($T_{\max}$) составляет 431 и 435 °C, а выделенного керогена еще выше: 442 и 449 °C, соответственно. По этому показателю ОВ пород находится на стадии главной фазы нефтеобразования.

Из хроматограмм хлороформенного битумоида (ХБ) этих образцов видно (рис. П.28), что значения отношений пристан/фитан и (пристан+фитан)/(n -C₁₇- n -C₁₈) у них очень близки между собой. Кроме того, у битумоидов обоих образцов пород наблюдается нефтяное распределение УВ с тем лишь различием, что битумоид (2) характеризуется гаммой более легких УВ по сравнению с битумоидом (1). Обычно расхождения в углеводородном составе столь близко расположенных и практически однотипных образцов объясняются неодинаковыми техническими и/или аналитическими приемами подготовки пород к анализам (потери легких углеводородов при экстракции в аппарате Сокслета, при отгонке растворителя, плохое хранение образца и т.д.).

Однако, анализируя данные по распределению легких УВ в продуктах термоллиза этих же, но дебитуминизированных образцов пород, можно прийти к выводу, что обеднение легкими УВ битумоида (1) не случайно и связано с более низкой степенью зрелости ОВ этого образца породы по сравнению с образцом (2).

Углеводороды состава C₅–C₈. На рис. П.29 представлены хроматограммы продуктов термоллиза этих образцов пород без ХБ, из которых следует, что состав продуктов термоллиза обоих образцов резко отличается друг от друга, а ОВ породы (1) преобразовано слабее.

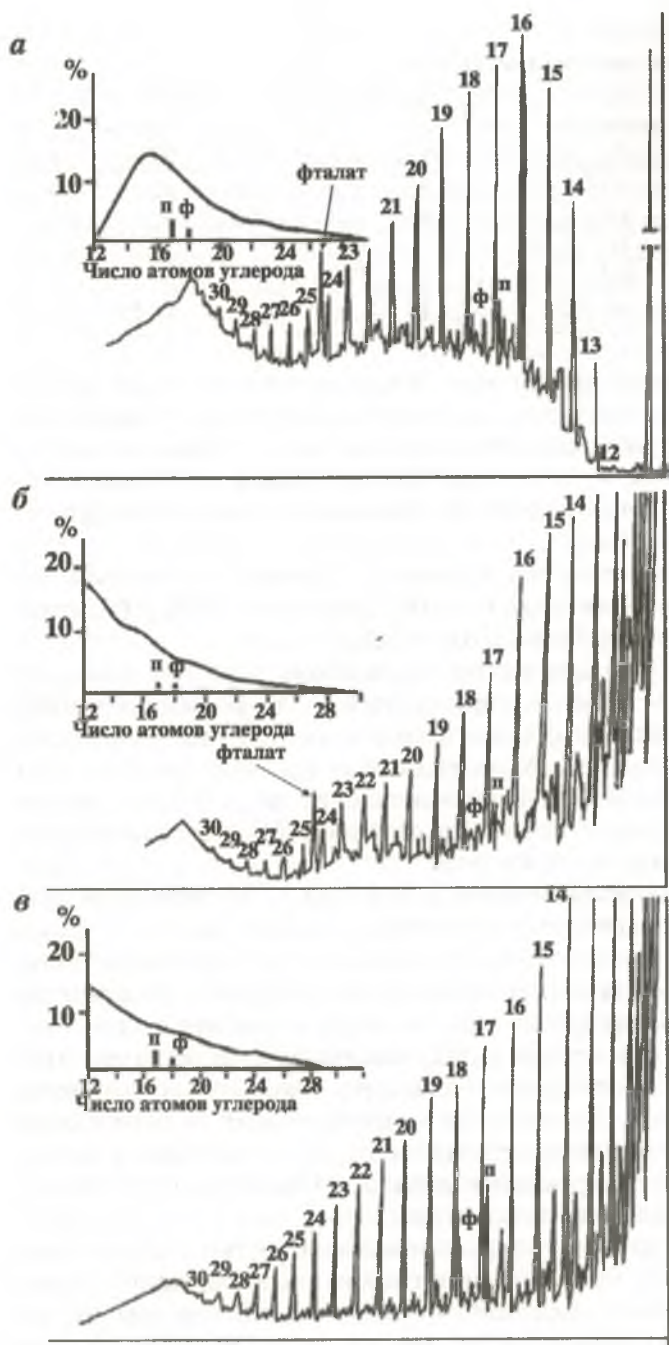


Рис. П.28. Распределение *n*-алканов и изопреноидов в битумоидах и нефти:

a – образец 1 – битумоид, скв. DJW-1 (2212 м); *б* – образец 2 – то же (2216 м); *в* – образец 3 – сырая нефть, скв. DJWO-4; п/ф отношение пристан/фитан;

$$a - \frac{\text{п} + \text{ф}}{n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}} = 0,16;$$

$$б - \frac{\text{п} + \text{ф}}{n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}} = 0,26;$$

$$в - \frac{\text{п} + \text{ф}}{n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}} = 0,39$$

Этот вывод подтверждается тем, что в отличие от продуктов термолитиза образца породы (1), образовавшиеся из породы (2) легкие УВ представлены полнее, и их состав подобен составу бензиновой фракции парафинистых нефтей. Кроме того, в продуктах термолитиза образца (1)

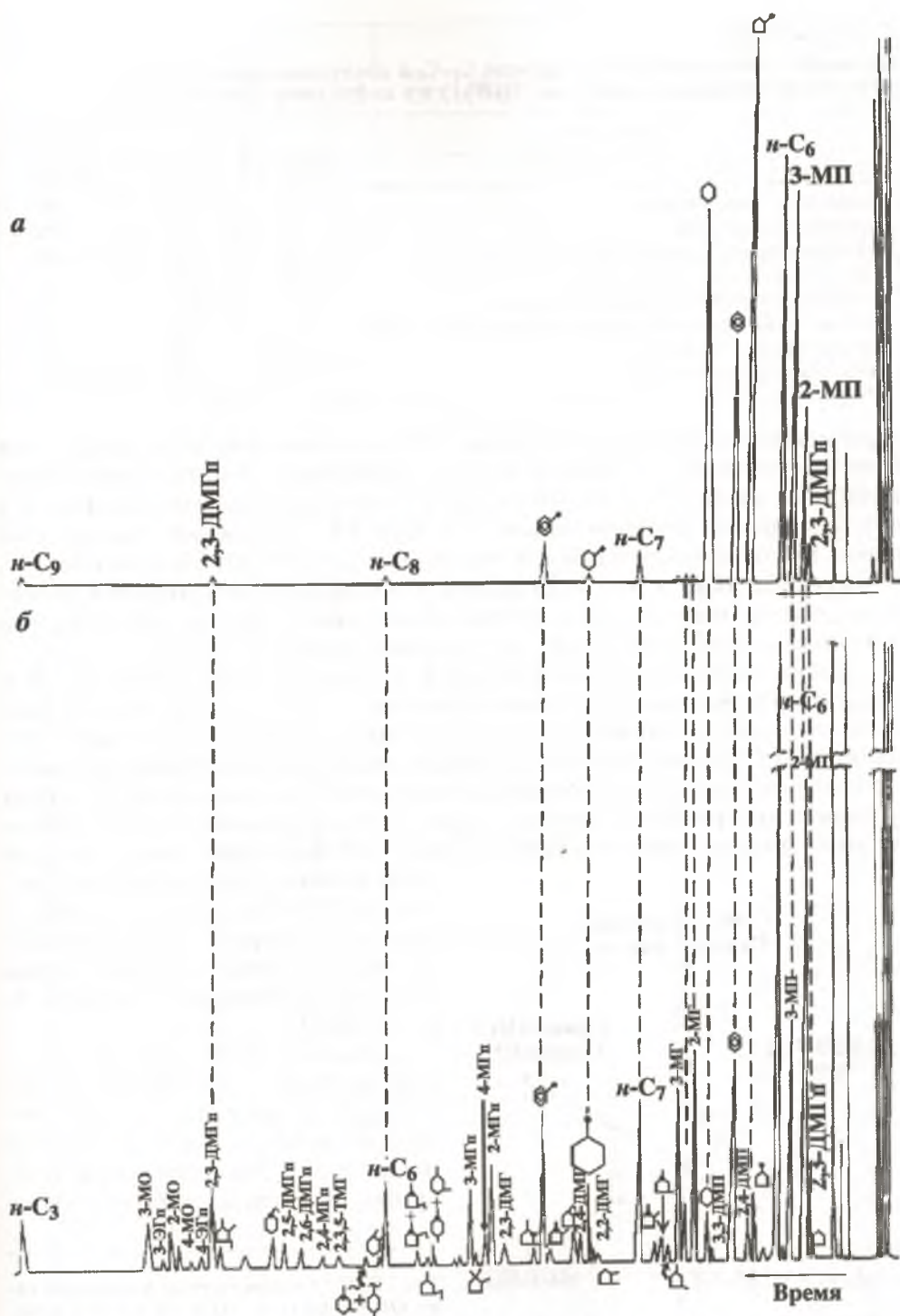


Рис. П.29. Хроматограммы продуктов термоллиза образцов дебитуминизированных пород (капиллярная колонка 100 м, сквалан).
Скви. DJW-1; глубина: а – 2212 м, б – 2216 м

Таблица II.23

Некоторые соотношения углеводородов C_5-C_8 в продуктах термоллиза дебитуминизированных пород (скв. DJW-1) и в нефти (скв. DJWO-4)

Отношение углеводородов	DJW-1		DJWO-4
	2212 м	2216 м	нефть
$\Sigma n\text{-алканов}/\Sigma \text{изо-алканов}$	0,8	0,7	0,8
$\Sigma \text{алканов}/\Sigma \text{цикланов}$	1,1	8,3	3,5
$\Sigma \text{циклопентанов}/\Sigma \text{циклогексанов}$	1,8	0,6	0,8
Метилциклопентан/циклогексан	0,3	0,9	0,7
Метилциклопентан/метилциклогексан	134,5	0,8	0,6
$n\text{-гексан}/\text{изо-гексан} + \text{метилциклопентан} + \text{циклогексан}$	0,3	0,9	0,7
2-метилпентан/3-метилпентан	0,5	2,0	2,0
Циклогексан/2-метилгексан	75,0	0,2	0,6

термодинамически малоустойчивый УВ 3-метилпентан превалирует над более устойчивым 2-метилпентаном: отношение 2-метилпентан/3-метилпентан равно 0,5, в то время как в продуктах термоллиза образца (2) и в бензиновой фракции нефти скв. DJWO-4, залегающей вблизи этих пород, эти отношения близки и составляют 1,9 и 2,0, соответственно.

Из табл. II.23 и рис. II.30 видно, что в отличие от продуктов термоллиза образца породы (1) в продуктах термоллиза образца (2) и другие УВ-соотношения более близки к таковым в указанной нефти.

Таким образом, только при учете данных по распределению УВ в продуктах термоллиза дебитуминизированных пород можно сделать правильный вывод (в отличие от полученного по результатам анализа методом «Rock-Eval» и газожидкостной хроматографии), что не обе породы находятся на стадии главной фазы нефтеобразования, а лишь порода (2) могла генерировать данную нефть. Дополнительным подтверждением этого вывода может служить тот факт, что ни в одной нефти Алжирской Сахары, залегающей в отложениях разного возраста – триасе, девоне и кембрии – не наблюдается преобладание 3-метилпентана над 2-метилпентаном [Chaouche A. et al., 1987].

Из табл. II.24 следует, что в нефтях типа А это отношение колеблется в пределах 1,6–2,0. Интересно отметить, что отношение циклогексан/2-метилгексан в продуктах термоллиза слабопреобразо-



Рис. II.30. Геохимическая характеристика ОВ пород (скв. DJW-1) и нефти (скв. DJW-4) по легким углеводородам термоллизат керогена породы:

1 – 2212 м, 2 – 2216 м; 3 – сырая нефть

Таблица II.24

Относительное распределение гексанов и гептанов в сырых нефтях (%)

Углеводород	Сырая нефть											В равно- весии при 600 К
	Тип А						Тип Б					
	триас		девон				кембрий			миоцен		
			F ₂	F ₃	F ₄	F ₅						
	КА-1	Gt-9	Tg-39	STAN-24	Tg-45	MRK-16	RL-1	MDR-5	Грязевая сопка	Анастасовско- Троицкое (IV горизонт)		
C ₆ н-гексан 2-метилпентан 3-метилпентан 2,3-диметилбутан	49,1	35,9	38,2	47,9	33,0	41,3	39,7	48,5	21,5	4,9	23,3	
	31,4	35,6	34,7	30,9	35,8	34,0	35,8	32,2	9,1	15,6	40,0	
	16,3	20,9	21,2	17,3	22,8	19,1	20,3	16,5	55,6	41,5	25,5	
	3,2	8,5	5,9	3,9	8,4	5,6	4,2	2,8	13,8	38,0	10,2	
C ₇ н-гептан 2-метилгексан 3-метилгексан 3-этилпентан 2,3-диметилпентан	43,9	36,4	38,0	46,2	35,5	40,6	44,1	46,5	7,0	3,2	18,3	
	23,3	28,7	27,8	24,4	30,2	28,0	20,8	20,5	7,4	10,9	31,7	
	27,4	26,1	28,6	24,4	28,3	24,6	29,2	27,7	25,1	26,6	28,4	
	1,4	1,4	1,6	1,0	2,0	0,9	1,7	0,9	14,0	10,9	4,6	
	4,0	7,4	4,0	4,0	4,0	5,9	4,2	4,4	46,5	48,4	17,0	
2-метилпентан 3-метилпентан	1,9	1,7	1,6	4,8	1,6	1,8	1,8	2,0	0,2	0,4	1,5	

Таблица II.25

Геохимическая характеристика тасманитосодержащих пород

Образец	Возраст породы	Пиролиз «Rock-Eval»							
		T _{max} , °C	S, мг УВ/г породы			PI = = S ₁ /(S ₂ +S ₃)	S ₂ S ₃	III, мг УВ/г породы	C _{орг} %
			S ₁	S ₂	S ₃				
Порода	силур девон	438	0,41	5,21	0,71	0,07	7,33	501	2,04
		444	4,40	27,10	2,10	0,14	12,9	561	4,83
Тасманит, всплывший в хлороформе	силур девон	454	11,25	8,25	0,10	0,01	82,50	—	—
		450	0,95	557,10	6,90	0,00	80,74	—	—

ванного керогена, в отличие от преобразованного, значительно выше единицы.

Таким образом, только в сочетании с данными по распределению углеводородов в продуктах термолиза дебитуминизированных пород можно выйти на более точную диагностику нефтегенерировавших пород в разрезе отложений.

В качестве второго примера приведем результаты исследований тасманитсодержащих пород, отобранных в Алжире из силурийских (OTLA-1, образец 3) и девонских (RE-1, образец 4) отложений.

Следует отметить, что тасманит – это нетипичный горючий сланец, кероген которого встречается в виде своеобразных янтарно окрашенных дисков, имеющих отчетливую структуру и ясно различимые клеточные стенки.

Этим рассеянными образованиям, которые некогда были спорами, дано родовое название *Tasmanites*, хотя род имеет широкое географическое и геологическое (от ордовика до современных отложений) распространение. В дальнейшем под термином «тасманит» мы будем понимать кероген тасманита.

Выделение тасманитов проводили по схеме 3. Из измельченной породы в аппарате Сокслета был выделен ХБ. После этого породу без

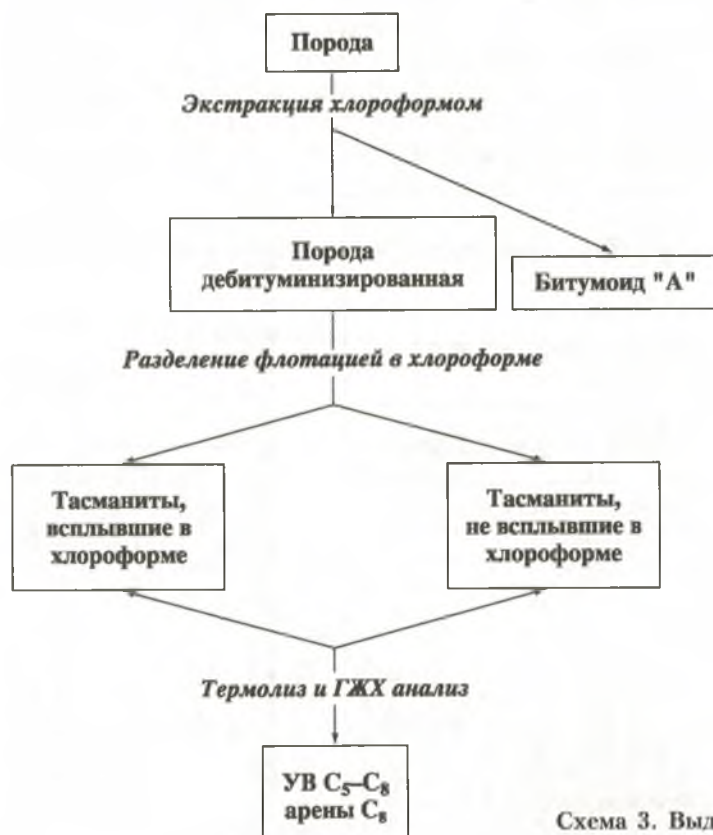


Схема 3. Выделение и анализ тасмани-

ХБ заливали хлороформом в соотношении 1:5, в результате чего часть тасманитов всплывала в хлороформе (всплывшие тасманиты), а другая оставалась в породе (невсплывшие тасманиты). Термолизу подвергались и те и другие по отдельности.

Из табл. II.25 видно, что в обоих образцах пород содержание $C_{орг}$ довольно высокое – 2,04 и 4,83 %, соответственно. Данные пиролиза по методу «Rock-Eval» подтверждают их морское происхождение ($IN = 501-561$ мг УВ/г $C_{орг}$). Максимальные температуры пиролиза для обоих образцов тоже довольно близки: 438 и 444 °С. При этом T_{max} всплывших в хлороформе тасманитов еще выше и составляет 454 и 450 °С. Таким образом, по этим показателям исследованные породы, без сомнения, находятся на одинаковых стадиях главной фазы нефтеобразования. Этот вывод подтверждается и типично нефтяным распределением алканов в хлороформенных битумоидах этих образцов (рис. II.31): отношение пристан/фитан составляет 2,3 и 1,4, а (пристан+фитан)/($n-C_{17}+n-C_{18}$) – 0,28 и 0,53 для образцов 3 и 4, соответственно.

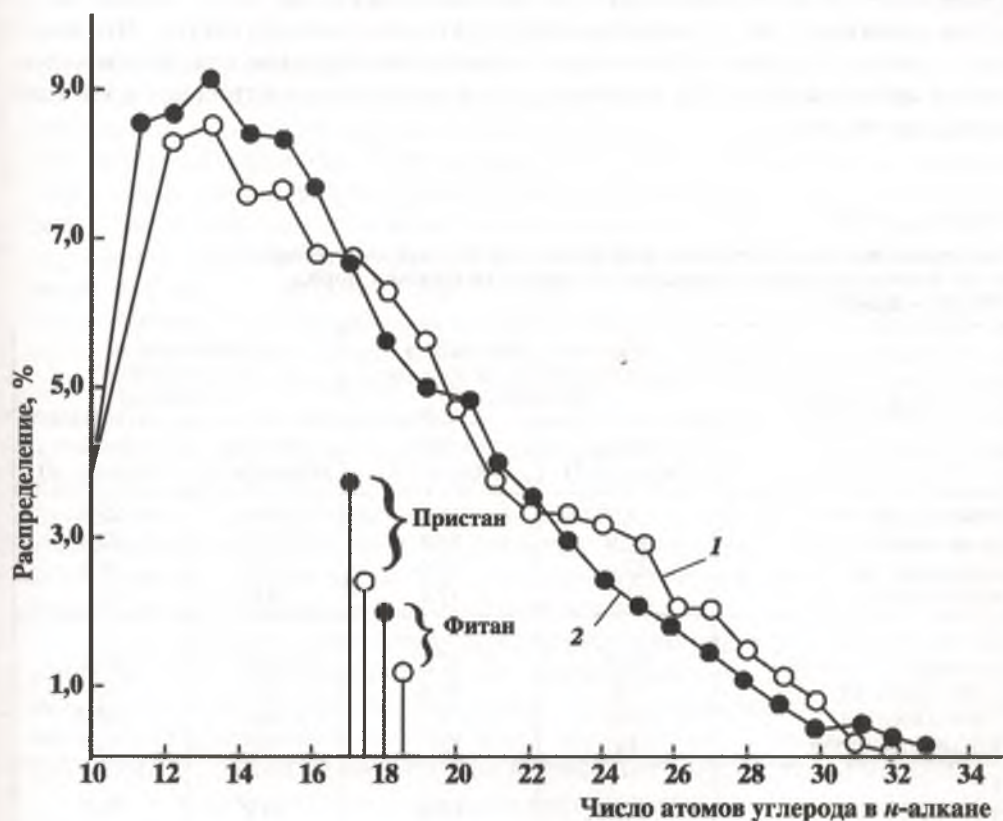


Рис. II.31. Распределение n -алканов и изопреноидов в битумоидах тасманитсодержащих пород.

Отложения: 1 – силура, 2 – девона

Более подробные исследования этих образцов, базирующиеся на распределениях углеводов в продуктах мягкого термоллиза, показали, что степень преобразованности одного и того же образца породы может существенно различаться. С одной стороны, мы имеем термически незрелые, а с другой – весьма зрелые включения. Если подойти с точки зрения влияния регионального теплового потока на преобразование ОВ, то такое противоречие объяснить невозможно. В то же время нельзя не считаться с данными, которые противоречат друг другу и не укладываются в общепринятые представления.

Установлено, что в продуктах термоллиза этих тасманитов образуются такие же углеводороды, какие обычно содержатся в бензиновых фракциях нефтей и конденсатов. Вместе с тем, обнаружено, что из всплывших тасманитов в отличие от невсплывших образуются преимущественно термодинамически нестабильные УВ, такие как 3-метилпентан и 3-этилпентан, что особенно четко прослеживается в случае образца 4 (табл. II.26).

Известно, что настоящее равновесие среди изомеров в нефтях не существует. В катагенно преобразованных нефтях типа А¹ наблюдается лишь преобладание термодинамически устойчивых структур. Это явление главным образом обусловлено термодинамическим контролем механизма образования ряда изомеров, а не реальным достижением состояния равновесия.

Таблица II.26

Распределение ароматических углеводородов состава C₈, гексанов и гептанов в продуктах термоллиза тасманитсодержащих пород силура и девона

Углеводород	Порода без битумоида и всплывших в хлороформе тасманитов		Всплывшие в хлороформе тасманиты	
	силура (образец 3)	девона (образец 4)	силура (образец 3)	девона (образец 4)
Этилбензол	18,3	17,5	26,6	22,6
<i>орто</i> -ксилол	22,6	23,2	28,3	32,5
<i>мета</i> -ксилол	47,4	46,9	35,2	36,4
<i>пара</i> -ксилол	11,7	12,4	9,9	8,5
C ₆				
<i>n</i> -гексан	57,3	57,8	50,1	61,0
2-метилпентан	9,0	24,4	2,7	5,4
3-метилпентан	19,5	11,1	40,0	32,3
2,3-диметилбутан	4,2	6,7	7,2	1,3
C ₇				
<i>n</i> -гептан	61,3	60,8	54,2	58,9
2-метилгексан	6,7	10,4	0,9	3,1
3-метилгексан	8,5	15,2	0,9	3,1
3-этилпентан	15,5	4,8	35,7	29,5
2,3-диметилпентан	8,0	8,8	8,3	5,4

Для геохимических целей и понимания механизма и источников образования значительно более интересными являются углеводороды, присутствующие в нефтях в концентрациях выше равновесных. Именно такие углеводороды, являющиеся реликтовыми структурами, дают наиболее ценную информацию о путях генезиса нефти и строении исходных соединений нефтематеринского ОВ.

Интересно отметить, что в нефтях типа А в отличие от нефтей типа Б содержание 2-метилпентана всегда выше количества 3-метилпентана. При этом 3-этилпентан содержится в небольших количествах. Исходя из этого, можно предположить, что нефтеновые нефти типа Б скорее всего являются слабозрелыми флюидами, а не продуктами биodeградации парафинистых нефтей, как это полагает ряд исследователей [Тиссо Б.П. и Вельте Д.Х., 1981].

В нашем конкретном случае повышенные концентрации 3-метилпентана и 3-этилпентана в продуктах термолитиза всплывших тасманитов подчеркивают их исходные структурные особенности. Вместе с тем, уже сильно преобразованные (невсплывшие) тасманиты теряют эти качества вследствие изомеризации менее устойчивых изомеров в более устойчивые, т.е. происходит постепенное приближение к равновесной смеси монозамещенных алканов.

На рис. II.32 представлены данные по распределению гексанов и гептанов в продуктах термолитиза всплывших и не всплывших тасманитов ОВ пород силурийских и девонских отложений. Видно, что в равновесной смеси концентрация 2-метилпентана значительно выше концентрации 3-метилпентана, а количество 3-этилпентана ниже 5 %. В продуктах термолитиза не всплывших тасманитов образуются более устойчивые изомеры гексанов и гептанов, что особенно четко прослеживается на примере образца 4. Это явление можно объяснить только тем, что не всплывшие тасманиты по сравнению со всплывшими тасманитами являются более термически преобразованными (зрелыми). Необходимо отметить, что во всех нефтях АНДР, отношение 2-метилпентан/3-метилпентан выше единицы и относительная концентрация термодинамически неустойчивого углеводорода 3-этилпентана низка. Отсюда следует вывод о дифференцированном участии отдельных разностей тасманитсодержащего ОВ пород в процессах нефтеобразования. Этот вывод существенно отличается от того, который обычно делают при интерпретации данных традиционным методом анализа.

Для дополнительного подтверждения полученных результатов был проведен термолитиз всплывших тасманитов при 300 °С в присутствии алюмосиликатного катализатора. Хроматограммы продуктов термолитиза преобразованных не всплывших тасманитов аналогичны хроматограммам продуктов термолитиза всплывших тасманитов (рис. II.33).

Рассуждения о разной степени преобразованности всплывших и не всплывших в хлороформе тасманитов, базирующиеся на распределении УВ состава C₅–C₈, полностью подтвердились и по распределению аренов состава C₈ в продуктах термолитиза этих тасманитов.

Из табл. II.26 следует, что в результате термолитиза тасманитов обра-

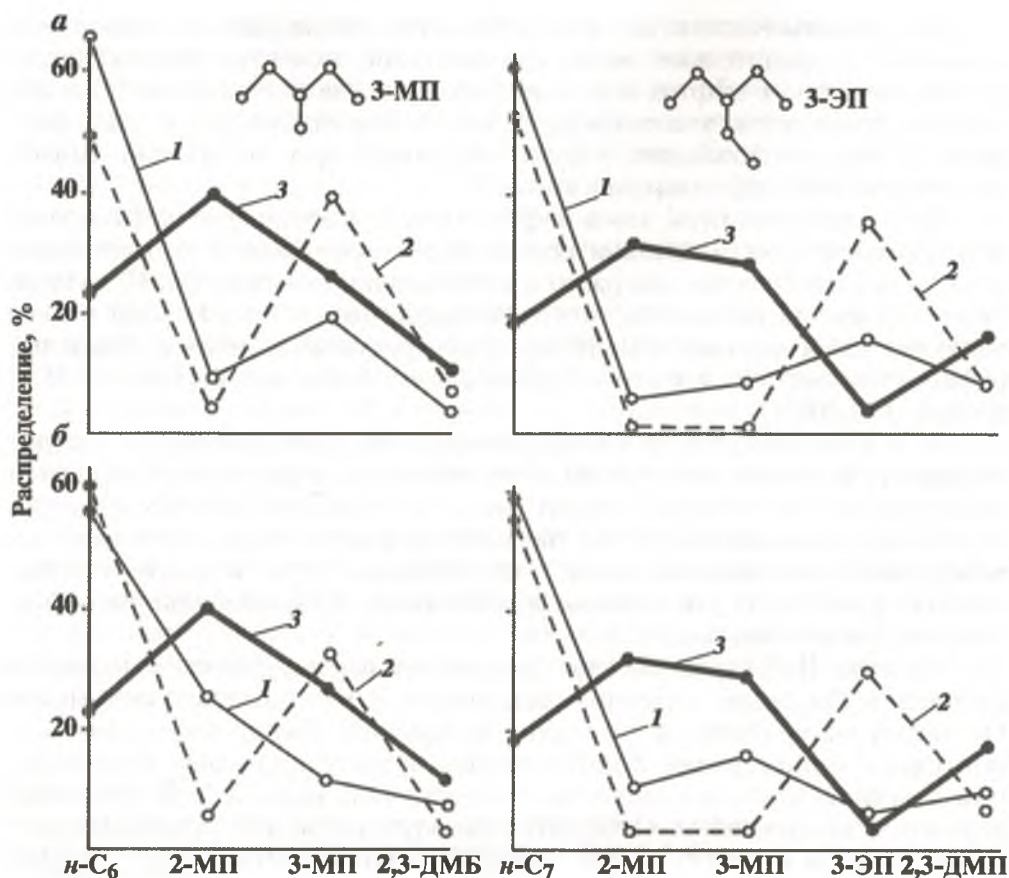


Рис. 11.32. Распределение изомеров гексана и гептана в продуктах термоллиза тасманитов:

а – силур, б – девон; 1, 2 – тасманиты, не всплывшие (1) и всплывшие (2) в хлороформе; 3 – равновесная смесь. МП – метилпентан, ЭП – этилпентан, МГ – метилгексан, ДМБ – диметилбутан, ДМП – диметилпентан, n -C₆ – n -гексан, n -C₇ – n -гептан

зуются все изомеры аренов состава C₈. Их относительные концентрации свидетельствуют о морском генезисе тасманитов, но вместе с тем в продуктах термоллиза не всплывших тасманитов (более преобразованных), как и следовало ожидать, наблюдается уменьшение относительной концентрации этилбензола. Одновременно увеличиваются относительные концентрации *мета*- и *пара*-ксиолов при параллельном снижении концентрации *орто*-ксилола. Таким образом, изомеры ксилола постепенно приближаются к состоянию равновесных концентраций. Аналогичная закономерность наблюдалась в распределении этих УВ в продуктах термоллиза асфальтенов при повышении температуры термоллиза от 300 до 380 °C.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что метод мягкого термоллиза дебитуминизированных пород с после-

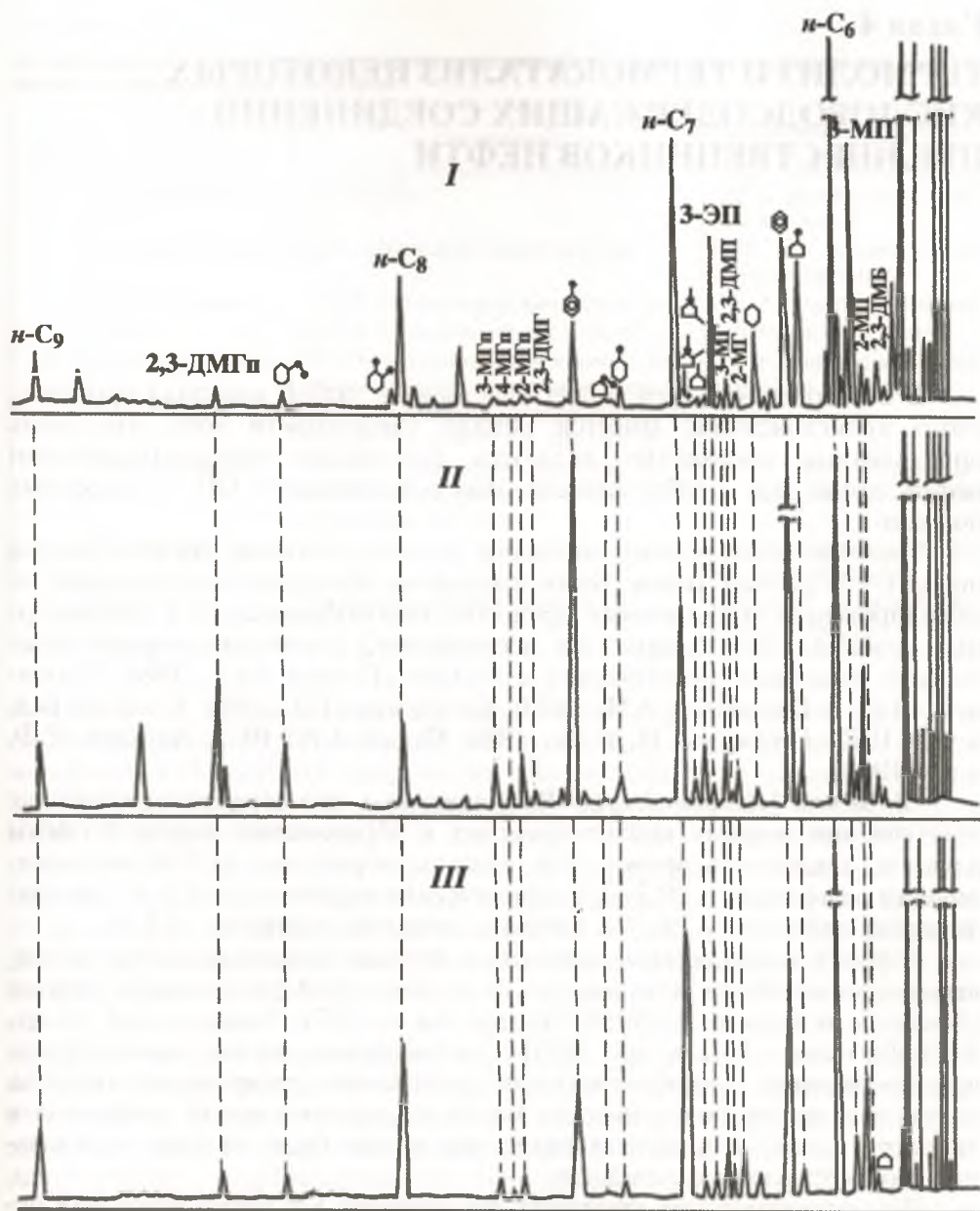


Рис. II.33. Распределение легких углеводородов в продуктах термолитиза тасманитов: I – всплывших, II – не всплывших, III – всплывших в присутствии алюмосиликата

дующим изучением распределения легких УВ на молекулярном уровне должен быть обязательно включен в унифицированные схемы исследования ОВ пород для повышения достоверности при корреляции в системе материнская порода–нефть [Chaouche A. et al., 1987].

Глава 4

ТЕРМОЛИЗ И ТЕРМОКАТАЛИЗ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НЕФТИ

В образовании нефти может участвовать любой материал органического происхождения; имеется немало свидетельств того, что лишь определенные соединения являются основными предшественниками нефти, тогда как другие слагают массу остаточного ОВ в осадочных породах.

Термокаталитическими методами изучено большое число образцов пород с ОВ разных типов. Были проведены обширные исследования по моделированию естественных процессов нефтеобразования в лабораторных условиях. Результаты этих исследований достаточно хорошо освещены в известных монографиях и статьях [Петров Ал.А., 1984; Хотынцева Л.И. и Богомоллов А.И., 1974; Хотынцева Л.И., 1984; Соколов В.А. и др., 1972; Гордадзе Г.Н. и др., 1986; Фрост А.В., 1945; Андреев П.Ф. и др., 1958].

В работе [Петров Ал.А., 1984] показано, что термокаталитические превращения жирных кислот приводят к образованию широкой гаммы алканов, цикланов и аренов. Так, алканов образуется 41,6 %, моноциклических нафтеннов – 29,5 %, бициклических нафтеннов – 17,1 %, трициклических нафтеннов – 7,6 % и тетрациклических нафтеннов – 4,2 %.

Считается, что жирные кислоты и жирные спирты являются основными поставщиками алканов, столь широко представленных в нефтях [Тиссо Б. и Вельте Д., 1981; Петров Ал.А., 1974; Соколов В.А. и др., 1972; Вассоевич Н.Б. и др., 1975]. Следовательно, из кислородсодержащих соединений с алифатическими радикалами (стеариновой кислоты, оливкового масла, подсолнечного масла, касторового масла, изофитола и льняного масла) в продуктах термолитиза можно было ожидать образование соответствующих *n*-алканов.

Для моделирования процессов образования УВ нефти нами был использован метод мягкого термолитиза некоторых кислородсодержащих соединений с последующим изучением УВ на молекулярном уровне (см. схему 2).

В качестве объекта исследования были выбраны как ациклические, так и циклические кислородсодержащие соединения (табл. II.27).

Среди ациклических соединений были выбраны: стеариновая кислота $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (соединение, имитирующее исходное органическое вещество с нормальной насыщенной цепочкой, преобладающее, как из-

Таблица П.27

Характеристика кислородсодержащих соединений, взятых для моделирования процессов образования УВ нефти

№ п/п	Исходное вещество	Соединение	Представитель органического вещества (ОВ)
1	Стеариновая кислота	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$	ОВ с нормальной жирной кислотой
2	Оливковое масло	80 % олеиновой кислоты (C_{18})	ОВ с непредельной жирной кислотой
3	Подсолнечное масло	55–65 % линолевой кислоты (C_{18})	ОВ с динепредельными жирными кислотами
4	Касторовое масло	33–36 % олеиновой кислоты (C_{18}) 80–85 % рицинолевой кислоты (оксипроизводное олеиновой кислоты), из которой в присутствии глини образуется линолевая кислота (C_{18})	ОВ с динепредельными жирными кислотами
5	Льняное масло	45–50 % линолевой кислоты, 22 % линоленовой кислоты и 15–25 % олеиновой кислоты	ОВ с тринепредельными жирными кислотами
6	Изофитол	C_{20}	При контакте с глинами образует фитадиен
7	Холестерин	Тетрациклический стероид C_{27}	Источник полициклических УВ нефти

вестно, в ОВ континентального происхождения); оливковое масло, содержащее около 80 % олеиновой кислоты (C_{18}), моделирующее ту часть исходного ОВ, которая представлена кислотами с одной двойной связью; подсолнечное масло, содержащее 55–65 % линолевой кислоты (C_{18}) и 33–36 % олеиновой кислоты; касторовое масло, содержащее 80–85 % рицинолевой кислоты (оксипроизводное олеиновой кислоты). Из рицинолевой кислоты в присутствии глини образуется линолевая кислота (C_{18}), которая по свойствам моделирует часть биомассы, представленную динепредельными кислотами. Льняное масло, содержащее 45–50 % линолевой кислоты, 22 % линоленовой кислоты и 15–25 % олеиновой кислоты, моделирует ту часть исходного ОВ, которая преимущественно представлена тринепредельными кислотами. Выбранный также в качестве объекта исследования изофитол (C_{20}) при контакте с глинами образует фитадиен. В качестве циклического исходного соединения для термоллиза был выбран также типичный представитель источников полициклических УВ нефти – тетрациклический стероид холестерин (C_{27}).

Действительно, в результате мягкого термоллиза указанных возможных предшественников нефтяных УВ образуется, как и следовало ожидать, гомологический ряд n -алканов состава C_{10} – C_{33} . Однако, что более интересно, образуются не только n -алканы (и изопренаны из изофитола), но и n -алкилциклогексаны состава C_{10} – C_{24} и стераны состава C_{27} – C_{29} . То есть кислородсодержащие соединения, предшественники нефтяных УВ, взятые для эксперимента, уже содержали не только алифатические, но и моноциклические и тетрациклические фрагменты [Окунова Т.В. и др., 2009а; 2009б; 2010а; Gordadze G. et al., 2009].

Таблица II.28

Относительное распределение (%) *n*-алканов и изопренанов в продуктах термоллиза (I) и термокатализа (II) кислородсодержащих соединений

Число атомов C в <i>n</i> -алкане и изопрене	Стеариновая кислота		Оливковое масло (1А)		Подсолнечное масло (2А)		Касторовое масло (2А)*		Льняное масло (3А)		Изофитол*		Холестерин*	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
10	3,5	0,5	8,9	6,3	7,6	9,6	7,9	8,4	8,6	16,4	4,3	7,4	-	-
11	5,1	1,1	8,3	10,2	6,2	10,5	7,6	9,8	8,4	19,5	3,5	5,7	-	-
12	5,1	2,8	7,1	8,9	5,9	9,7	7,5	8,9	8,0	9,8	0,8	5,2	5,1	0,2
13	5,3	2,9	8,7	8,1	8,3	10,1	45,9	5,9	9,1	6,6	18,2	3,2	2,6	0,5
14	6,0	4,3	9,4	2,8	7,9	7,6	6,7	6,1	9,6	2,7	15,5	9,0	3,8	2,5
15	17,4	7,1 (15,5)	15,1	16,7	26,8	10,2	9,0	8,2 (14,9)	16,1	10,6	3,7 (28,8)	9,5 (7,2)	2,8	3,4 (2,5)
16	9,9	9,8 (11,5)	7,5	8,6	5,6	8,0	4,5	8,1 (13,3)	7,7	4,7	1,1 (27,8)	11,4 (12,1)	4,7	6,6 (6,2)
17	38,4	51,5 (-)	12,1	16,3	15,5	9,7	6,4	9,9 (-)	13,2	11,0	9,4 (-)	9,3 (-)	4,6	4,4 (-)
18	1,7	7,7 (16,7)	5,2	14,1	2,1	8,0	1,3	7,5 (19,0)	3,1	9,7	17,2 (17,5)	8,4 (15,6)	6,4	4,9 (14,3)
19	1,8	3,8 (38,1)	3,5	2,7	2,3	4,0	0,9	4,3 (26,8)	2,7	1,8	16,5 (15,4)	6,2 (32,5)	7,5	4,6 (36,3)
20	0,8	2,4 (28,2)	1,5	3,0	1,3	2,9	0,6	4,4 (26,0)	1,8	0,8	5,7 (10,5)	5,3 (32,6)	8,9	5,3 (40,7)
21	0,7	1,9	1,3	1,5	3,4	2,2	0,4	3,8	2,4	1,0	2,1	4,6	7,8	5,2
22	0,4	1,2	1,0	0,7	1,0	1,3	0,6	2,9	1,4	0,7	2,0	3,2	7,7	4,8
23	0,4	0,7	1,3	-	1,7	0,9	0,3	1,5	2,2	0,7	-	1,5	6,4	5,0
24	0,3	0,5	4,3	-	1,7	0,5	0,4	1,2	1,9	0,6	-	1,1	6,4	5,0
25	0,3	0,5	1,1	-	0,5	0,5	-	1,6	1,4	0,9	-	1,8	5,9	7,7
26	0,3	0,3	2,2	-	1,1	0,3	-	1,1	1,1	0,6	-	1,3	3,8	6,8
27	0,3	0,3	0,5	-	0,7	0,7	-	1,1	0,5	0,6	-	1,4	4,3	6,8
28	0,3	0,2	0,3	-	0,3	0,2	-	1,0	0,2	0,4	-	1,3	6,8	5,8
29	0,3	0,2	0,2	-	-	1,5	-	1,4	0,3	0,9	-	1,3	4,5	7,5
30	0,4	0,2	0,2	-	-	0,2	-	0,8	0,1	-	-	0,7	-	4,5
31	0,4	0,1	0,1	-	-	1,1	-	1,2	0,1	-	-	0,6	-	4,2
32	0,4	0,1	0,2	-	-	0,1	-	0,5	0,1	-	-	0,3	-	2,3
33	0,5	0,1	-	-	-	0,2	-	0,4	0,1	-	-	0,3	-	2,0

*В скобках указана относительная концентрация изопренанов с соответствующим количеством атомов углерода в молекуле. Цифрами I и II обозначены термоллиз и термокатализ, соответственно.

Таблица II.29

Относительное распределение (%) *n*-алкилциклогексанов в продуктах термоллиза и термokatализа ациклических кислородсодержащих соединений

Число атомов С в <i>n</i> -алкилциклогексане	Стеариновая кислота		Оливковое масло (1Δ)		Подсолнечное масло (2Δ)		Касторовое масло (2Δ)		Льняное масло (3Δ)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
10	2,9	1,4	6,1	0,7	4,0	5,0	10,2	14,4	9,3	3,3
11	1,9	2,0	2,8	1,0	3,4	5,6	4,7	8,4	8,3	4,3
12	2,4	2,5	2,8	1,2	5,7	6,3	5,5	8,3	9,7	6,0
13	2,4	2,5	4,7	1,4	4,0	5,0	21,9	6,0	7,2	4,5
14	2,3	2,0	11,0	1,4	8,2	3,2	6,3	4,0	8,9	2,8
15	3,8	3,5	32,3	2,3	44,6	3,5	14,1	4,7	20,3	2,9
16	5,7	7,0	10,5	3,9	5,9	4,3	4,6	5,7	7,3	3,8
17	64,8	11,0	27,6	3,6	15,7	3,9	31,2	5,3	27,5	3,5
18	3,8	31,1	2,2	77,4	8,5	58,1	1,5	30,8	1,5	62,1
19	1,9	6,4	—	2,2	—	1,7	—	2,8	—	2,0
20	2,5	4,8	—	1,8	—	1,7	—	3,0	—	2,1
21	2,9	5,2	—	1,2	—	0,7	—	2,0	—	1,2
22	2,7	11,8	—	0,9	—	0,6	—	1,8	—	0,9
23	—	6,4	—	0,8	—	0,3	—	1,7	—	0,5
24	—	2,4	—	0,2	—	0,1	—	1,1	—	0,1

***n*-Алканы, изопренаны и *n*-алкилциклогексаны.** В табл. II.28, II.29 представлены данные по распределению *n*-алканов, изопренанов и *n*-алкилциклогексанов в продуктах термоллиза и термokatализа, в табл. II.30 дана геохимическая характеристика продуктов термоллиза кислородсодержащих ациклических соединений по *n*-алканам и *n*-алкилциклогексанам.

Рассмотрим некоторые закономерности распределения *n*-алканов и *n*-алкилциклогексанов в продуктах мягкого термоллиза. Так, в продуктах термоллиза стеариновой кислоты образуются *n*-алканы с преобладанием нечетного количества атомов углерода в молекуле: *n*-C₁₅H₃₂, *n*-C₁₇H₃₆, и *n*-алкилциклогексаны, также с преобладанием углеводородов с нечетным числом атомов углерода в молекуле состава C₁₅H₃₀ и C₁₇H₃₄ (см. табл. II.28, II.29).

Таблица II.30

Геохимическая характеристика продуктов термоллиза кислородсодержащих ациклических соединений по *n*-алканам и *n*-алкилциклогексанам

Исходное соединение	<i>n</i> -алкициклогексаны (C ₁₅ H ₃₀ + C ₁₇ H ₃₄) <i>n</i> -алканы (C ₁₅ H ₃₂ + C ₁₇ H ₃₆)	Максимум приходится на <i>n</i> -алкан с числом атомов углерода	Максимум приходится на <i>n</i> -алкилциклогексан с числом атомов углерода
Стеариновая кислота	0,1	15, 17	17
Оливковое масло (1Δ)	1,2	15, 17	15, 17
Касторовое масло (2Δ)	0,7	13, 15, 17	13, 15, 17
Подсолнечное масло (2Δ)	0,7	15, 17	15, 17
Льняное масло (3Δ)	0,6	15, 17	15, 17

В результате термоллиза оливкового, подсолнечного и льняного масел также образуются не только *n*-алканы с преобладанием нечетного количества атомов углерода в молекуле состава $C_{15}H_{32}$ и $C_{17}H_{36}$ (в термоллизате касторового масла наблюдается еще и преобладание *n*-алкана $C_{13}H_{28}$ и *n*-алкилциклогексана состава $C_{13}H_{26}$), но и в соизмеримых количествах *n*-алкилциклогексаны, также с преобладанием молекул с нечетным числом атомов углерода состава $C_{15}H_{30}$ и $C_{17}H_{34}$ (рис. II.34, II.35, табл. II.30).

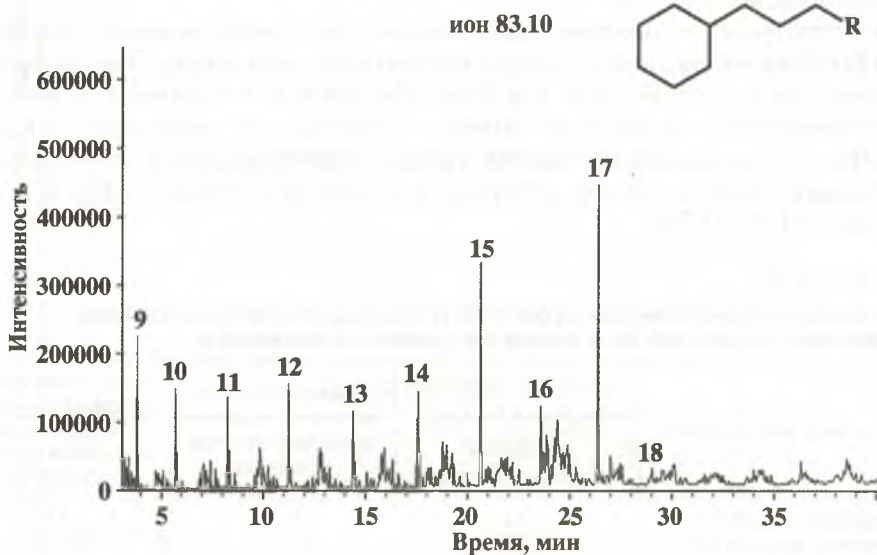
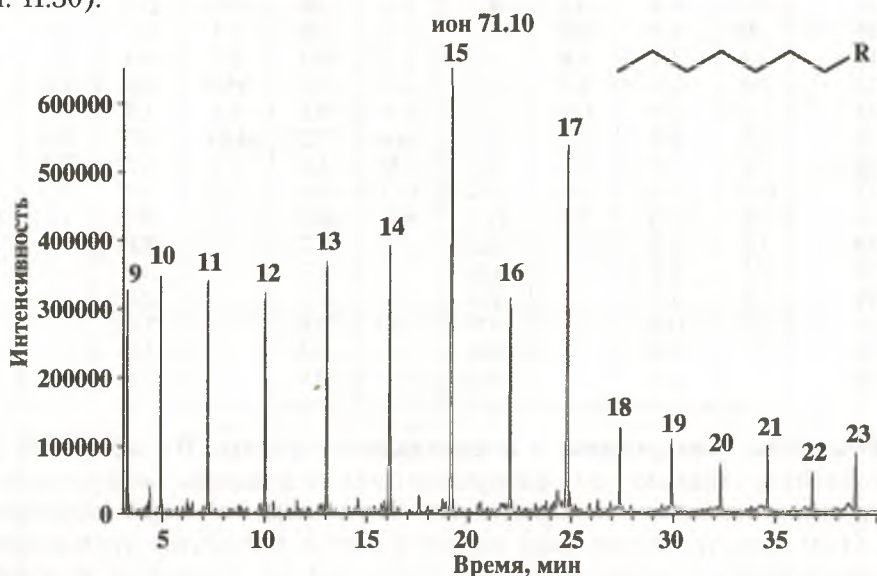


Рис. II.34. Масс-хроматограмма *n*-алканов (m/z 71) и *n*-алкилциклогексанов (m/z 83) в продуктах термоллиза льняного масла.

Цифры указывают количество атомов углерода в молекуле

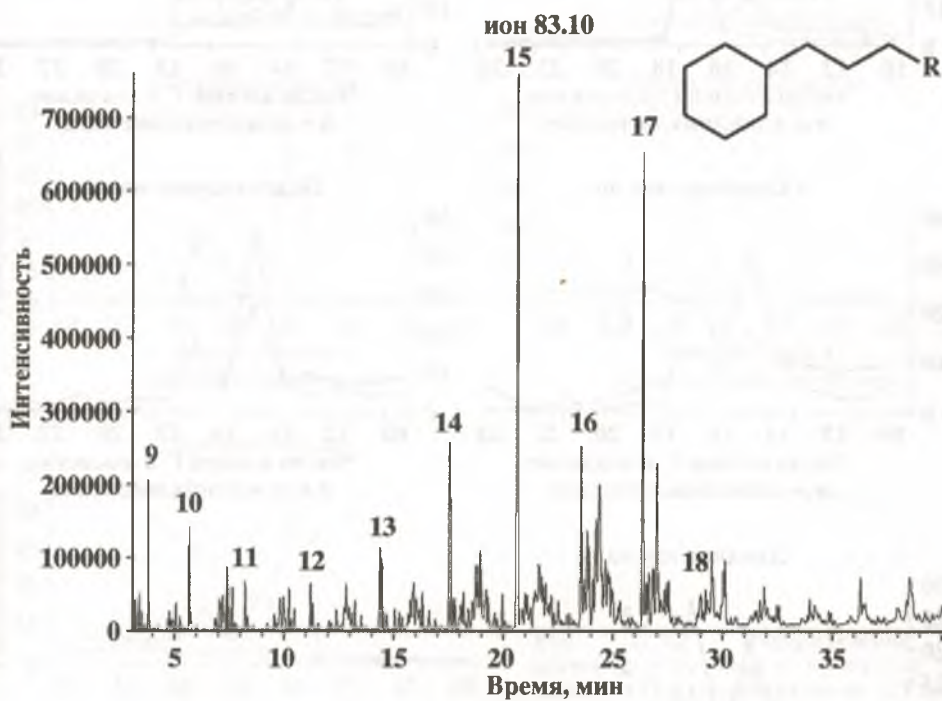
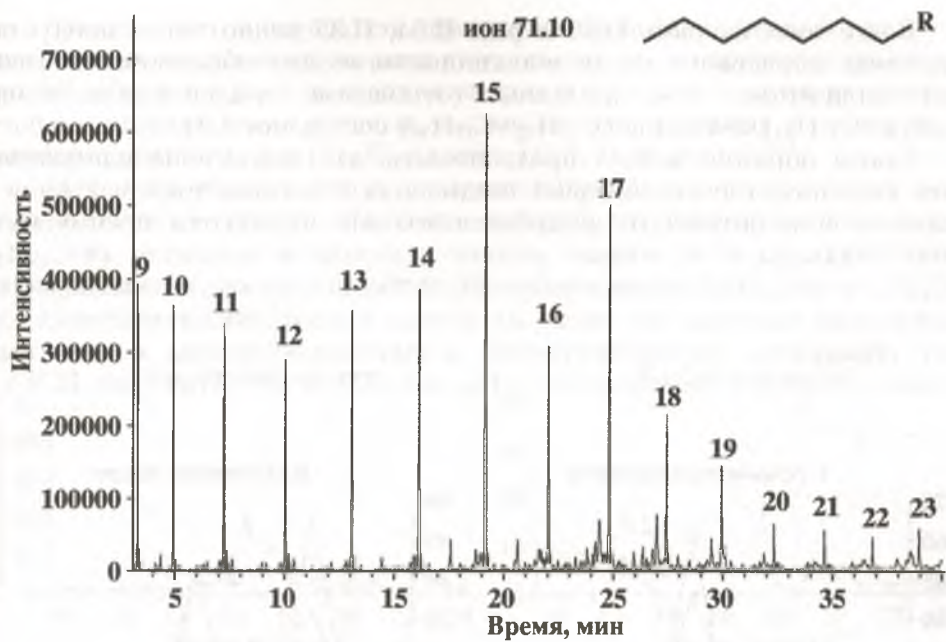


Рис. П.35. Типичные масс-хроматограммы *n*-алканов (m/z 71) и *n*-алкилциклогексанов (m/z 83) в продуктах термоллиза оливкового масла.
Цифры указывают количество атомов углерода в молекуле

Более того, из табл. II.30 и рис. II.34, II.35 видно, что в продуктах термоллиза оливкового масла *n*-алкилциклогексаны образуются в большем количестве, чем *n*-алканы (отношение *n*-алкилциклогексаны ($C_{15}H_{30}+C_{17}H_{34}$)/*n*-алканы ($C_{15}H_{32}+C_{17}H_{36}$) составляет 1,2).

Таким образом, можно предположить, что аналогично алифатическим кислотам, где преобладают соединения с четным числом атомов в молекуле и в результате декарбоксилизации образуются преимущественно *n*-алканы с нечетным атомом углерода в молекуле (*n*- $C_{13}H_{28}$, *n*- $C_{15}H_{32}$ и *n*- $C_{17}H_{36}$), среди *n*-алкилциклогексановых кислот наблюдается аналогичная картина, где также из четных *n*-алкилциклогексановых кислот образуются преимущественно *n*-алкилциклогексаны с нечетным атомом углерода в молекуле (*n*- $C_{13}H_{26}$, *n*- $C_{15}H_{30}$ и *n*- $C_{17}H_{34}$) (рис. II.36).

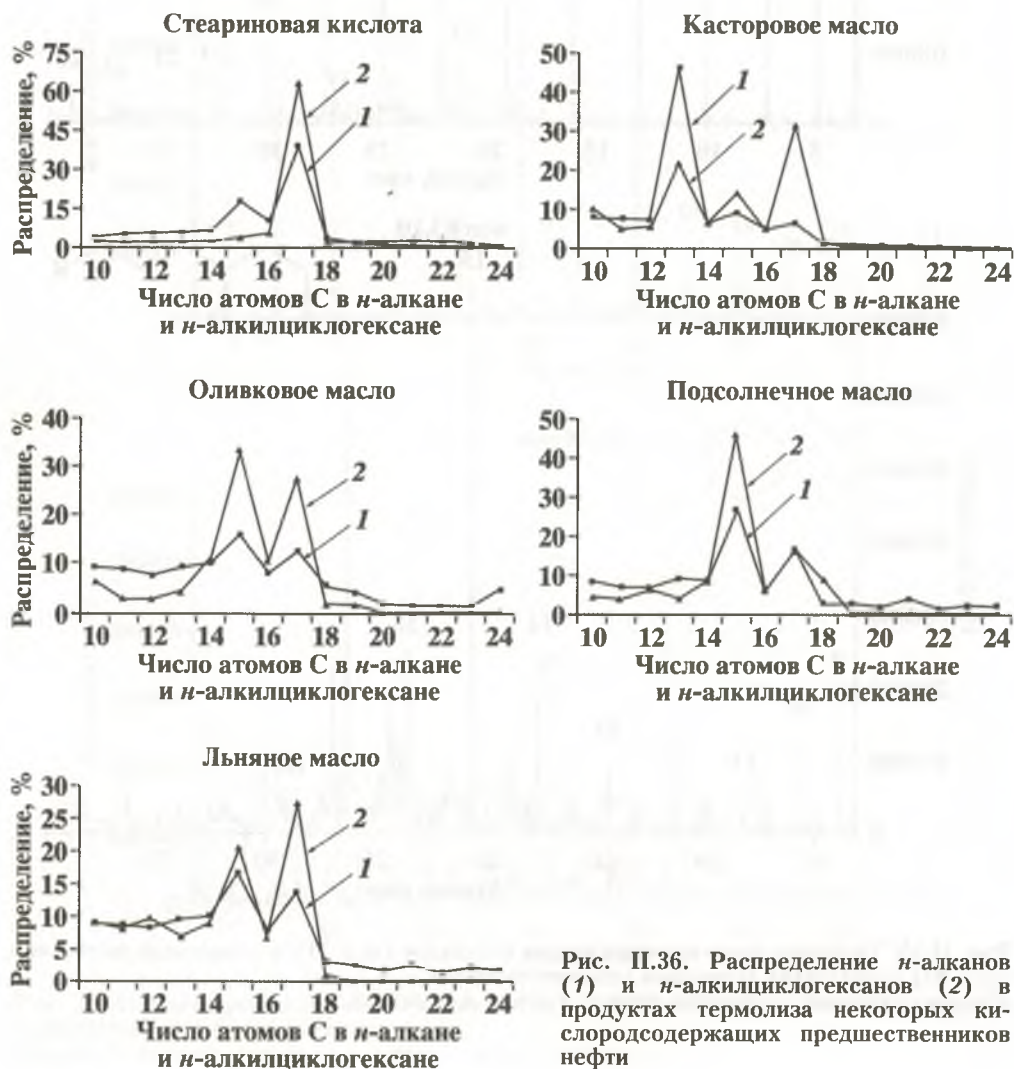


Рис. II.36. Распределение *n*-алканов (1) и *n*-алкилциклогексанов (2) в продуктах термоллиза некоторых кислородсодержащих предшественников нефти

Вместе с тем, в результате термокатализа вышеуказанных кислородсодержащих соединений во всех случаях также генерируется гомологический ряд *n*-алканов и *n*-алкилциклогексанов, но с превалированием *n*-алкилциклогексана с четным числом атомов углерода в молекуле — *n*-додecilциклогексана ($C_{18}H_{36}$) (табл. II.28, II.29, рис. II.37).

Механизм образования *n*-алкилциклогексана с четным атомом углерода в молекуле трудно объяснить простой декарбоксилизацией исходного кислородсодержащего соединения. Скорее всего, в присутствии алюмосиликата, кроме обычного декарбоксилирования, идут и другие

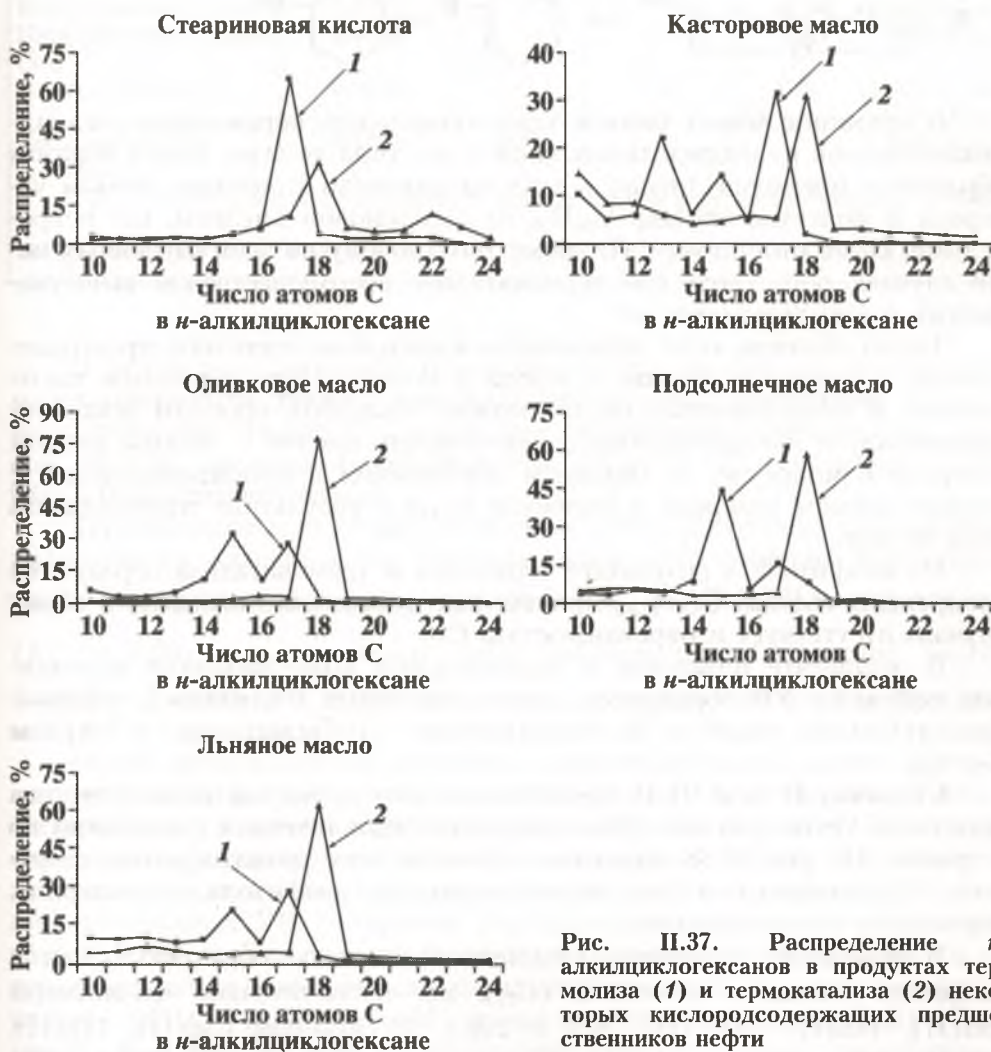
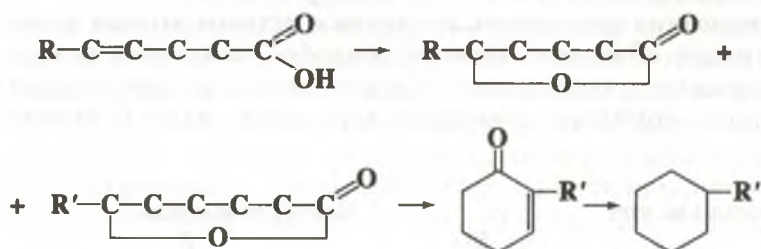


Рис. II.37. Распределение *n*-алкилциклогексанов в продуктах термоллиза (1) и термокатализа (2) некоторых кислородсодержащих предшественников нефти

реакции, следствием которых является образование не только соответствующих *n*-алкана и *n*-алкилциклогексана, но и целой серии алканов и цикланов.

В частности, согласно работе [Петров Ал.А., 1984] основным процессом каталитического превращения жирных кислот является дегидратационная циклизация, проходящая по схеме: **кислота** → **лактон** → **кетон** → **УВ**:



В принципе может быть и такое объяснение образования *n*-алкилциклогексанов из непредельных кислот, но тогда не ясно, каким образом образуется преимущественно *n*-алкилциклогексан с четным атомом углерода в молекуле состава $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ из стеариновой кислоты, где непредельная связь отсутствует. И, кроме того, почему во всех изученных нами случаях образуется при термокатализе преимущественно вышеуказанный *n*-алкилциклогексан?

Таким образом, если образование *n*-алкилциклогексанов преимущественно с нечетным атомом углерода в молекуле при термоллизе насыщенных и ненасыщенных кислот можно объяснить простым декарбоксилированием соответствующих циклических кислот с четным атомом углерода в молекуле, то механизм образования *n*-алкилциклогексана с четным атомом углерода в молекуле (C_{18}) в результате термокатализа пока не ясен.

Из изофитола в результате термоллиза и термокатализа образуются изопренаны состава $\text{C}_{15}-\text{C}_{20}$, причем, как и следовало ожидать, в обоих случаях отсутствует изопренан состава C_{17} .

В результате термоллиза и термокатализа вышеуказанных источников нефтяных УВ образуются, кроме указанных *n*-алканов и *n*-алкилциклогексанов, также и полициклические УВ-биомаркеры – стераны $\text{C}_{27}-\text{C}_{29}$.

Стераны. В табл. II.31 представлена геохимическая характеристика продуктов термоллиза кислородсодержащих ациклических соединений по стеранам. На рис. II.38 показаны типичные масс-хроматограммы стеранов, образующихся в результате термоллиза изофитола, холестерина, оливкового и льняного масел.

В результате термоллиза стеариновой кислоты образуются, как и следовало ожидать, холестаны (C_{27}), но исключительно $\alpha\alpha$ -эпимеры ($5\alpha(\text{H})$, $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$, 20S и 20R). $\beta\beta$ -Эпимеры ($5\alpha(\text{H})$, $14\beta(\text{H})$, $17\beta(\text{H})$, 20S и 20R) полностью отсутствуют. Соотношение 20R и 20S -эпимеров холестана характеризует крайне низкую степень зрелости (коэффициент зрелости $K_{\text{зр}}^1$ составляет 0,03).

Таблица П.31

Геохимическая характеристика продуктов термоллиза кислородсодержащих ациклических соединений по стеранам

Исходное соединение	Биологические стераны 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20S и 20R				$K_{зр}^1$ *
	C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ , %	Холестан (C ₂₇) S: R, %	Эргостан (C ₂₈) S: R, %	Ситостан (C ₂₉) S: R, %	
Стеариновая кислота	100:0:0	3:97	—	—	0,03 (C ₂₇)
Оливковое масло (1 Δ)	0:0:100	—	—	9:91	0,09 (C ₂₉)
Изофитол (2 Δ)	100:0:0	2:98	—	—	0,02 (C ₂₇)
Касторовое масло (2 Δ)	0:0:100	—	—	12:88	0,12 (C ₂₉)
Подсолнечное масло (2 Δ)	0:0:100	—	—	8:92	0,08 (C ₂₉)
Льняное масло (3 Δ)	0:30:70	—	4:96	4:96	0,04 (C ₂₈) 0,04 (C ₂₉)
Холестерин (2 Δ)	100:0:0	8:92	—	—	0,08 (C ₂₇)

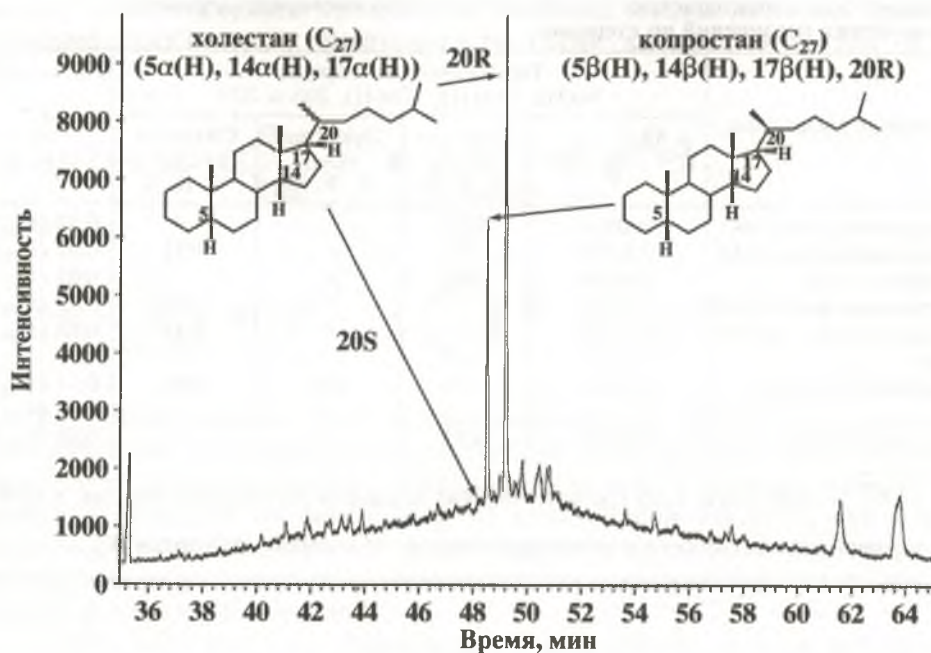
* $K_{зр}^1 = \alpha\alpha R / \alpha\alpha(R + S)$ соответствующих эпимеров регулярного стерана; в скобках указано количество атомов углерода в стеране, по которому рассчитан $K_{зр}^1$.

В результате термоллиза оливкового, подсолнечного и касторового масел образуются также термодинамически слабо устойчивые $\alpha\alpha$ -эпимеры ситостана состава C₂₉, распределение которых отвечает очень низкой степени зрелости (коэффициенты зрелости $K_{зр}^1$ составляют 0,09, 0,08 и 0,12, соответственно).

Термодинамически слабоустойчивые (биологические) $\alpha\alpha$ -эпимеры холестерана со значительным преобладанием 20R-эпимеров образуются также в продуктах термоллиза изофитола ($K_{зр}^1$ равен 0,02) и холестерина ($K_{зр}^1 = 0,08$), а из льняного масла наблюдается образование 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20S и 20R регулярных стеранов состава C₂₈ (эргостанов) и C₂₉ (ситостанов).

Очень низкая степень зрелости, характеризующаяся низкими соотношениями $\alpha\alpha$ -эпимеров регулярных стеранов C₂₇–C₂₉ (которые являются α -стеранами, т.е. имеют конфигурацию 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) соответствующих хиральных центров и *транс*-сочленение колец A/B, подтверждается и наличием в продуктах термоллиза кислородсодержащих источников нефтяных УВ β -стеранов. β -стераны, которые можно рассматривать как биостераны, являются эпимерами β -стеранов и отличаются от них результатом эпимеризации хирального центра C-5 (имеют конфигурацию 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H) и *цис*-сочленение циклов A/B) [Петров Ал.А., 1984]. Во всех исследованных продуктах термоллиза наряду с α -стеранами присутствуют и соответствующие 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R-эпимеры (копростан C₂₇ и его гомологи C₂₈ и C₂₉) (типичные масс-хроматограммы стеранов, образующихся в результате термоллиза

ион 217.20



ион 218.20

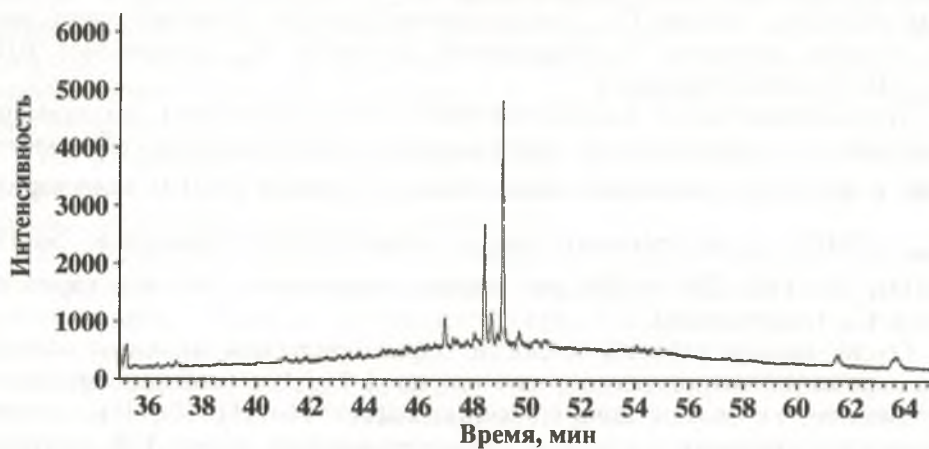


Рис. II.38. Масс-хроматограмма стеранов, образующихся в результате термоллиза изофитола

изофитола, холестерина, оливкового и льняного масел, приведены на рис. II.38–II.41).

А в продуктах термокатализа стеариновой кислоты, касторового масла, изофитола и холестерина, в отличие от продуктов термоллиза, генерируются регулярные стераны, имеющие конфигурацию $5\alpha(H)$,

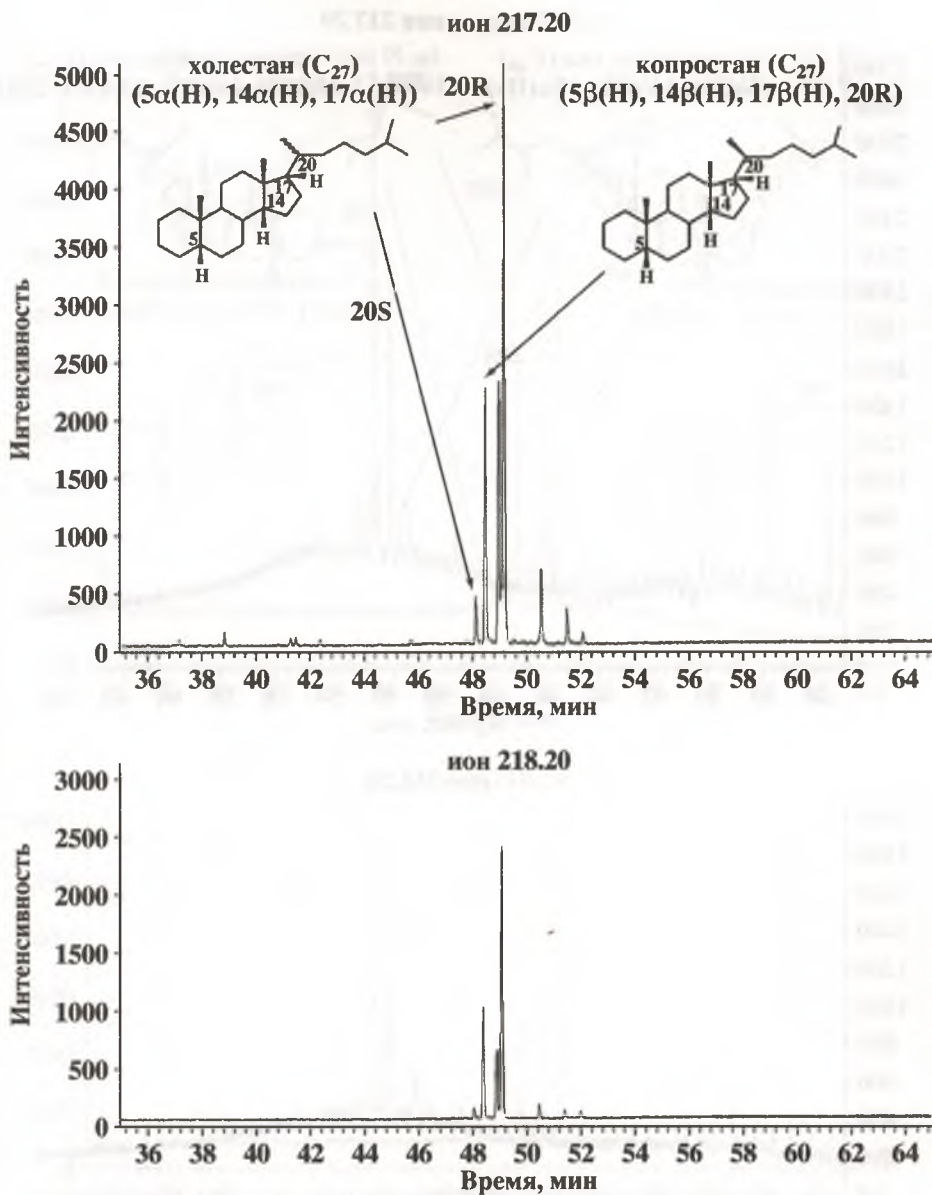


Рис. II.39. Масс-хроматограмма стеранов, образующихся в результате термоллиза холестерина

14 α (H), 17 α (H), 20R и 20S и 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H), 20R и 20S соответствующих хиральных центров состава C₂₇–C₂₉ в соотношениях 33:32:35, 53:22:25, 51:25:24 и 47:22:31, соответственно. На рис. II.42 представлены типичные масс-хроматограммы стеранов, образующихся в результате термоллиза (а) и термокатализа (б) стеариновой кислоты.

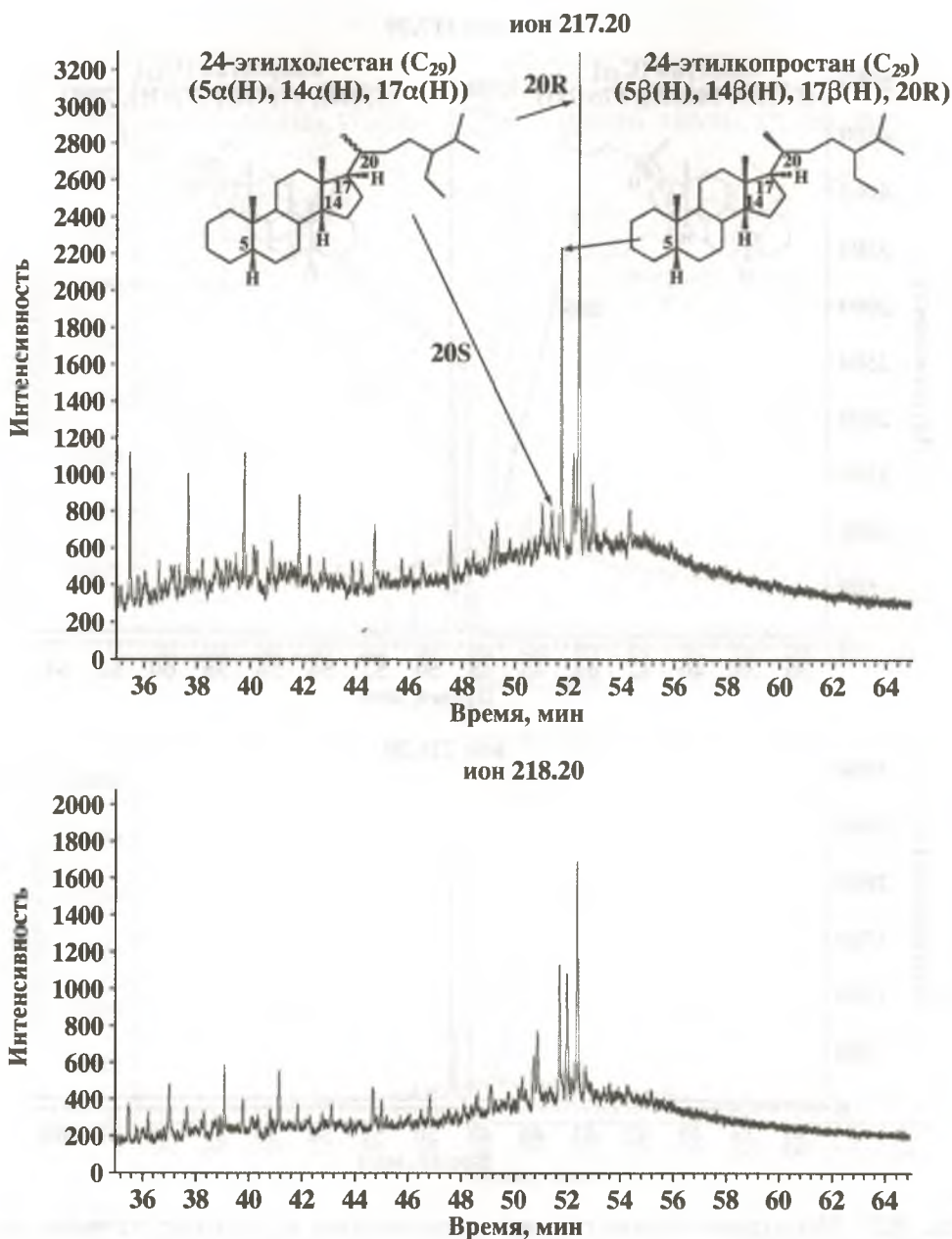


Рис. П.40. Масс-хроматограмма стеранов, образующихся в результате термоллиза оливкового масла

Именно эти стераны обычно присутствуют в нефтях. Коэффициенты зрелости $K_{\text{зр}}^1$ (0,45–0,57) и $K_{\text{зр}}^2$ (0,64–0,78) близки к термодинамическому равновесию. Величина отношения диа/регулярных стеранов

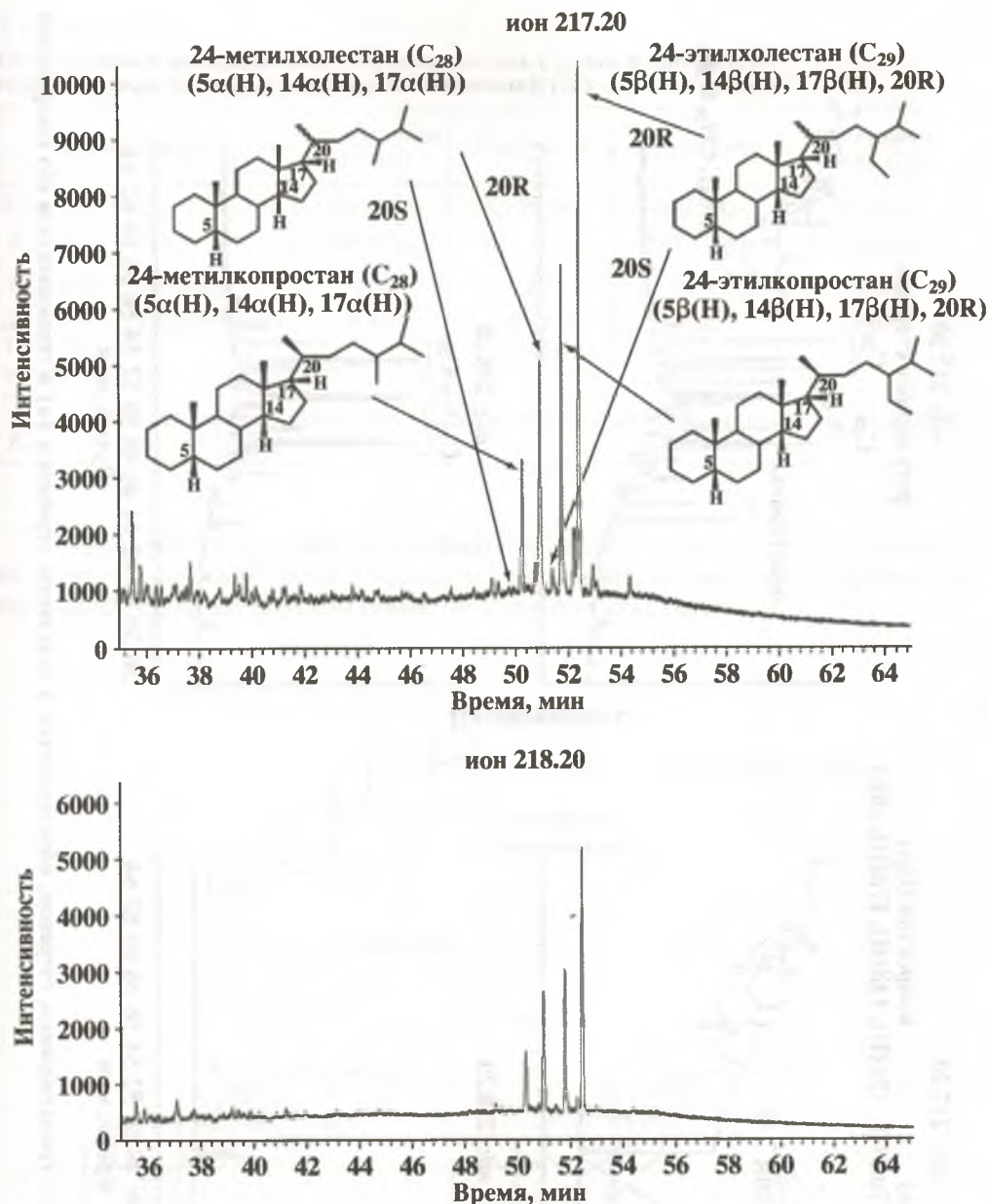
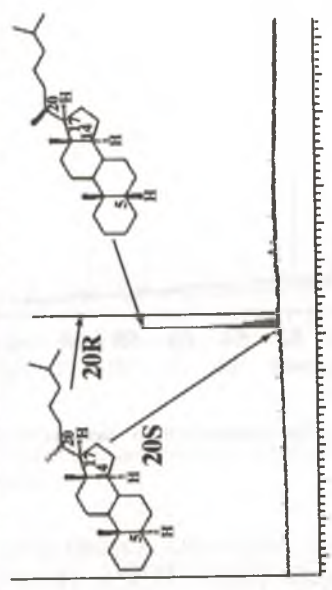


Рис. П.41. Масс-хроматограмма стеранов, образующихся в результате термолитического разложения льняного масла

варьирует в диапазоне 0,40–0,70. Такая величина характерна для нефтей, генерированных в глинистых толщах (табл. П.32). Необходимо отметить, что в продуктах термокатализа оливкового, подсолнечного и льняного масел стераны отсутствуют.

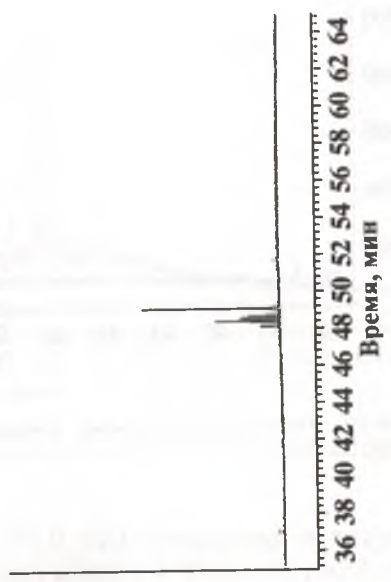
а

холестан (C₂₇)
(5 α (H), 14 α (H), 17 α (H))
копростан (C₂₇)
(5 β (H), 14 β (H), 17 β (H), 20R)



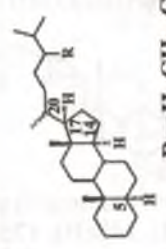
Интенсивность

m/z 218.20



б

регулярные стераны
C₂₇ C₂₈ C₂₉
диастераны
R=H, CH₃, C₂H₅



Интенсивность

m/z 218.20

C₂₇ C₂₈ C₂₉

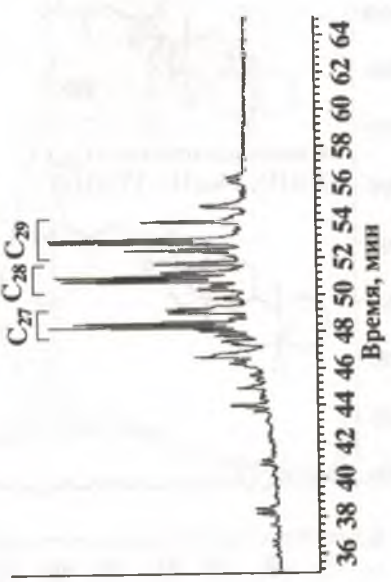


Рис. П.42. Типичные масс-хроматограммы стеранов, образующихся в результате термолиза (а) и термокатализа (б) стеариновой кислоты

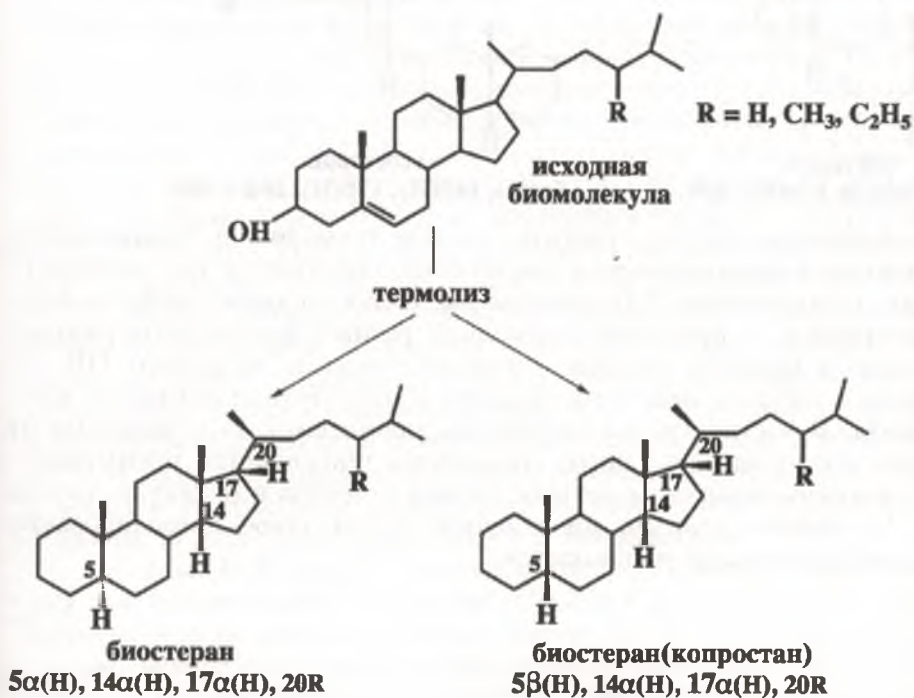
Таблица П.32

Относительное распределение стеранов состава C_{27} – C_{29} в продуктах термокатализа кислородсодержащих соединений (%)

Характеристика	Стеариновая кислота	Изофитол	Холестерин	Касторовое масло (2Δ)
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$, %	33:32:35	51:25:24	47:22:31	53:22:25
$K_{зр}^1$, $\alpha\alpha R/\alpha\alpha(R + S)$	0,45 (C_{27}) [*]	0,57 (C_{27})	0,49 (C_{27})	0,50 (C_{29})
$K_{зр}^2$, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha R)$	0,66	0,78	0,64	0,75
Диа/Рег (диахолестаны $10\alpha 13\beta 17\alpha 20S$ и $20R C_{27}$)	0,44	0,70	0,40	0,69

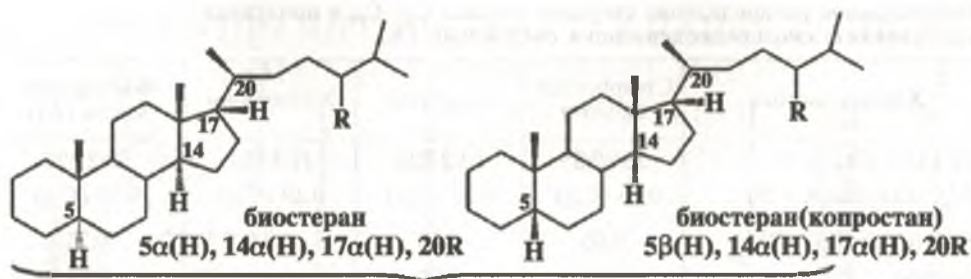
^{*}В скобках указано количество атомов углерода в стеране, по которому рассчитан $K_{зр}^1$.

Таким образом, наши эксперименты показали, что в результате мягкого термолиза исходных кислородсодержащих биомолекул образуются термодинамически неустойчивые биостераны по схеме:

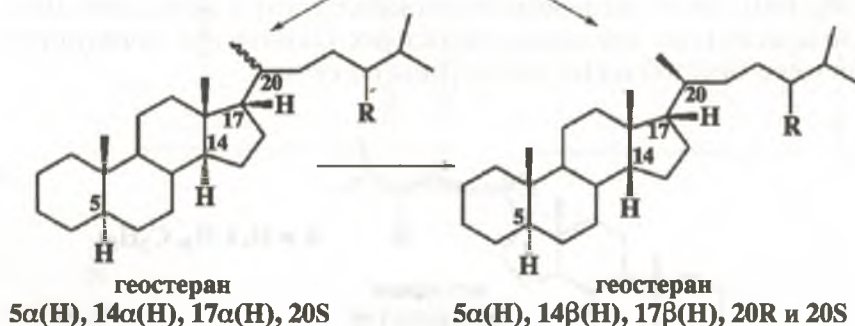


В дальнейшем, в результате каталитического воздействия пород идет изомеризация биостеранов в термодинамически более устойчивые геостераны по общепринятой схеме:

$R = H, CH_3, C_2H_5$



термокатализ



В заключение следует отметить, что при термолитзе и термокатализе исходных кислородсодержащих соединений образуются как ациклические, так и циклические УВ-биомаркеры. Относительное распределение УВ-биомаркеров в продуктах термолитза разных кислородсодержащих соединений в большей степени отражает строение исходного ОВ, по сравнению с таковым при термокатализе в присутствии активного алюмосиликата. В частности, в присутствии алюмосиликата независимо от исходного кислородсодержащего соединения генерируется преимущественно *n*-алкилциклогексан с четным атомом углерода в молекуле состава $C_{18}H_{36}$. По нашим данным, ни в одной нефти такое превалирование *n*-алкилциклогексана не наблюдается.

Глава 5

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕЙ, БИТУМОИДОВ И ТЕРМОЛИЗАТОВ СМОЛ, АСФАЛЬТЕНОВ И КЕРОГЕНА ПО УГЛЕВОДОРОДАМ-БИОМАРКЕРАМ

5.1. УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ В ПРОДУКТАХ МЯГКОГО ТЕРМОЛИЗА КЕРОГЕНА, АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ ОВ ПОРОД

Считается, что асфальтены представляют собой растворимую аналогию керогена (нерастворимого ОВ) и могут рассматриваться как нечто среднее между керогеном и нефтью. В последнее время в целях генетической корреляции нафтидов стали широко применять термолиз асфальтенов (особенно биodeградированных нефтей) с последующим изучением распределения УВ-биомаркеров [Rubinstein J. et al., 1979; Арефьев О.А. и др., 1980; Гордадзе Г.Н. и Петров Ал.А., 1985; 1986; Cas-sani F. & Eglinton G., 1986; Jones D.M. et al., 1988; Love, G.D. et al., 1996; 1997; Van Kaam-Peters H.M.E. & Sinninghe-Damste J.S., 1997; 1999; Li S. et al., 1999 и др.]. Некоторые из указанных авторов проводили гидропи-ролиз асфальтенов и керогена в присутствии катализаторов. Так, в рабо-те I.P. Murray приводятся результаты гидропирилиза асфальтенов и ке-рогена в присутствии диспергированного сульфида молибдена при вы-соких давлениях водорода (15 МПа). Этот катализатор минимизирует структурную перегруппировку биомаркеров, максимизирует выход кова-лентносвязанных алканов и увеличивает общий выход углеводородов до 85 %. В табл. II.33 приводится сравнительная характеристика нефти, би-тумоида и продуктов термолиза асфальтенов и керогена по параметрам зрелости, исходя из распределения УВ-биомаркеров.

Из табл. II.33 видно хорошее сходство углеводородных соотноше-ний (за исключением отношения $C_{35}/C_{31}-C_{35}$) в продуктах термолиза керогена и асфальтенов. Авторы [Murray I.P. et al., 1999] предполагают, что это отношение в асфальтенах относительно низко из-за того, что в керогене гопаны связаны (по крайней мере частично) через слабые ко-валентные связи (C-S). Эти связи, скорее всего, были разорваны на ран-них стадиях нефтеобразования, заканчивающегося выходом гопанов большего молекулярного веса (C_{34} и C_{35}). Эти данные свидетельствуют о том, что надежные корреляции могут быть достигнуты между асфальте-

Таблица II.33

Сравнительная характеристика нефти, битумоида и продуктов термоллиза асфальтенов и керогена по параметрам зрелости

Отношение	Нефть	Битумоид	Гидропиролиз	
			асфальтенов	керогена
$C_{35}/C_{31}-C_{35}$	0,43	0,43	0,37	0,38
$C_{32\alpha\beta}$ (22S/S+R)	0,61	0,59	0,51	0,49
C_{30} моретан/гопан $\beta\alpha/\alpha\beta$	0,09	0,12	0,32	0,44
C_{29}/C_{30} $\alpha\beta$ -гопаны	0,48	0,46	1,28	1,32
$C_{35}/C_{31}-C_{35}$ гомогопаны	0,10	0,11	0,02	0,09
$C_{34}+C_{35}/C_{31}-C_{35}$ гомогопаны	0,18	0,17	0,12	0,11

ном и керогеном и нет никакой корреляции между нефтью и битумоидом с продуктами термоллиза асфальтенов и керогена, за исключением коэффициента зрелости стеранов C_{29} и гомогопанов C_{32} .

По нашим данным, наблюдается достаточно хорошая корреляция между битумоидами и термолизатами керогена и асфальтенов. В качестве иллюстрации приведем результаты опытов по термолизу ОВ (керогена и асфальтенов) слабо- и сильнопреобразованных пород и нефтей (табл. II.34).

Термолиз проводился в условиях герметично закрытого автоклава, кислород из автоклава не удалялся. Нагрев производился в термостате, что позволило регулировать температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Нами установлено, что наиболее оптимальная температура термоллиза составляет $310-330^\circ\text{C}$, время термоллиза 8–16 часов. Установлено также, что на распределения углеводородов в термолизатах не влияет минеральная матрица. Поэтому в целях экономии времени термоллиз керогена осуществляли совместно с породой.

Как видно из табл. II.34, где приведены некоторые основные биомаркерные параметры хлороформенного экстракта из породы до и после термоллиза (320°C , 12 часов), наблюдается очень хорошее соответствие составов регулярных стеранов, что подтверждает выводы относительно морского генезиса материнского вещества юрско-мелового возраста.

Результаты термоллиза асфальтенов незрелого битума Сарыбулак приведены для демонстрации сохранения низкой степени зрелости в термоллизате асфальтенов и битумоидов. Видна также близость стерановых и гопановых показателей.

Третий пример – образец породы из обнажения с о-ва Земля Франца-Иосифа демонстрирует преимущество использования метода термоллиза ОВ в случае, когда необходимо установить геохимические характеристики ОВ породы, загрязненной посторонним ОВ (в данном случае, как и показано ниже, загрязнение произведено биodeградируемым незрелым ОВ типа битума или тяжелой нефти).

Из табл. II.34 видно, что в составе регулярных стеранов хлороформенного битумоида преобладают этилхолестаны (70 %) C_{29} , указывающие на континентальную природу материнского ОВ. Результаты

Таблица П.34

Геохимические характеристики ОВ пород и нефтей по терпанам и стеранам до и после термоллиза

Образец	Интервал, м	Тригерианы					Регулярные стераны	Стераны состава C ₂₉			
		T ₂₇ T ₂₈	M ₃₀ C ₃₀	C ₂₇ :C ₂₉ :C ₃₀ :C ₃₁	Три Пента	Гопан Σ Стер. C ₂₉		C ₂₈ C ₂₉	C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	K ₂₉ ¹	K ₂₉ ²
Сарыбулакское месторождение											
Битум: исходный термоллиз асфальтенов	1502	0,06	0,35	9:20:39:32	0,09	4,6	0,7	25:24:51	0,27	—	—
		0,05	0,41	14:26:35:25	0,15	3,7	0,5	23:22:55	0,18	—	—
Салымское месторождение											
Керн: исходный термоллиз асфальтенов	12727	0,9	0,07	20:20:43:17	0,9	2,5	1,0	34:32:34	0,49	0,82	1,7
		1,1	0,08	13:24:46:17	0,55	2,2	0,9	34:31:35	0,29	0,65	0,4
Земля Франца-Иосифа											
Порода: исходный термоллиз асфальтенов	По- верх- ност- ная проба	3,0	0,04	22:62:16:0	3,0	6,0	0,25	12:18:70	0,25	—	0,12
		0,04	0,4	28:26:25:21	0,13	1,8	0,52	22:27:51	0,46	0,43	0,25
Верещагинское месторождение, скв. 60											
Нефть тип – Б ₁ , Р _{3У} : исходный термоллиз асфальтенов	2802– 2812	0,6	0,2	11:17:40:32	0,3	1,2	0,1	6:9:85	0,50	0,85	0,2
		0,2	0,4	13:30:43:14	0,08	3,0	0,15	8:12:80	0,43	0,64	0,14
Северо-Сорокинское месторождение, скв. 109											
Нефть тип – Б ₁ , Т: исходный термоллиз асфальтенов	1035– 1052	0,56	0,2	21:33:26:20	0,6	3,0	0,48	28:23:49	0,50	0,80	0,24
		0,06	0,13	22:33:33:12	0,2	4,7	0,48	33:22:45	0,44	0,78	0,08

термолиза дебитуминизированной породы показывают на преимущественно морской характер ОВ, содержащегося в породе (50 % этилхолестанов).

Большое различие в значениях терпановых показателей также подтверждает вывод об эпигенетичности битума, содержащегося в исследованном образце.

В этой же таблице приводятся геохимические коэффициенты по биомаркерам в биodeградированных нефтях и продуктах термолиза асфальтенов Северо-Сорокинского месторождения, триас (Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция) и месторождения Верещагинское, протерозой (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция). Видно, что особого различия в составе биометок, несущих генетическую информацию, в термолизатах асфальтенов нефтей не обнаружено. Вместе с тем, наблюдается более низкая зрелость (по стеранам C_{29}) асфальтенов по сравнению с нефтями. Не противоречат этому выводу и более низкие отношения гопанов состава C_{27} (T_s/T_m) и повышенные значения моретанов. Интересно отметить, что в термолизатах асфальтенов биodeградированных нефтей величина отношения трициклические/пентациклические терпаны (три/пента) ниже, чем в нефтях, в то время как в небиodeградированных нефтях это отношение практически одинаково. Следовательно, биodeградации в большей степени подвергаются пентациклические терпаны в нефтях. А асфальтены вовсе не подвергаются биodeградации. Собственно говоря, такой вывод был сделан и раньше [Rubinstein J. et al., 1979, Арефьев О.А. и др. 1980], но это касалось только *n*-алканов.

5.2. УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ В ПРОДУКТАХ МЯГКОГО ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ НЕФТЕЙ

Результаты анализа исследования нефтей и термолизатов смол и асфальтенов приведены в табл. II.35–II.37.

Из таблиц видно, что в продуктах термолиза среди регулярных стеранов C_{27} – C_{29} несколько преобладает 24-этил-холестан (C_{29}), в термолизатах смол присутствует также олеанан, в отличие от нефтей и термолизатов асфальтенов. Известно, что присутствие олеанана свидетельствует о привносе континентальной органики. Непонятно отсутствие олеанана в нефти и продуктах термолиза асфальтенов. Следует отметить также более низкую катагенную зрелость смол по сравнению с нефтями и термолизатами асфальтенов.

Безусловно, для определения генезиса смол ОВ необходимы дополнительные исследования. Наши данные лишь предварительные и, как нам представляется, дальнейшие систематические исследования по изучению закономерности распределения УВ в продуктах термолиза смол нефтей и РОВ различного генезиса могут оказаться весьма полезным и при корреляции в системах нефть–нефть и нефть–РОВ.

Таблица П.35

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по стернам

Образец	Интервал, м	Возраст	Пласт	Регулярные стераны			Стераны состав: C ₂₉	$\frac{C_{21}-C_{22}}{\sum C_{27}-C_{29}}$, %	
				$\frac{C_{27}}{C_{29}}$	$\frac{C_{28}}{C_{29}}$	C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉			
									K _{sp} ¹
Сальмское месторождение, скв. 184									
Нефть Термоллиз смолы Термоллиз асфальтенов	2925-2967	J _{3v}	Ю ₀	0,75	0,82	29:32:39	0,56	0,87	0,48
				0,46	0,63	22:30:48	0,1	0,3	0,07
				0,79	0,69	32:28:40	0,33	0,65	0,29
Самотлорское месторождение, скв. 10282									
Нефть Термоллиз смолы Термоллиз асфальтенов	2098-2130	K _{1v}	БС ₈	0,82	0,78	32:30:38	0,41	0,81	0,42
				0,66	0,53	30:24:46	0,17	0,46	0,11
				0,89	0,87	32:32:36	0,44	0,7	0,2
							0,81		11,8
							0,17		8,4
							0,44		30,6

Таблица П.36

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по терпанам

Образец	Интервал, м	Возраст	Пласт	Тригепраны					$\frac{\Gamma_{30}}{\Sigma \text{СтерС}_{29}}$	$\frac{\text{Тетра}}{\text{три}}$	$\frac{\text{Диа}\Gamma_{30}}{\Gamma_{30}}$	
				$\frac{T_s}{T_m}$	$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{M_{30}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{\text{Нео}\Gamma_{29}}{\Gamma_{29}}$	$\Gamma_{27}:\Gamma_{29}:\Gamma_{30}:\Gamma_{31}$				$\frac{\text{Три}}{\text{Пента}}$
Сальмское месторождение, скв. 184												
Нефть Термоллиз смолы Термоллиз асфальтенов	2925-2967	J _{3v}	Ю ₀	2,8	0,56	0,1	1	20:18:32:30	0,4	0,8	0,1	
				1,4	0,71	0,1	0,5	20:23:32:25	0,3	0,7	0,07	
				0,84	0,79	0,2	-	16:26:33:25	0,4	1,8	-	
Самотлорское месторождение, скв. 10282												
Нефть Термоллиз смолы Термоллиз асфальтенов	2098-2130	K _{1v}	БС ₈	1	0,49	0,07	0,73	11:18:36:35	0,09	2,3	0,05	
				0,37	0,65	0,12	-	12:24:37:27	0,06	2,2	-	
				0,1	0,65	0,15	-	18:27:42:13	0,12	8,4	-	

Таблица II.37

Геохимическая характеристика нефтей и продуктов термоллиза смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопреноидам

Образец	Интервал, м	Возраст	Пласт	Тип нефти	$\frac{\text{Пристан}}{\text{Фитан}}$	$\frac{\text{Пристан}}{n\text{-}C_{17}}$	$\frac{\text{Фитан}}{n\text{-}C_{18}}$
Салымское месторождение, скв. 184							
Нефть	2925–2967	J _{3v}	Ю ₀	A ¹	0,83	0,46	0,58
Термолиз смолы					0,62	0,22	0,27
Термолиз асфальтенов					0,55	0,66	0,77
Самотлорское месторождение, скв. 10282							
Нефть	2098–2130	K _{1v}	BC ₈	A ¹	0,86	0,85	0,83
Термолиз смолы					0,9	0,3	0,27
Термолиз асфальтенов					1,2	0,48	0,39

Приведенные примеры никоим образом не исчерпывают возможности предлагаемого метода получения дополнительной геохимической информации. Метод постоянно находится в разработке и будет совершенствоваться по мере установления необходимой информации о его возможностях.

Глава 6

АДАМАНТАНОИДЫ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА И ТЕРМОКАТАЛИЗА

6.1. ТЕРМОЛИЗ НАСЫЩЕННЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ (ВЫКИПАЮЩИХ ПРИ $T > 350$ °С) И ПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ (СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ) НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ГЕНОТИПА

Для исследований были выбраны нефти разного генотипа, характеристика которых приведена в главе 1, табл. II.2.

В табл. II.38–II.45 и на рис. II.43–II.51 представлено распределение адамантанов C_{10} – C_{13} и диамантанов C_{14} – C_{16} как в исходных сырых нефтях различного генотипа, так и в продуктах термического крекинга их насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °С) фракций, а также их полярных компонентов – смол и асфальтенов.

Образование адамантанов C_{10} – C_{13} . В результате термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °С) насыщенных фракций образуются все теоретически возможные изомеры адамантанов C_{10} – C_{13} [Гируц М.В. и др., 2005б]. Поскольку известно, что при термическом крекинге (в отсутствие кислотных катализаторов) не происходит структурная изомеризация протоадамантановых углеводородов в углеводороды ряда адамантана, то, можно предположить, что в высокомолекулярных ПЦП фракциях нефтей уже находятся готовые адамантановые фрагменты. На рис. II.43 представлены типичные масс-хроматограммы углеводородов ряда адамантана в исходных нефтях и в продуктах термического крекинга их насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350°С) фракций.

Аналогично все теоретически возможные изомеры адамантанов C_{10} – C_{13} образуются в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей – смол и асфальтенов [Гируц М.В. и Гордадзе Г.Н., 2007]. То есть, очевидно, что в составе и смол и асфальтенов также находятся уже готовые адамантановые фрагменты. На рис. II.44 представлены типичные масс-хроматограммы углеводородов ряда адамантана в исходных нефтях и в продуктах термического крекинга выделенных из них смол и асфальтенов.

Рассматривая закономерности распределения углеводородов ряда адамантана в продуктах термического крекинга ПЦП фракций

Таблица П.38

Распределение углеводородов ряда адамантана (C_{11} – C_{13}) в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их ПЩП фракций (выкипающих выше 350 °С)

Углеводород	Номер образца (см. табл. П.2) и объект исследования																		В равно- весии при 300 К		
	1		2		3		4		5		6		7		8		9			10	
	I	II	I	II	I	II	I*	II	I*	II	I*	II	I	II	I	II	I	II		I	II
Адамантаны C ₁₁																					
1-МА**	61,1	77,2	64,2	74,1	61,0	77,8	-	73,6	-	73,8	-	76,3	62,9	69,7	63,6	76,1	69,9	77,6	72,7	73,7	98,0
2-МА	38,9	22,8	35,8	25,9	39,0	22,2	-	26,4	-	26,2	-	23,7	37,1	30,3	36,4	23,9	30,1	22,4	27,3	26,3	2,0
Адамантаны C ₁₂																					
1-ЭА	7,7	8,4	5,4	7,3	5,7	8,5	-	6,9	-	10,9	-	9,3	7,4	10,2	8,0	10,1	7,5	8,4	6,8	7,7	0,1
2-ЭА	13,8	1,4	10,9	4,4	12,6	4,3	-	3,1	-	5,0	-	3,8	13,6	5,8	9,0	4,0	5,4	2,6	7,7	3,6	-
1,3-дМА	25,0	37,0	25,5	29,8	24,4	36,5	-	33,1	-	32,1	-	34,3	25,9	25,3	24,2	30,9	32,0	38,7	32,4	34,2	92,5
1,4-дМА, цис	20,4	18,8	19,6	19,9	21,1	18,3	-	21,3	-	18,5	-	17,4	17,2	19,5	18,2	17,4	19,0	18,1	17,1	19,4	3,0
1,4-дМА, транс	16,2	17,7	19,0	18,3	16,3	16,2	-	16,3	-	16,6	-	16,9	17,2	18,6	19,4	18,8	17,7	18,1	17,1	15,3	3,0
1,2-дМА	16,9	16,7	19,6	20,3	19,9	16,2	-	19,4	-	16,9	-	18,3	18,8	20,6	21,3	18,8	18,4	14,2	18,9	19,8	1,4
Адамантаны C ₁₃																					
1-Э-3-МА	14,0	19,0	13,3	21,2	11,0	23,1	-	20,7	-	26,0	-	25,2	16,9	27,2	19,5	26,4	15,9	23,3	16,1	20,0	1,5
1,3,5-тМА	18,2	18,1	15,2	14,5	13,9	17,3	-	17,2	-	16,2	-	16,7	16,9	14,0	17,5	14,4	21,5	19,8	18,7	18,6	92,5
1,3,6-тМА	25,2	23,4	28,6	21,6	36,4	21,2	-	20,7	-	18,2	-	18,3	20,9	17,5	20,6	18,0	20,4	19,8	20,6	19,3	3,0
1,3,4-тМА, цис	20,3	19,0	21,9	22,3	18,5	17,3	-	20,7	-	18,2	-	18,9	24,9	21,5	23,0	20,4	21,5	18,6	21,9	20,0	1,5
1,3,4-тМА, транс	22,4	20,5	21,0	20,4	20,2	21,2	-	20,7	-	21,4	-	20,8	20,3	19,7	19,5	20,9	20,6	18,6	22,6	22,1	1,5

*В сырых нефтях месторождений Зимнее, Сальмское и Сорыское (образцы 4–6) адамантаны C_{10} – C_{13} трудно идентифицировать из-за наличия множества проадамантановых углеводородов, имеющих то же время удерживания и характеристические ионы.

**А – адамантан, М – метил, Э – этил, д – ди-, т – три-, I – в исходной сырой нефти, II – в продуктах термического крекинга ПЩП-фракций (выкипающих выше 350 °С).

Таблица П.39

Распределение углеводородов ряда адамантана ($C_{11}-C_{13}$) в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их смол и асфальтенов

Углеводород	Номер образца (см. табл. П.2) и объект исследования														
	1			2			3			4			5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I*	II	III	I*	II	III
Адамантаны C ₁₁															
1-МА**	61,1	69,2	78,0	64,2	79,2	78,5	61,0	76,0	73,9	-	76,6	91,4	-	73,3	77,8
2-МА	38,9	30,8	22,0	35,8	20,8	21,5	39,0	24,0	26,1	-	23,4	8,6	-	26,7	22,2
Адамантаны C ₁₂															
1-ЭА	7,7	10,7	8,3	5,4	9,8	6,4	5,7	6,4	9,2	-	8,4	4,6	-	10,8	13,8
2-ЭА	13,8	4,1	1,7	10,9	1,6	2,1	12,6	1,6	3,1	-	0,8	-	-	2,3	4,6
1,3-дМА	25,0	23,9	35,6	25,5	35,4	35,8	24,4	35,1	34,6	-	36,7	60,6	-	32,0	31,1
1,4-дМА, цис	20,4	19,9	19,4	19,6	17,7	20,3	21,1	21,7	19,6	-	20,3	12,8	-	19,6	15,8
1,4-дМА, транс	16,2	19,5	19,4	19,0	17,7	16,0	16,3	19,2	16,9	-	16,9	12,8	-	16,3	14,3
1,2-дМА	16,9	21,9	15,6	19,6	17,7	19,3	19,9	16,0	16,5	-	16,9	9,2	-	19,0	20,4
Адамантаны C ₁₃															
1-Э-3-МА	14,0	22,4	20,9	13,3	24,4	13,4	11,0	11,9	22,1	-	21,5	16,2	-	24,3	28,2
1,3,5-тМА	18,2	14,9	16,5	15,2	17,8	20,7	13,9	16,9	17,6	-	18,7	29,7	-	14,7	14,1
1,3,6-тМА	25,2	18,4	24,2	28,6	17,8	23,2	36,4	28,8	22,1	-	20,7	20,3	-	18,4	15,4
1,3,4-тМА, цис	20,3	21,9	17,6	21,9	20,0	21,3	18,5	21,2	17,6	-	19,1	16,9	-	20,6	17,9
1,3,4-тМА, транс	22,4	22,4	20,9	21,0	20,0	21,3	20,2	21,2	20,6	-	19,9	16,9	-	22,1	24,4

Продолжение табл. II.39

Углеводород	Номер образца (см. табл. II.2) и объект исследования														В равнове- сии при 300 К
	6			7			8			9			10		
	I*	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	
Адамантаны C ₁₁															
1-МА*	-	72,4	92,5	62,9	74,7	83,8	63,6	71,0	79,2	69,9	75,9	78,7	72,7	77,6	98,0
2-МА	-	27,6	7,5	37,1	25,3	16,2	36,4	29,0	20,8	30,1	24,1	21,3	27,3	22,4	2,0
Адамантаны C ₁₂															
1-ЭА	-	8,9	4,8	7,4	9,1	9,2	8,0	8,1	9,5	7,5	8,5	8,8	6,8	8,0	0,1
2-ЭА	-	1,4	-	13,6	5,3	2,4	9,0	1,8	2,9	5,4	2,8	2,8	7,7	2,3	-
1,3-дМА	-	31,0	57,1	25,9	29,8	38,2	24,2	30,6	33,7	32,0	37,7	34,2	32,4	34,5	92,5
1,4-дМА, цис	-	21,0	16,7	17,2	18,2	18,9	18,2	21,6	17,9	19,0	17,9	17,7	17,1	18,4	3,0
1,4-дМА, транс	-	17,7	11,9	17,2	18,2	15,3	19,4	18,0	16,8	17,7	17,9	17,1	17,1	18,4	3,0
1,2-дМА	-	19,9	9,5	18,8	19,3	16,1	21,3	19,8	19,0	18,4	15,1	19,3	18,9	18,4	1,4
Адамантаны C ₁₃															
1-Э-3-МА	-	21,3	17,5	16,9	22,9	28,0	19,5	21,1	27,3	15,9	20,0	21,3	16,1	21,0	1,5
1,3,5-тМА	-	17,0	26,3	16,9	15,3	18,7	17,5	15,8	17,3	21,5	20,0	19,4	18,7	15,2	92,5
1,3,6-тМА	-	19,1	24,6	20,9	21,2	19,6	20,6	21,1	19,1	20,4	20,0	20,6	20,6	18,1	3,0
1,3,4-тМА, цис	-	21,3	15,8	24,9	20,3	16,8	23,0	21,1	18,2	21,5	20,0	19,4	21,9	22,9	1,5
1,3,4-тМА, транс	-	21,3	15,8	20,3	20,3	16,8	19,5	21,1	18,2	20,6	20,0	19,4	22,6	22,9	1,5

*В сырых нефтях месторождений Зимнее, Салымское и Сорыское (образцы 4-6) адамантаны C₁₀-C₁₃ трудно идентифицировать из-за наличия множества протоадамантановых углеводородов, имеющих то же время удерживания и характеристические ионы.

**А - адамантан, М - метил, Э - этил, д - ди-, т - три-, I - в исходной сырой нефти, II - в продуктах термического крекинга смол, III - в продуктах термического крекинга асфальтенов.

* В сырых нефтях месторождений Зимнее, Салымское и Сорыское (образцы 4-6) адамантаны C₁₀-C₁₃ трудно идентифицировать из-за наличия множества протоадамантановых углеводородов, имеющих то же время удерживания и характеристические ионы.

** А - адамантан, М - метил, Э - этил, д - ди-, т - три-; I - в исходной сырой нефти, II - в продуктах термического крекинга смол, III - в продуктах термического крекинга асфальтенов.

Таблица П.40

Относительное содержание (%) наиболее устойчивых изомеров адамантанов C_{11} – C_{13} и диамантанов C_{14} – C_{16} в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С), смол и асфальтенов

Номер образца (см. табл. П.2)	Объект исследования*	1-МА ΣМА	1,3-дМА ΣдМА	1,3,5-тМА ΣтМА	4-МД** ΣМД	4,9-дМА ΣдМД
1	1	61	25	18	–	–
	2	77	37	18	29	9
	3	69	24	15	27	9
	4	78	36	16	28	10
2	1	64	26	15	–	–
	2	74	30	14	27	10
	3	79	35	18	29	11
	4	78	36	21	28	10
3	1	61	24	14	–	–
	2	78	37	17	32	9
	3	76	35	17	31	10
	4	74	35	18	28	13
4	1	–	–	–	–	–
	2	74	33	17	29	10
	3	77	37	19	29	11
	4	91	61	30	35	11
5	1	–	–	–	–	–
	2	74	32	16	25	9
	3	73	32	15	26	8
	4	78	31	14	23	10
6	1	–	–	–	–	–
	2	76	34	17	26	8
	3	72	31	17	28	8
	4	92	57	26	35	11
7	1	63	26	17	–	–
	2	70	25	14	27	9
	3	75	30	15	33	15
	4	84	38	19	30	10
8	1	64	24	18	–	–
	2	76	31	14	30	10
	3	71	31	16	30	11
	4	79	34	17	30	9
9	1	70	32	22	56	20
	2	78	39	20	34	13
	3	76	38	20	30	9
	4	79	34	19	28	10
10	1	73	32	19	–	–
	2	74	34	19	32	11
	3	78	34	15	33	11

*1 – исходная нефть, 2 – продукты крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С), 3 – продукты крекинга смол, 4 – продукты крекинга асфальтенов.

**Диамантаны C_{14} – C_{16} в исходных сырых нефтях (за исключением нефти месторождения Паханчское) трудно идентифицировать из-за наличия множества протодиамантановых углеводородов, имеющих то же время удерживания и характеристические ионы.

а

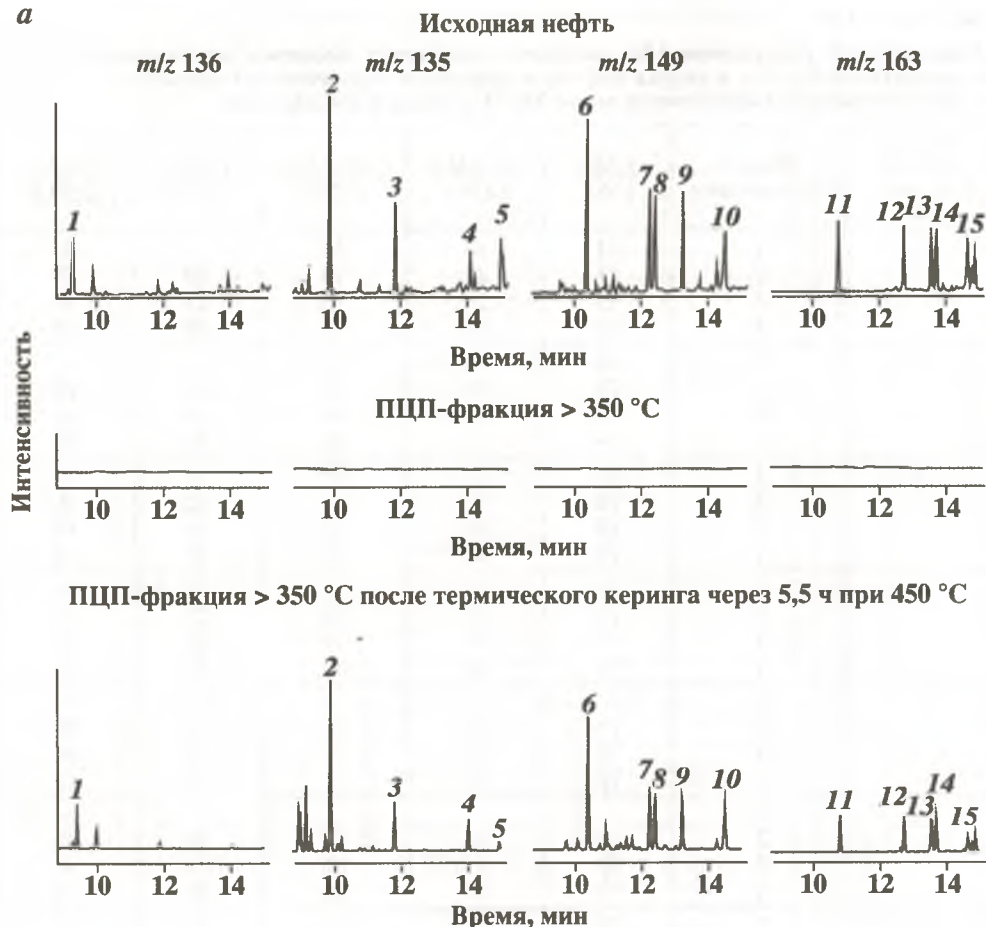


Рис. П.43. Масс-хроматограммы адамантанов C_{10} – C_{13} нефтей и ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) до и после термического крекинга на примере нефтей месторождений Паханчское и Анастасиевское-Троицкое.

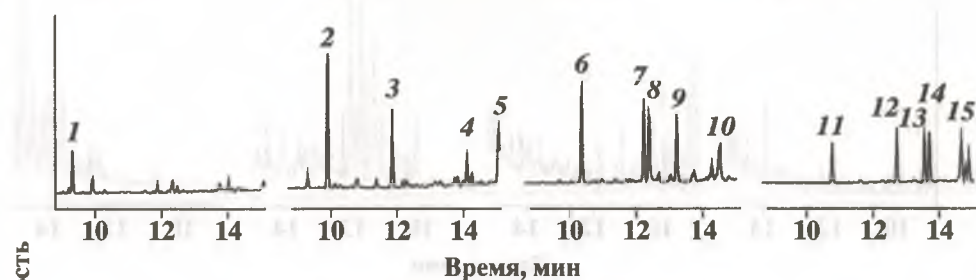
а – исходная нефть месторождения Паханчское, скв. 1, глубина 4266–4334 м, возраст S_2 , тип A^1 и ее ПЦП-фракции; б – исходная нефть месторождения Анастасиевское-Троицкое, скв. 1616, глубина 1500–1516 м, возраст N_1 , IV горизонт, тип B^2 и ее ПЦП-фракции.

Цифрами обозначены: 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан

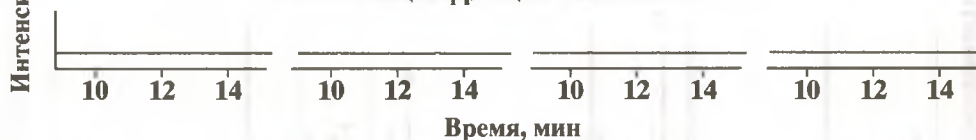
(выкипающих выше 350 °С), а также смол и асфальтенов нефтей различного генотипа, интересно отметить, что существует явная связь между высокомолекулярной углеводородной частью, содержащие адамантановые фрагменты, и адамантанами C_{10} – C_{13} в нефтях.

Во всех изученных сырых нефтях относительные концентрации более устойчивых изомеров алкиладамантанов C_{11} – C_{13} значительно ниже

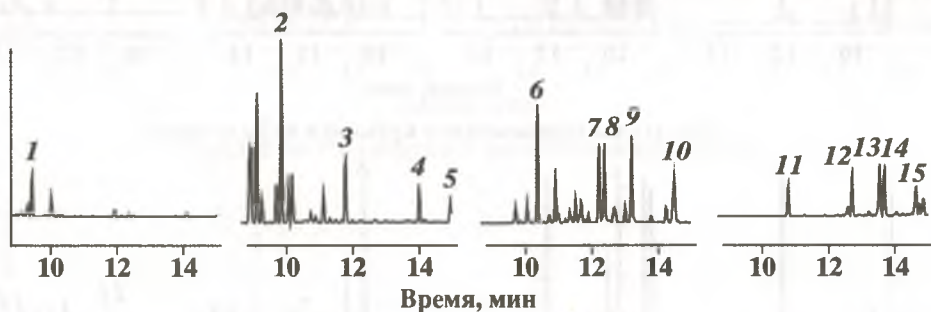
Исходная нефть



ПЦП-фракция > 350 °С



ПЦП-фракция > 350 °С после термического керинга через 5,5 ч при 450 °С



равновесных и падают с увеличением молекулярной массы [Гордадзе Г.Н. и Арефьев О.А., 1997] (относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров алкиладамантанов C_{11} – C_{13} в равновесии близки (92,5–98 %) [Петров Ал.А., 1971; Багрий Е.И. и др., 1969; 1970; Багрий Е.И., 1983]). Так, процентное отношение 1-МА/ΣМА в нефтях варьирует в диапазоне 61÷73 %, 1,3-дМА/ΣдМА – 24÷32 %, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 14÷22 % (табл. II.38–II.40, рис. II.45, II.46). Аналогичное распределение термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов C_{11} – C_{13} наблюдается и в продуктах термического крекинга насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °С) нефтяных фракций, но при этом, за исключением 1,3,5-триметиладамантана, их относительная концентрация несколько выше, чем в исходных нефтях. Так, процентное отношение 1-МА/ΣМА составляет 70÷78 %, 1,3-дМА/ΣдМА – 25÷37%, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 14÷20 %. Близкая картина наблюдается и в случае продуктов крекинга полярных компонентов нефти. Так, величина отношения 1-МА/ΣМА варьирует в диапазоне 69÷79 % для смол и 74÷92 % для асфальтенов, 1,3-дМА/ΣдМА –

a

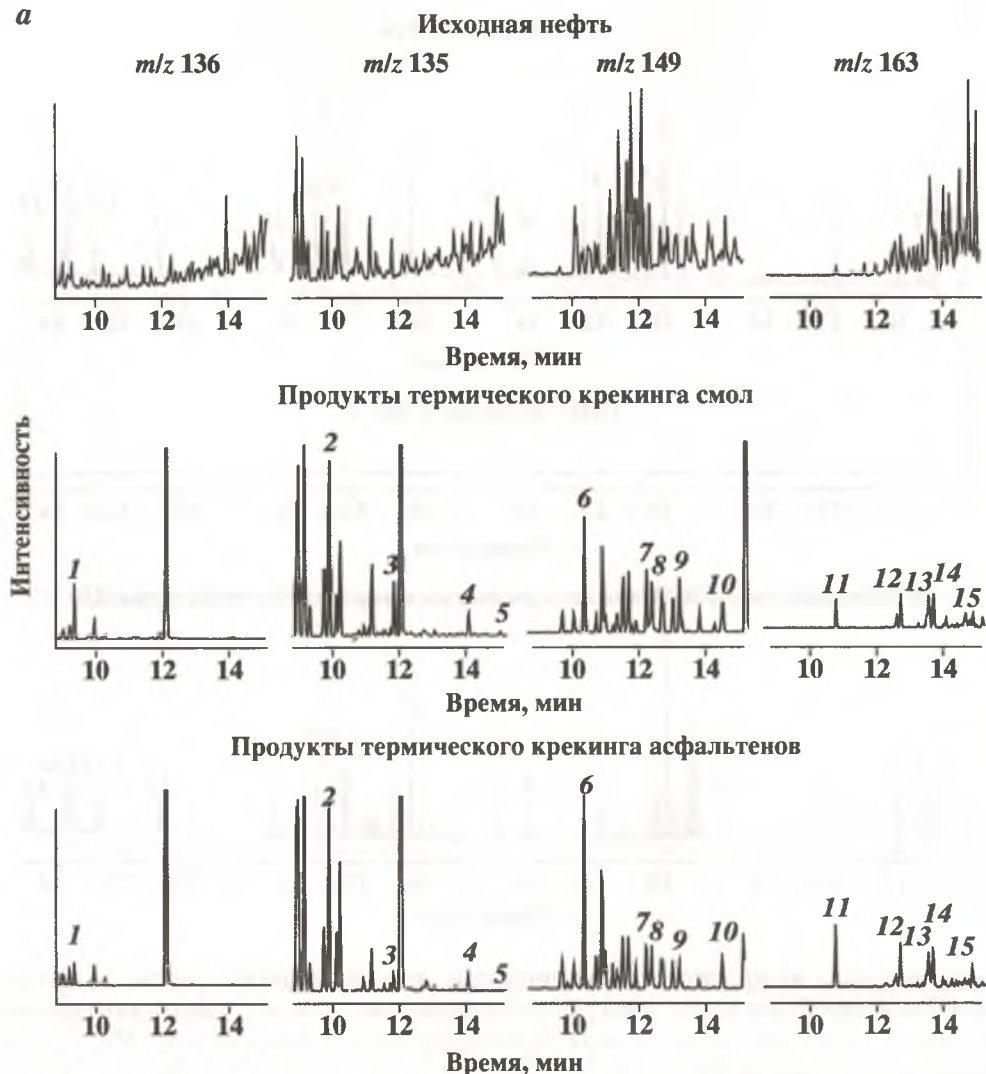
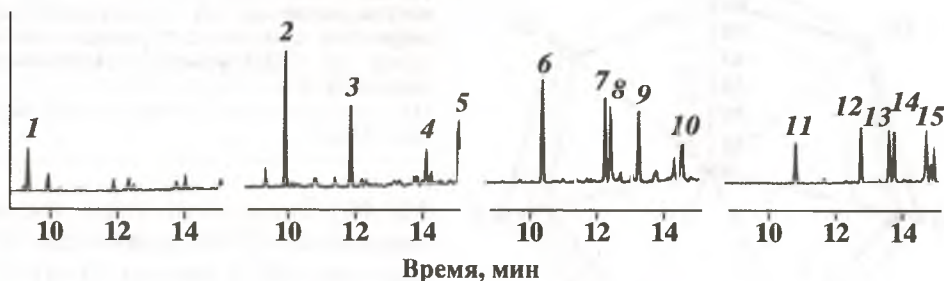


Рис. П.44. Типичные масс-хроматограммы адамантанов C_{10} – C_{13} исходных сырых нефтей и продуктов термического крекинга их смол и асфальтенов на примере нефтей месторождений Анастасиевско-Троицкое и Зимнее.

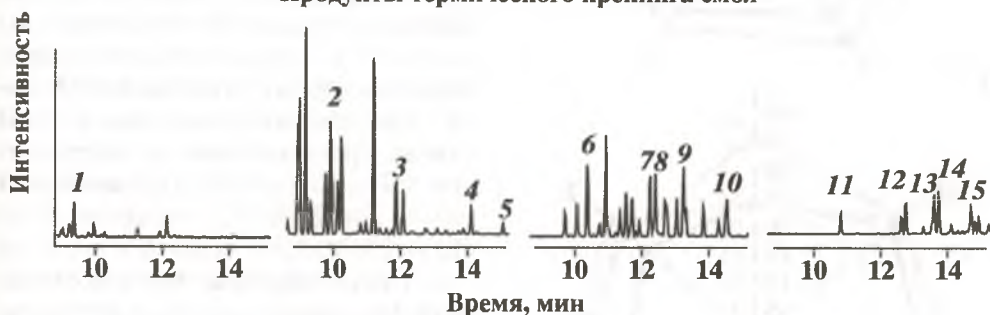
a – исходная нефть месторождения Зимнее, скв. 4, глубина 2344–2360 м, возраст К, тип А¹ и продукты технического крекинга; *б* – исходная нефть месторождения Анастасиевско-Троицкое, скв. 1616, глубина 1500–1516 м, возраст N₁, IV горизонт, тип Б² и продукты термического крекинга.

Цифрами обозначены: 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладмантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладмантаны; 9 – 1,2-диметиладмантан; 10 – 1-этил-3-метиладмантан; 11 – 1,3,5-триметиладмантан; 12 – 1,3,6-триметиладмантан; 13 и 14 – *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладмантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладмантан

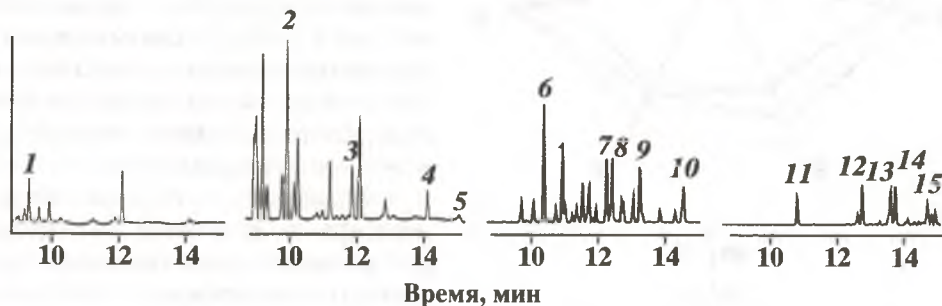
соответственно 24÷38 % и 31÷61 %, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 15÷20 % и 16÷30 %. Видно, что в результате термического крекинга асфальтенов



Продукты термического крекинга смол



Продукты термического крекинга асфальтенов



образуется большее количество термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов по сравнению с продуктами термического крекинга смол.

Интересно отметить, что и в распределении циклических биомаркеров (стеранов и терпанов), образовавшихся при мягком термоллизе смол и асфальтенов, наблюдалась аналогичная картина [Гордадзе Г.Н. и Русина Г.В., 2003].

Во-вторых, отметим, что наблюдается близость группового состава адамантанов C_{10} – C_{13} исходных сырых нефтей и продуктов крекинга как полярных, так и высокомолекулярных ПЦП их компонентов (табл. II.41, рис. II.47). Так, содержание адамантана (C_{10}) составляет 3÷6 % в нефтях против 3÷8 % в продуктах крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше

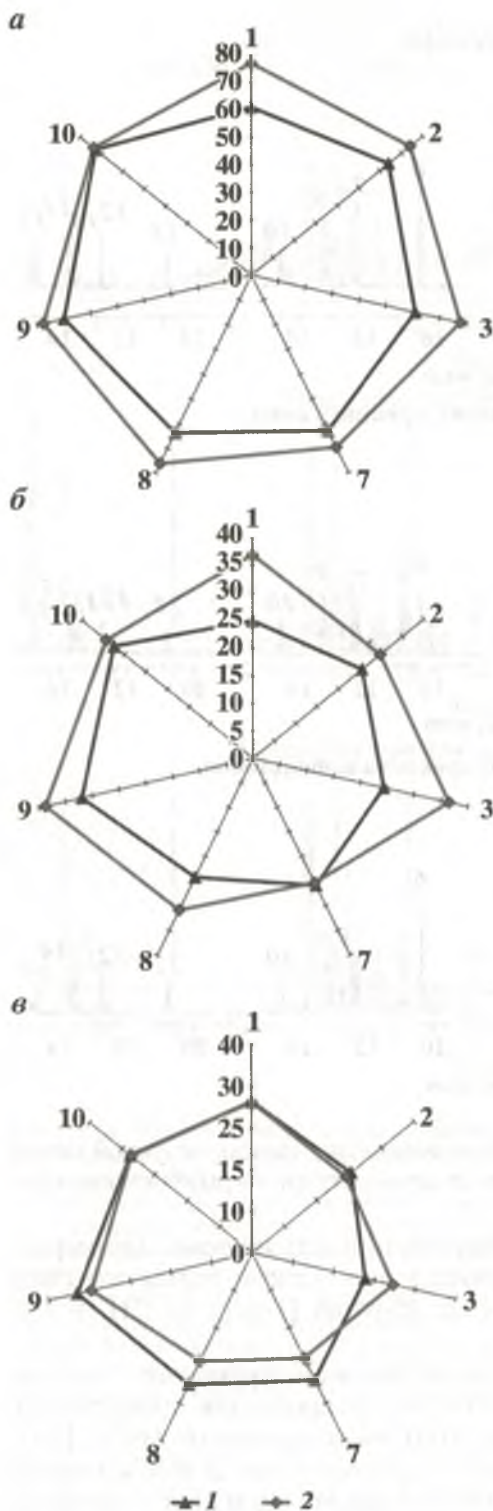


Рис. П.45. Относительное содержание (%) термодинамически наиболее устойчивых изомеров 1-метиладамантана (а), 1,3-диметиладамантана (б) и 1,3,5-триметиладамантана (в) в исходных сырых нефтях и продуктах термического крекинга их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С). На осях отложены номера образцов (см. табл. П.2)

350 °С), адамантанов C_{11} соответственно 18÷27 % против 23÷33 %, C_{12} – 44÷48 % против 41÷47 %, и C_{13} – 22÷32 % против 19÷28 %. Близкий групповой состав наблюдается и в случае продуктов крекинга полярных компонентов нефти: содержание адамантана в продуктах крекинга смол и асфальтенов составляет 3÷8 %, адамантанов C_{11} – 24÷38 %, C_{12} – 40÷46 % и C_{13} – 16÷30 %.

Таким образом, на основании вышесказанного можно заключить, что существует генетическая связь низкомолекулярных адамантанов состава C_{10} – C_{13} в сырых нефтях и высокомолекулярных насыщенных соединений, смол и асфальтенов, содержащих в своем составе адамантановые фрагменты.

В-третьих, отметим следующий факт. В случае тех нефтей, где на масс-хроматограммах среди адамантанов присутствуют посторонние пики (скорее всего, протоадамантановые) с теми же характеристическими ионами (m/z 135, 136, 149, 163), в продуктах крекинга их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) на масс-хроматограммах адамантанов также наблюдаются посторонние пики. И наоборот, если на масс-хроматограммах адамантанов сырой нефти посторонних пиков не наблюдается, нет их и в продуктах крекинга ПЦП-фракций (выки-

Рис. П.46. Относительное содержание (%) термодинамически наиболее устойчивых изомеров 1-метиладамантана (а), 1,3-диметиладамантана (б) и 1,3,5-триметиладамантана (в) в исходных сырых нефтях и продуктах термического крекинга их смол и асфальтенов.

На осях отложены номера образцов (см. табл. П.2)

пающих выше 350 °С). В случае же продуктов крекинга смол и асфальтенов на масс-хроматограммах адамантанов посторонние пики присутствуют в случае нефти любого генотипа.

Образование диамантанов C_{14} – C_{16} . В результате термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °С) насыщенных фракций нефтей разного генотипа образуются все теоретически возможные изомеры диамантанов C_{14} – C_{16} [Гируц М.В. и др., 2005б]. То есть можно предположить, что в составе высокомолекулярных ПЦП-фракций нефтей уже находятся готовые диамантановые фрагменты. На рис. П.48 представлены типичные масс-хроматограммы углеводородов ряда диамантана в исходных нефтях и в продуктах термического крекинга их насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °С) фракций.

Аналогично все теоретически возможные изомеры диамантанов C_{14} – C_{16} образуются в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей (смол и асфальтенов) [Гируц М.В. и Гордадзе Г.Н., 2007]. То есть, очевидно, что и в составе смол и асфальтенов также находятся уже готовые адамантановые фрагменты. На рис. П.49 представлены типичные масс-хроматограммы углеводоро-

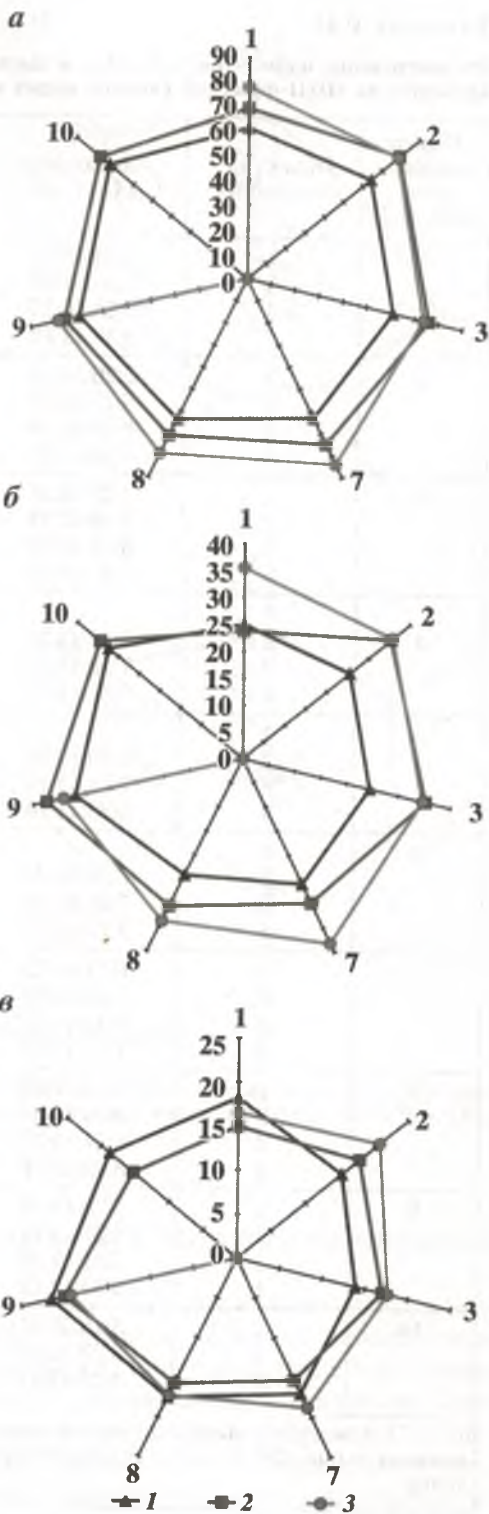


Таблица П.41

Распределение адамантанов C_{10} – C_{13} в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С), смол и асфальтенов

Номер образца (см. табл. П.2)	Объект исследования*	Адамантаны $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13}$	$\frac{C_{11}}{C_{10}}$	$\frac{C_{12}}{C_{11}}$	$\frac{C_{13}}{C_{12}}$	$\frac{C_{11}}{C_{13}}$	$\frac{C_{12}}{C_{13}}$
1	1	5:25:45:25	5,0	1,8	0,6	1,0	1,8
	2	7:33:41:19	4,7	1,2	0,5	1,7	2,1
	3	5:24:46:25	4,9	1,9	0,6	1,0	1,8
	4	6:30:43:22	5,3	1,4	0,5	1,4	2,0
2	1	5:26:44:25	5,2	1,7	0,6	1,0	1,8
	2	5:27:43:25	5,4	1,6	0,6	1,1	1,7
	3	8:30:43:19	3,6	1,4	0,4	1,6	2,3
	4	7:34:41:18	5,3	1,2	0,4	1,9	2,3
3	1	4:22:43:31	5,5	2,0	0,7	0,7	1,4
	2	6:30:42:22	5,0	1,4	0,5	1,4	1,9
	3	5:25:40:30	5,3	1,6	0,8	0,8	1,3
	4	6:30:42:22	5,1	1,4	0,5	1,4	1,9
4	1	—	—	—	—	—	—
	2	8:30:43:19	3,8	1,4	0,5	1,6	2,3
	3	7:30:41:22	4,0	1,4	0,5	1,4	1,9
	4	3:27:42:28	8,8	1,6	0,7	0,9	1,5
5	1	—	—	—	—	—	—
	2	6:30:42:22	5,0	1,4	0,5	1,4	2,0
	3	7:31:43:19	4,5	1,4	0,4	1,7	2,3
	4	5:38:41:16	6,9	1,1	0,4	2,3	2,5
6	1	—	—	—	—	—	—
	2	6:31:43:20	5,2	1,4	0,5	1,6	2,2
	3	7:28:43:22	4,1	1,6	0,5	1,2	1,9
	4	3:27:42:29	8,8	1,6	0,7	0,9	1,5
7	1	6:27:45:22	4,5	1,7	0,5	1,2	2,1
	2	5:29:44:22	5,8	1,5	0,5	1,3	2,0
	3	8:32:42:17	3,8	1,3	0,4	1,8	2,4
	4	7:32:43:18	4,6	1,3	0,4	1,7	2,3
8	1	3:21:47:29	7,0	2,2	0,6	0,7	1,6
	2	3:26:45:26	8,7	1,8	0,6	1,0	1,8
	3	6:27:44:23	4,3	1,6	0,5	1,2	1,9
	4	8:33:42:17	4,2	1,3	0,4	1,9	2,5
9	1	5:25:44:26	5,0	1,8	0,6	1,0	1,7
	2	6:27:43:24	4,5	1,6	0,6	1,1	1,8
	3	7:31:42:20	4,4	1,3	0,5	1,6	2,1
	4	5:35:42:18	7,6	1,2	0,4	2,0	2,3
10	1	3:18:47:32	6,0	2,6	0,7	0,6	1,4
	2	5:23:44:28	4,6	1,9	0,6	0,8	1,6
	3	4:25:45:27	7,0	1,8	0,6	0,9	1,7

*1 – исходная нефть, 2 – продукты термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С), 3 – продукты крекинга смол, 4 – продукты крекинга асфальтенов.

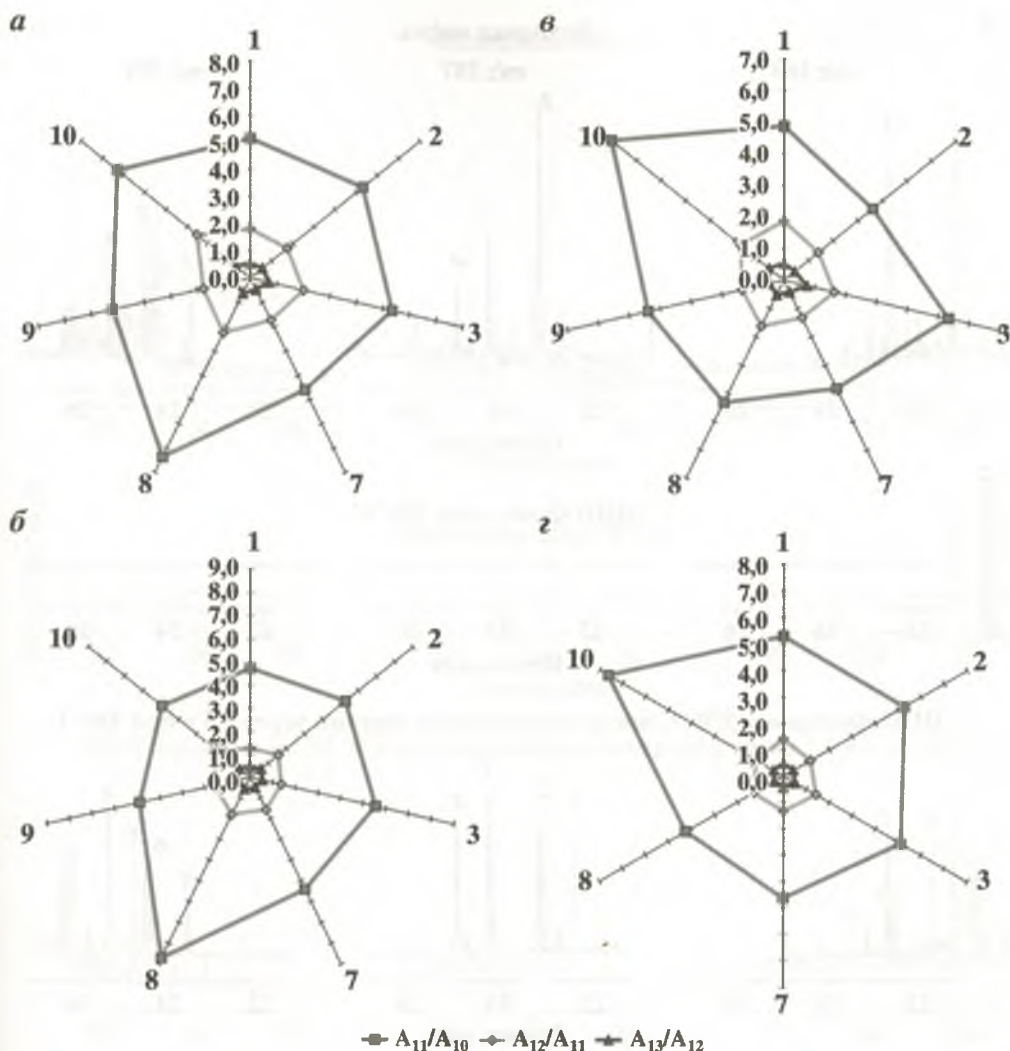


Рис. II.47. Распределение адамантанов C_{10} – C_{13} в исходных сырых нефтях (а) и продуктах термического крекинга их ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$) (б), смол (в) и асфальтенов (г).

На осях отложены номера образцов (см. табл. II.2)

дов ряда диамантана в исходных нефтях и в продуктах термического крекинга их смол и асфальтенов.

Анализ распределения диамантанов C_{14} – C_{16} показывает, что, в отличие от сырых нефтей, где практически во всех образцах наблюдается множество посторонних пиков (скорее всего, протодиамантанов) с теми же характеристическими ионами, что и у диамантанов, в продуктах термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций и полярных компонентов нефтей – смол и асфальтенов – образуются относительно чистые углеводороды ряда диамантана (на масс-хромато-

a

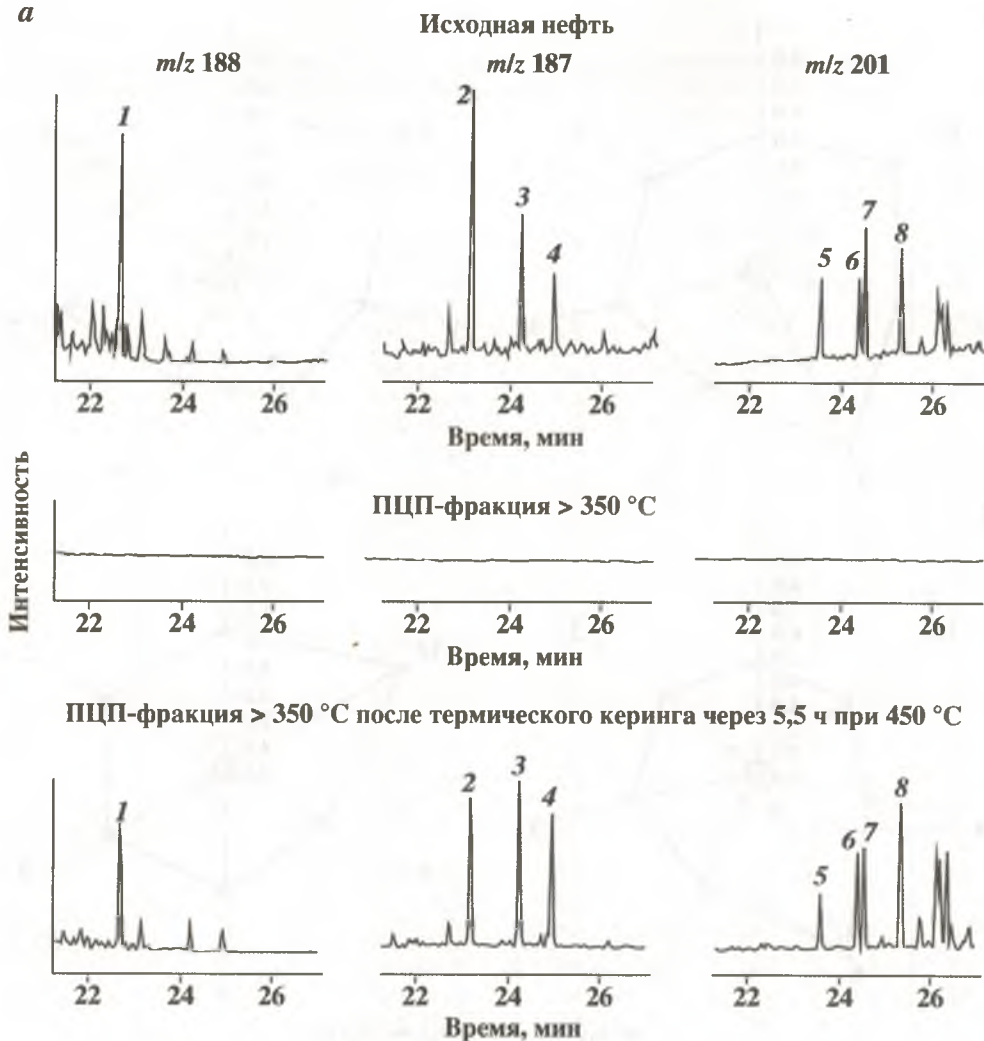


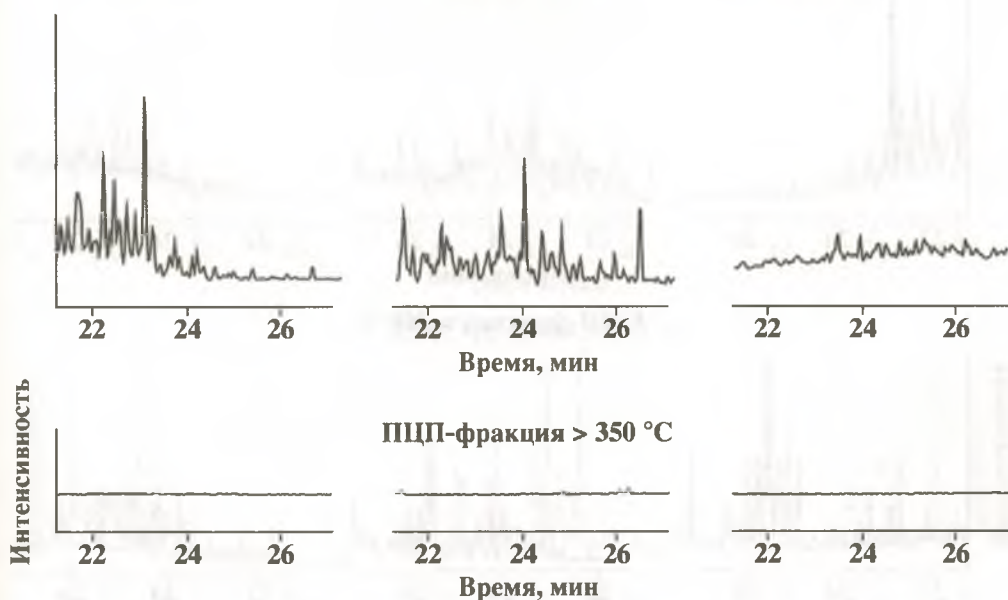
Рис. 11.48. Масс-хроматограммы диамантов C_{14} – C_{16} нефтей и ПЦП-фракций (выкипающих выше 350°C) до и после термического крекинга на примере нефтей месторождений Паханчешское и Анастасиевско-Троицкое.

a – исходная нефть месторождения Паханчешское, скв. 1, глубина 4268–4334 м, возраст S_2 , тип А¹; *б* – исходная нефть месторождения Анастасиевско-Троицкое, скв. 1616, глубина 1500–1516 м, возраст N_1 , IV горизонт, тип Б².

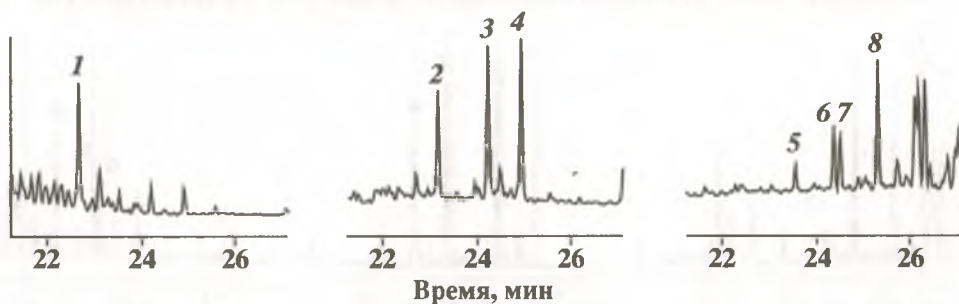
Цифрами обозначены: 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан

граммах присутствует лишь небольшое количество посторонних пиков, имеющих те же характеристические ионы, что и у диамантанов). Причем в случае продуктов крекинга асфальтенов посторонних пиков на масс-хроматограммах с m/z 188, 187, 201 значительно меньше по сравнению с продуктами крекинга бензольных смол.

Исходная нефть



ПЦП-фракция > 350 °C после термического крекинга через 5,5 ч при 450 °C



Еще меньше посторонних пиков на масс-хроматограммах диамантанов наблюдается в продуктах термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350 °C) насыщенных фракций.

Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров диамантанов в продуктах крекинга и смол и асфальтенов достаточно близко к содержанию их в продуктах термического крекинга высокомолекулярных ПЦП-фракций и так же, как и в случае адамантанов, уменьшается с увеличением молекулярной массы диамантанов (табл. II.40, II.42, II.43). Содержание наиболее устойчивого изомера среди метилдиамантанов – 4-метилдиамантана – во всех случаях находится в пределах 23÷35 %, тогда как относительное содержание 4,9-диметилдиамантана меньше – 8÷13 %, что значительно ниже равновесного.

a

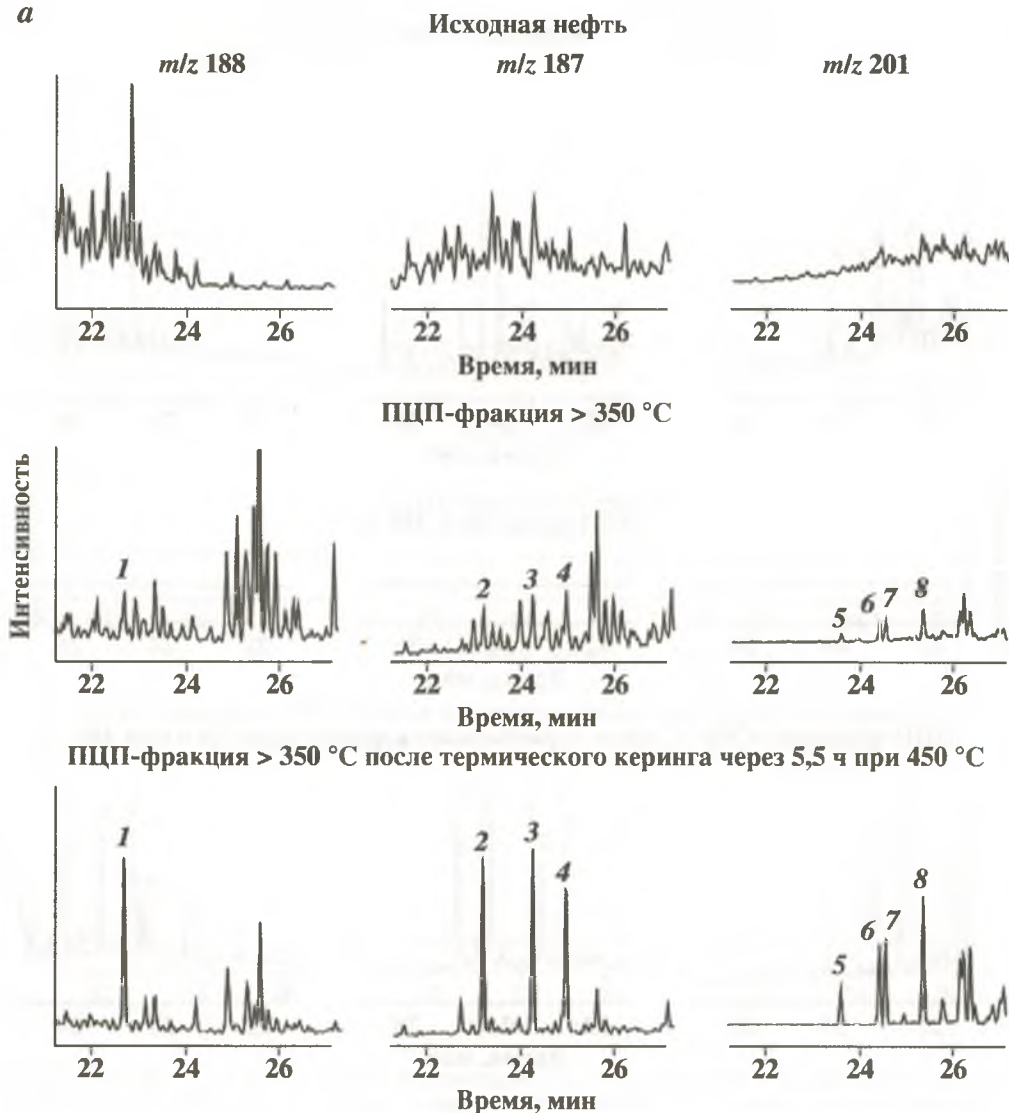
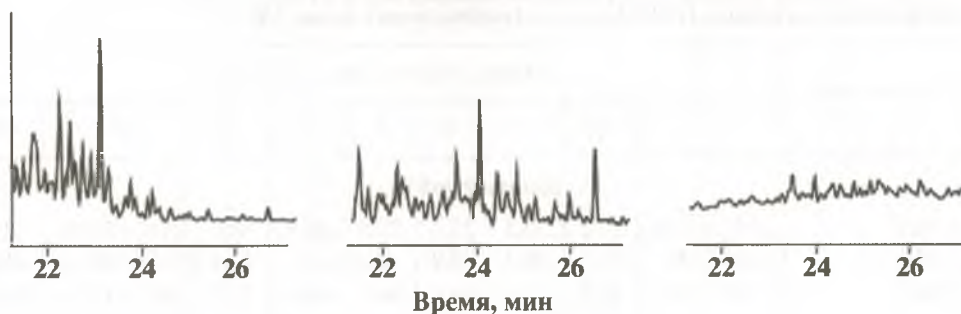


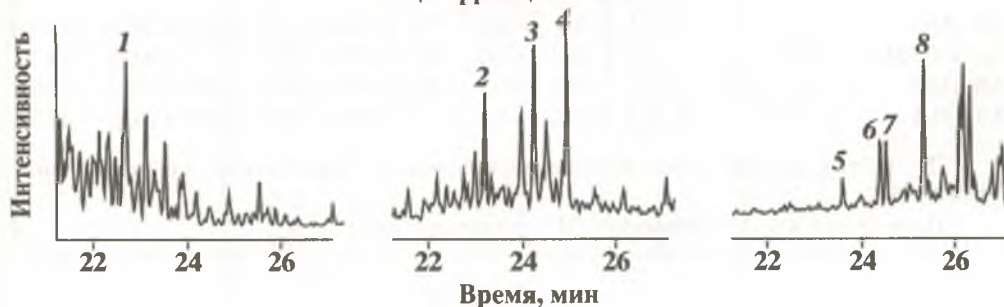
Рис. П.49. Типичные масс-хроматограммы диамантанов состава C_{14} – C_{16} исходных сырых нефтей и продуктов термического крекинга их смол и асфальтенов на примере нефтей месторождений Анастасиевско-Троицкое и Зимнее.

a – исходная нефть месторождения Зимнее, скв. 14, глубина 2344–2360 м, возраст K_1 , тип A^1 ; *б* – исходная нефть месторождения Анастасиевско-Троицкое, скв. 1616, глубина 1500–1516 м, возраст N_1 , IV горизонт, тип B^2 .

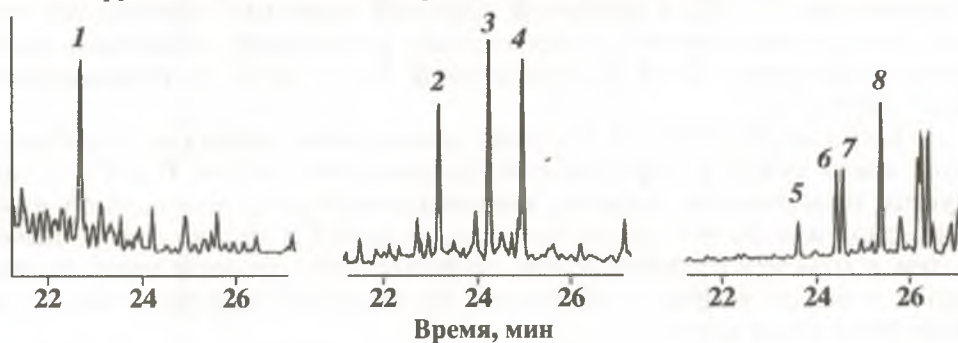
Цифрами обозначены: 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан



ПЦП-фракция > 350 °С



ПЦП-фракция > 350 °С после термического крекинга через 5,5 ч при 450 °С



В равновесии содержание 4-метилдиамнтана составляет 87,0 %, а содержание 4,9-диамнтана – 61,5 % [Берман С.С. и Петров Ал.А., 1979].

Групповое распределение диамнтанов C_{14} – C_{16} аналогично групповому распределению адамнтанов C_{10} – C_{13} и довольно близко для продуктов термического крекинга ПЦП-фракций всех изученных нефтей, независимо от их генотипа (табл. II.44, рис. II.50). Иными словами, с увеличением молекулярной массы алкилдиамнтанов, их относительная концентрация падает. Так, относительное содержание диамнтана составляет 8÷16 %, диамнтанов C_{15} – 45÷54 % и диамнтанов состава

Таблица П.42

Распределение углеводородов ряда диамантана (C_{15} – C_{16}) в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С)

Углеводород	Номер образца (см. табл. П.2)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10
Диамантаны C_{15}										
4-МД*	28,9	27,4	32,2	29,2	25,4	25,8	26,9	30,0	33,7 (55,8)	32,3
1-МД	37,6	39,5	44,3	46,2	38,9	43,3	33,1	37,4	37,6 (28,4)	41,6
3-МД	33,6	33,1	23,5	24,6	35,8	30,9	40,0	32,7	28,7 (15,8)	26,0
Диамантаны C_{16}										
4,9-дМД	9,4	9,5	9,2	9,5	8,6	7,9	8,6	10,3	13,2 (20,3)	11,4
1,4+2,4-дМД	23,5	23,4	26,5	26,2	22,5	28,7	21,2	23,7	24,5 (20,3)	24,5
4,8-дМД	22,4	22,3	22,1	23,8	23,9	22,0	20,1	22,2	25,4 (32,9)	20,8
3,4-дМД	44,7	44,8	42,3	40,5	45,0	41,5	50,0	43,8	37,0 (26,6)	43,3

*В скобках указано распределение диамантанов в сырой нефти месторождения Паханчское.

Примечание. Д – диамантан, М – метил, д – ди-.

C_{16} – 30÷46 %. Та же закономерность наблюдается и в распределении диамантанов C_{15} – C_{16} в продуктах крекинга полярных компонентов нефтей (смола и асфальтенов): относительное содержание диамантана варьирует в диапазоне 12÷19 %, диамантанов C_{15} – 46÷53 % и диамантанов C_{16} – 30÷42 %.

Таким образом, как и в случае адамантанов, очевидно, что существует связь между распределением диамантанов состава C_{14} – C_{16} в продуктах термического крекинга высокомолекулярной насыщенной фракции, смола и асфальтенов, выделенных из одной и той же нефти. Вместе с тем в отличие от адамантанов, относительное распределение диамантанов в сырых нефтях и продуктах термического крекинга смола и асфальтенов различается.

Из табл. П.45 и рис. П.51 видно, что относительное содержание адамантанов C_{10} – C_{12} в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) значительно выше, чем содержание соответствующих диамантанов C_{14} – C_{16} . С увеличением молекулярной массы соответствующих алкиладамантанов и алкилдиамантанов отношения увеличиваются: они составляют 1,4÷7,9 для отношения А/Д (т.е. C_{10}/C_{14}), 3,3÷9,1 для A_{11}/D_{15} (C_{11}/C_{15}) и 7,7÷21,0 – для отношения адамантанов состава C_{12} к диамантанам состава C_{16} . В распределении продуктов термического крекинга полярных компонентов нефти наблюдается аналогичная тенденция, причем эти отношения увеличиваются в ряду асфальтены – смолы – ПЦП-фракция. Данный факт, видимо, связан с тем, что диамантаны, как более высокомолеку-

Таблица П.43

Распределение углеводородов ряда диаманта (C₁₃-C₁₆) в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их смол и асфальтенов

Углеводород	Номер образца (см. табл. П.2) и объект исследования																В равновесии при 300 К			
	1		2		3		4		5		6		7		8			9		10
	Г*	П	Г	П	Г	П	Г	П	Г	П	Г	П	Г	П	Г	П		Г	П	И
Диамантаны C ₁₅																				
4-МД	26,5	27,8	29,4	27,6	30,8	27,9	29,0	35,3	25,9	22,9	28,3	35,1	32,9	29,5	30,5	27,6	55,8	32,6	87,0	
1-МД	37,9	40,4	40,0	49,7	43,6	50,8	36,2	37,4	35,5	45,8	37,2	32,4	47,9	43,2	34,8	43,9	50,7	28,4	10,0	
3-МД	35,6	31,8	30,6	22,7	25,6	21,3	34,8	27,4	38,6	31,4	34,4	32,6	19,2	27,3	10,8	25,8	33,2	21,7	3,0	
Диамантаны C ₁₆																				
4,9-дМД	8,8	9,8	11,3	9,9	9,8	13,1	11,1	10,9	8,3	9,7	8,5	10,6	15,1	9,9	21,2	9,0	9,5	10,4	61,5	
1,4+2,4-дМД	22,0	23,9	22,6	27,0	27,0	26,3	22,2	23,9	22,5	19,4	23,2	23,7	20,8	28,2	21,5	24,8	21,9	14,5	32,0	
4,8-дМД	22,0	23,9	22,6	19,7	19,7	20,4	26,7	26,0	19,9	16,1	22,5	24,7	22,6	26,1	21,5	24,8	24,8	22,6	40,0	
3,4-дМД	47,3	42,4	43,4	43,4	43,4	40,1	40,0	39,2	49,3	54,8	45,8	41,0	41,5	35,9	46,5	41,4	43,8	52,5	2,5	

* I – в продуктах термического крекинга смол, II – в продуктах термического крекинга асфальтенов, III – в сырой нефти (Панчанское месторождение).

Примечание. Д – диамантан, М – метил, д – ди-

*Г - в продуктах термического крекинга смол, П - в продуктах термического крекинга асфальтенов, Ш - в сырой нефти (Панханское месторождение).

Примечание. Д - диамантан, М - метил, д - ди-

Таблица П.44

Распределение диамантанов C_{14} – C_{16} в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), смол и асфальтенов

Номер образца (см. табл. П.2)	Объект исследования*	Диамантаны $D_{14}:D_{15}:D_{16}$	$\frac{D_{15}}{D_{14}}$	$\frac{D_{16}}{D_{15}}$	$\frac{D_{16}}{D_{14}}$
1	1	16:54:30	3,3	0,6	1,9
	2	15:51:35	3,5	0,7	2,4
	3	16:51:33	3,1	0,6	2,0
2	1	10:49:41	4,9	0,8	4,1
	2	18:51:32	2,8	0,6	1,8
	3	18:49:33	2,7	0,7	1,8
3	1	14:51:35	3,6	0,7	2,5
	2	14:48:38	3,5	0,8	2,8
	3	13:51:36	3,9	0,7	2,7
4	1	15:52:33	3,4	0,6	2,2
	2	16:51:33	3,1	0,7	2,0
	3	17:50:33	3,0	0,7	1,9
5	1	16:53:31	3,2	0,6	1,9
	2	18:53:29	2,9	0,5	1,6
	3	18:51:32	2,9	0,6	1,8
6	1	15:54:31	3,6	0,6	2,1
	2	16:53:31	3,3	0,6	1,9
	3	19:51:30	2,7	0,6	1,6
7	1	14:53:33	3,8	0,6	2,4
	2	15:49:36	3,2	0,7	2,3
	3	19:53:28	2,8	0,5	1,5
8	1	13:50:37	3,8	0,8	2,9
	2	15:48:36	3,1	0,8	2,4
	3	19:52:29	2,8	0,5	1,5
9	1	19:44:37	2,3	0,8	1,9
	2	18:51:31	3,8	0,9	3,4
	3	18:50:32	2,8	0,6	1,8
10	1	13:46:41	3,4	0,9	3,1
	2	12:46:42	3,7	0,9	3,4
	3**	—	—	—	—

*1 – продукты термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2 – продукты крекинга смол, 3 – продукты крекинга асфальтенов.

Примечание. Нефть месторождения Ярактинское характеризуется ничтожно малым содержанием асфальтенов, что делает невозможным их количественное выделение.

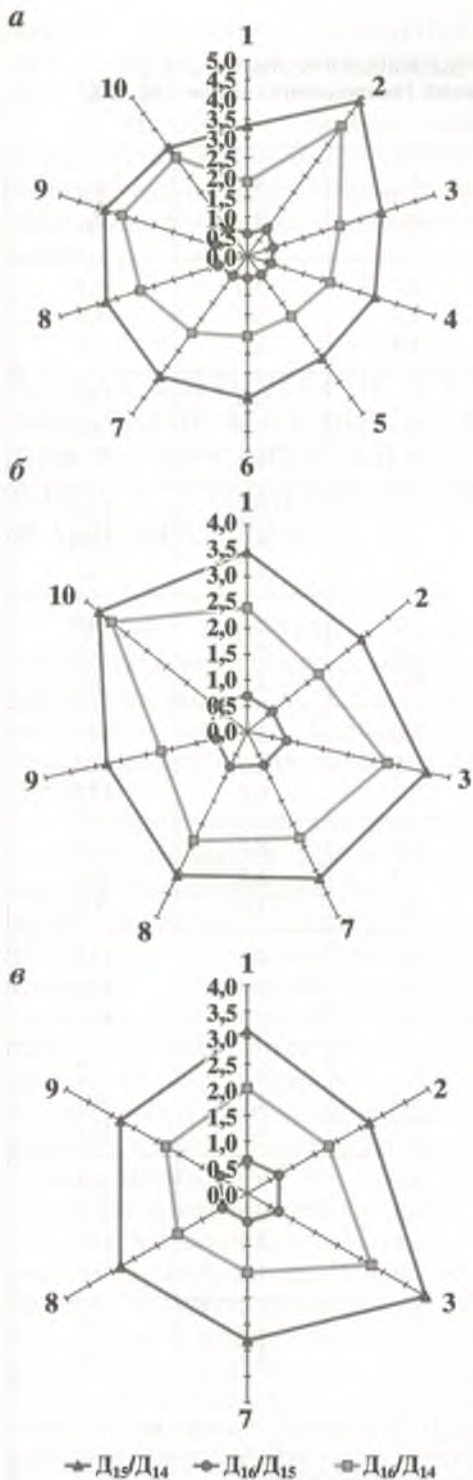


Рис. П.50. Распределение диамантанов $C_{14}-C_{16}$ в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$) (а), смол (б) и асфальтенов (в). На осях отложены номера образцов (см. табл. П.2)

Рис. П.51. Сравнительное распределение адамантанов $C_{10}-C_{12}$ и диамантанов $C_{14}-C_{16}$ в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$), смол и асфальтенов исследованных нефтей на примере нефтей месторождений Анастасиевско-Троицкое (а), Зимнее (б) и Южно-Невежское (в)

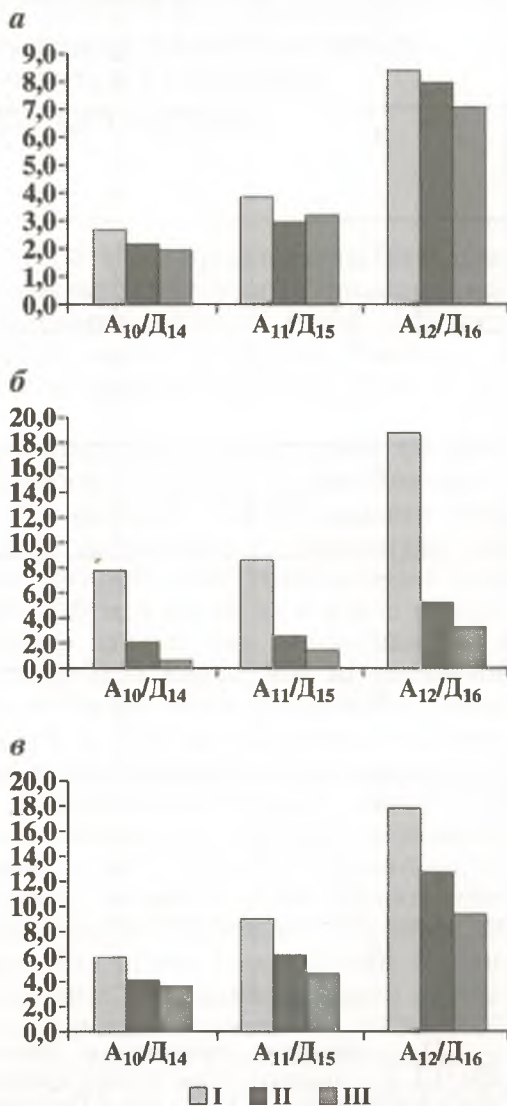


Таблица II.45

Распределение адамантанов состава $C_{10}-C_{12}$ и диамантанов состава $C_{14}-C_{16}$ в продуктах термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$), смол и асфальтенов нефтей

Номер образца (см. табл. II.2)	Объект исследования*	$\frac{A_{10}}{D_{14}}$	$\frac{A_{11}}{D_{15}}$	$\frac{A_{12}}{D_{16}}$
1	1	2,7	3,8	8,4
	2	2,1	3,0	8,0
	3	1,9	3,2	7,1
2	1	6,1	6,6	12,3
	2	3,3	4,2	9,6
	3	3,3	4,5	16,0
3	1	5,9	9,1	18,1
	2	4,1	6,2	12,8
	3	3,6	4,7	9,5
4	1	7,9	8,7	19,0
	2	2,0	2,5	5,3
	3	0,5	1,3	3,2
5	1	3,6	5,9	14,4
	2	2,9	4,5	11,1
	3	5,7	6,5	17,5
6	1	6,0	8,7	21,0
	2	1,9	2,3	6,4
	3	0,3	1,1	3,0
7	1	4,8	6,8	16,6
	2	5,0	5,9	10,8
	3	4,3	7,0	17,5
8	1	1,4	3,3	7,7
	2	3,0	4,2	8,9
	3	5,3	8,0	18,8
9	1	2,1	2,7	4,9
	2	2,3	3,5	7,7
	3	4,1	7,0	16,4
	4	1,9	4,4	9,3
10	1	3,0	4,4	9,1
	2	2,3	4,4	8,6

*1 – продукты термического крекинга ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$), 2 – продукты термического крекинга смол, 3 – продукты термического крекинга асфальтенов, 4 – сырая нефть (Паханческое месторождение).

лярные соединения, образуются сложнее, чем адамантаны не только при каталитических превращениях, но и при термическом крекинге (см. рис. II.51).

В заключение следует отметить, что по истечении 5,5 часов в продуктах термического крекинга наряду с адамантанами и диамантами наблюдается лишь незначительное содержание гомологического ряда *n*-алканов и изопренанов, а также значительное количество кокса.

6.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ (ВЫКИПАЮЩИХ ПРИ $T > 350^{\circ}\text{C}$) НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ГЕНОТИПА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ И АЛЮМОСИЛИКАТА

В табл. II.46–II.48 и на рис. II.52–II.57 представлены результаты анализа исходных насыщенных высокомолекулярных фракций (выкипающих выше 350°C) трех из указанных в главе 1 (табл. II.2) нефтей месторождений Балаханское, Паханчское и Верхне-Эчинское, а также продуктов их каталитических превращений [Гируц М.В. и др., 2005а].

В результате каталитических превращений в присутствии как бромистого алюминия, так и алюмосиликата насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) фракций нефтей разного типа вновь образуются углеводороды ряда адамантана и диамантана. На рис. II.52 и II.53 приведено типичное распределение углеводородов ряда адамантана и диамантана в исходной нефти, а также до и после каталитических превращений ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата и AlBr_3 . Из табл. II.46, II.47 и рис. II.52–II.54 видно, что на начальной стадии катализа образуются преимущественно термодинамически менее устойчивые изомеры алкиладамантанов и алкилдиамтанов, а на следующих стадиях увеличивается доля термодинамически наиболее устойчивых изомеров. Так, например, монометилзамещенные адамантаны приходят в равновесие уже через 3 ч. Аналогично стремятся к равновесию ди- и триметиладамантаны а также моно- и диметилдиамтананы, но еще не достигают его. Это, по-видимому, связано с более трудной генерацией полиметилзамещенных углеводородов каркасного строения по сравнению с монометилзамещенными. Последние углеводороды генерируются уже на начальных стадиях катализа, и катализатор затем работает только на изомеризацию адамантанов и диамтанов.

Адамантан и диамтанан также образуются на начальных стадиях каталитических превращений и впоследствии их содержание практически не изменяется. Их относительное содержание определяли по отношению

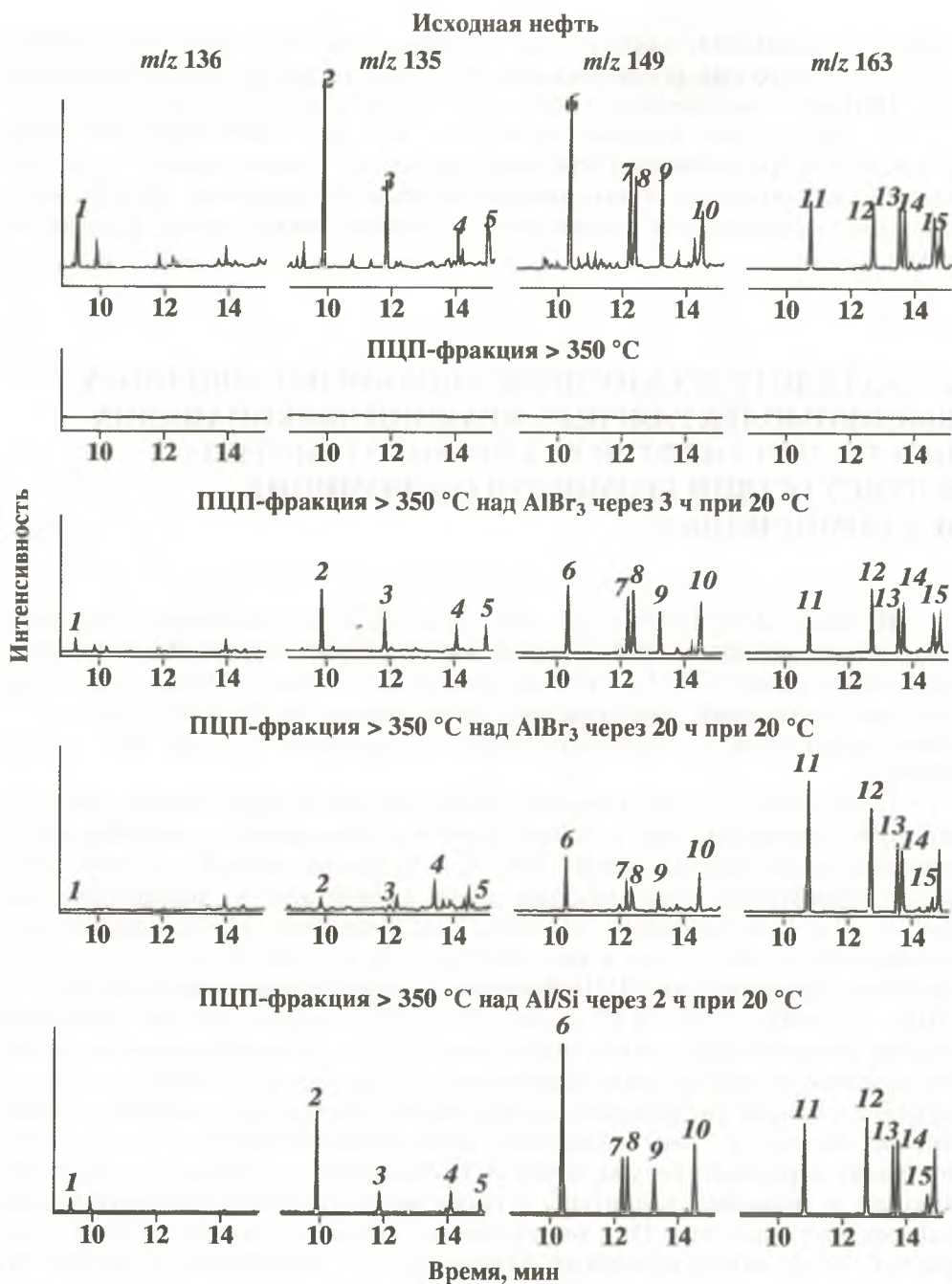


Рис. П.52. Типичные масс-хроматограммы адамантанов C_{10} – C_{13} нефтей и ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °C) до и после каталитических превращений в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата на примере нефти месторождения Паханчешское. Цифрами обозначены: 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан

Таблица П.46

Распределение углеводородов ряда адамантана ($C_{11}-C_{13}$) в сырых нефтях и продуктах каталитических превращений их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С)

Углеводород	Паханческое, скв. 1 4268–4334 м					Балахнское, скв. 38 1290–1302 м					Верхне-Эчинское, скв. 16 1211–1225 м					В равно- весии при 300 К
	Нефть		Катализ			Нефть		Катализ			Нефть		Катализ			
			AlBr ₃		Al/Si			AlBr ₃		Al/Si			AlBr ₃		Al/Si	
	0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч		0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч		0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч		
Адамантаны C ₁₁																
1-МА*	69,9	52,8	64,7	90,0	85,2	41,5	40,9	90,5	96,2	67,1	64,2	54,5	64,0	76,9	82,1	98,0
2-МА	30,1	47,2	35,3	10,0	14,8	58,5	59,1	9,5	3,8	32,9	35,8	45,5	36,0	23,1	17,9	2,0
Адамантаны C ₁₂																
1-ЭА	7,5	7,0	8,3	6,5	5,3	14,7	12,3	22,2	9,0	9,3	5,4	4,3	5,1	6,7	5,3	0,1
2-ЭА	5,4	11,3	8,3	1,8	2,6	16,9	29,0	7,0	0,6	9,3	10,9	10,9	7,1	3,4	2,3	–
1,3-дМА	32,0	17,7	24,4	44,4	44,7	10,9	9,5	32,8	62,3	24,0	25,5	19,6	30,6	37,1	42,9	92,5
1,4-дМА, цис	19,0	23,7	20,7	18,3	17,1	16,9	15,9	14,1	12,5	18,6	19,6	26,1	22,4	21,3	18,0	3,0
1,4-дМА, транс	17,7	22,0	22,7	17,2	17,1	14,7	14,3	15,7	10,0	21,5	19,0	23,9	21,4	19,1	18,0	3,0
1,2-дМА	18,4	18,3	15,7	11,8	13,2	25,8	19,0	8,2	5,6	17,2	19,6	15,2	13,3	12,4	13,5	1,4
Адамантаны C ₁₃																
1-Э-3-МА	15,9	18,1	19,8	8,7	17,6	28,9	27,2	39,3	22,7	20,3	13,3	10,0	13,8	14,6	15,3	1,5
1,3,5-тМА	21,5	13,0	15,8	32,8	22,0	7,5	8,4	18,0	37,7	11,6	15,2	15,0	20,2	22,0	18,4	92,5
1,3,6-тМА	20,4	26,1	27,2	26,1	24,2	15,5	21,3	19,7	17,8	26,1	28,6	30,0	27,5	28,3	27,0	3,0
1,3,4-тМА, цис	21,5	20,3	19,8	16,8	17,6	23,3	22,4	12,0	10,7	18,5	21,9	27,5	19,3	19,0	18,4	1,5
1,3,4-тМА, транс	20,6	22,5	17,3	15,6	18,7	24,8	20,7	11,0	11,2	23,6	21,0	17,5	19,3	16,1	20,9	1,5

*А – адамантан, М – метил, Э – этил, д – ди-, т – три-.

*А – адамантан, М – метил, Э – этил, д – ди-, т – три-

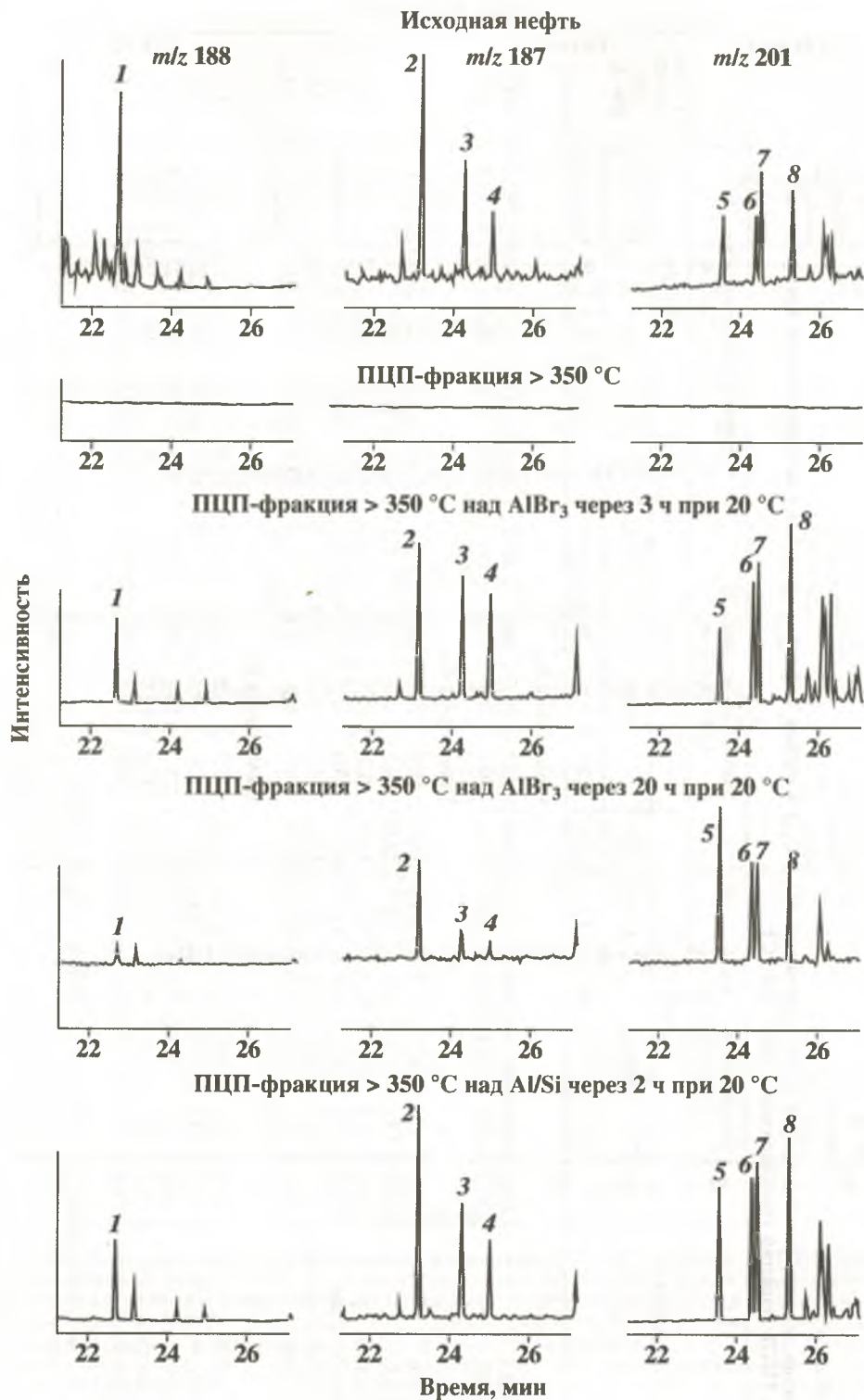


Рис. П.53. Типичные масс-хроматограммы диамантанов C_{14} - C_{16} нефтей и ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$) до и после каталитических превращений в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата на примере нефти месторождения Паханческое.

Цифрами обозначены: 1 - диамантан; 2 - 4-метилдиамтан; 3 - 1-метилдиамтан; 4 - 3-метилдиамтан; 5 - 4,9-диметилдиамтан; 6 - 1,4- и 2,4-диметилдиамтан; 7 - 4,8-диметилдиамтан; 8 - 3,4-диметилдиамтан

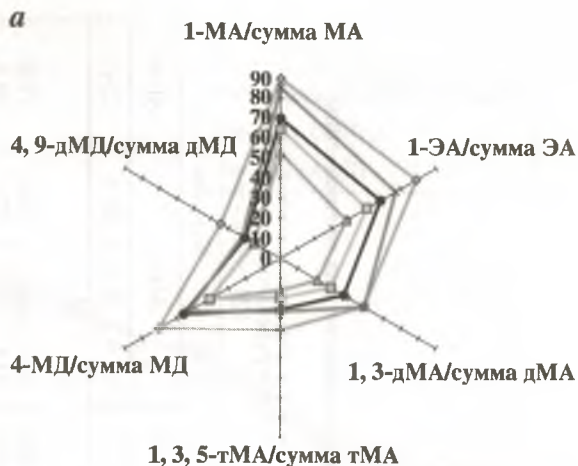


Рис. П.54. Изменение содержания термодинамически наиболее устойчивых изомеров углеводородов ряда адамантана (C_{11} - C_{13}) и диамантана (C_{15} - C_{16}) в процессе кислотно-каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше $350^\circ C$) нефтей месторождений Паханческое (а), Балаханское (б) и Верхне-Эчинское (в). А - адамантан, Д - диамтан, М - ме-тил, Э - этил, д - ди-, т - три-

◆ Нефть ▲ 0,5 ч ($AlBr_3$) ■ 3 ч ($AlBr_3$)
 ◆ 2 ч (Al/Si) ✕ 20 ч ($AlBr_3$)

Таблица П.47

Распределение углеводородов ряда диамантана ($C_{13}-C_{16}$) в исследуемых нефтях и продуктах каталитических превращений их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350°C)

Углеводород	Паханское, скв. 1 4268–4334 м					Балаханское, скв. 38 1290–1302 м					Верхне-Эчинское, скв. 16 1211–1225 м				
	Нефть	Катализ				Нефть	Катализ				Нефть	Катализ			
		AlBr ₃		Al/Si			AlBr ₃		Al/Si			AlBr ₃		Al/Si	
		0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч		0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч		0,5 ч	3 ч	20 ч	2 ч
Диамантаны C ₁₅															
4-МД*	55,8	41,0	40,7	70,2	53,0	39,1	37,1	55,6	73,7	39,5	23,3	32,4	31,4	36,2	47,6
1-МД	28,4	32,7	32,6	19,1	28,5	37,7	37,4	33,7	24,0	34,0	58,1	33,8	32,9	31,9	29,3
3-МД	15,8	26,3	26,8	10,6	18,5	23,2	25,5	10,7	2,4	26,5	18,6	33,8	35,7	31,9	23,2
Диамантаны C ₁₆															
4,9-дМД	20,3	15,5	15,0	34,4	21,8	11,2	14,3	25,1	44,8	15,6	0	12,8	15,4	17,8	19,9
1,4+2,4-дМД	20,3	19,3	23,5	21,9	23,1	23,8	25,2	28,9	24,0	24,8	29,0	20,9	21,1	24,4	24,7
4,8-дМД	32,9	30,4	27,3	21,2	25,3	31,6	25,8	24,6	21,6	24,8	22,6	20,9	17,9	17,3	22,6
3,4-дМД	26,6	34,8	34,3	22,5	29,7	33,5	34,7	21,4	9,6	34,9	48,4	45,3	45,5	40,6	32,9

*Д – диамтант, М – метил, д – ди-.

*Д – диамтантан, М – метил, д – ди.

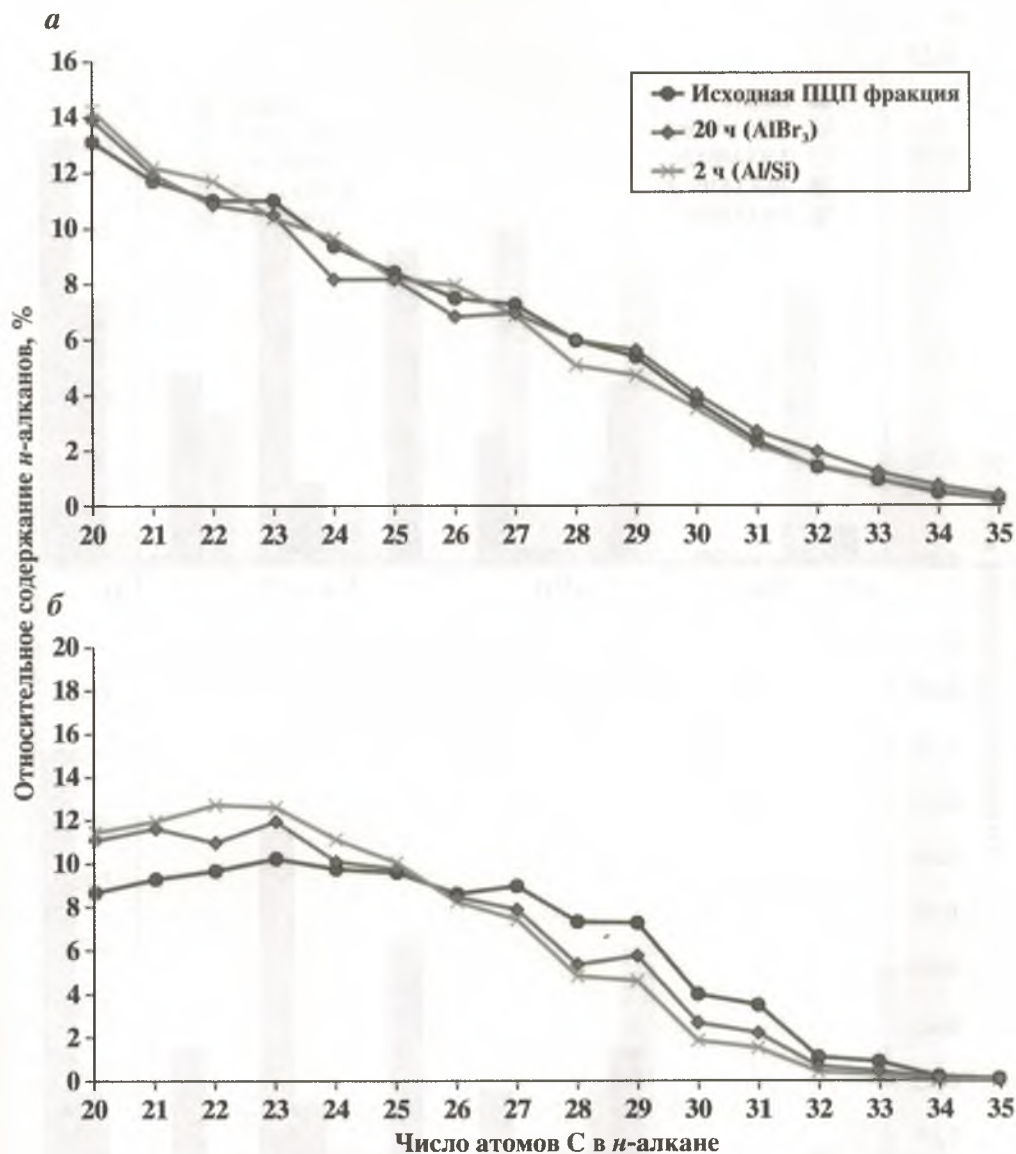


Рис. 11.55. Распределение *n*-алканов в исходных ПЦП-фракциях (выкипающих выше 350 °С) и продуктах их каталитических превращений в присутствии кислотных катализаторов нефтей месторождений Паханчское (а) и Верхне-Эчинское (б)

к *n*-алканам, которые в данных условиях практически не подвергаются изомеризации и, следовательно, их концентрацию можно считать постоянной. Отметим, что *n*-C₂₀ в качестве внутреннего стандарта был выбран произвольно. С таким же успехом можно было выбрать и любой другой *n*-алкан с числом атомов углерода в молекуле от 20 и выше. Это хорошо видно на рис. 11.55, где представлено распределение *n*-алканов

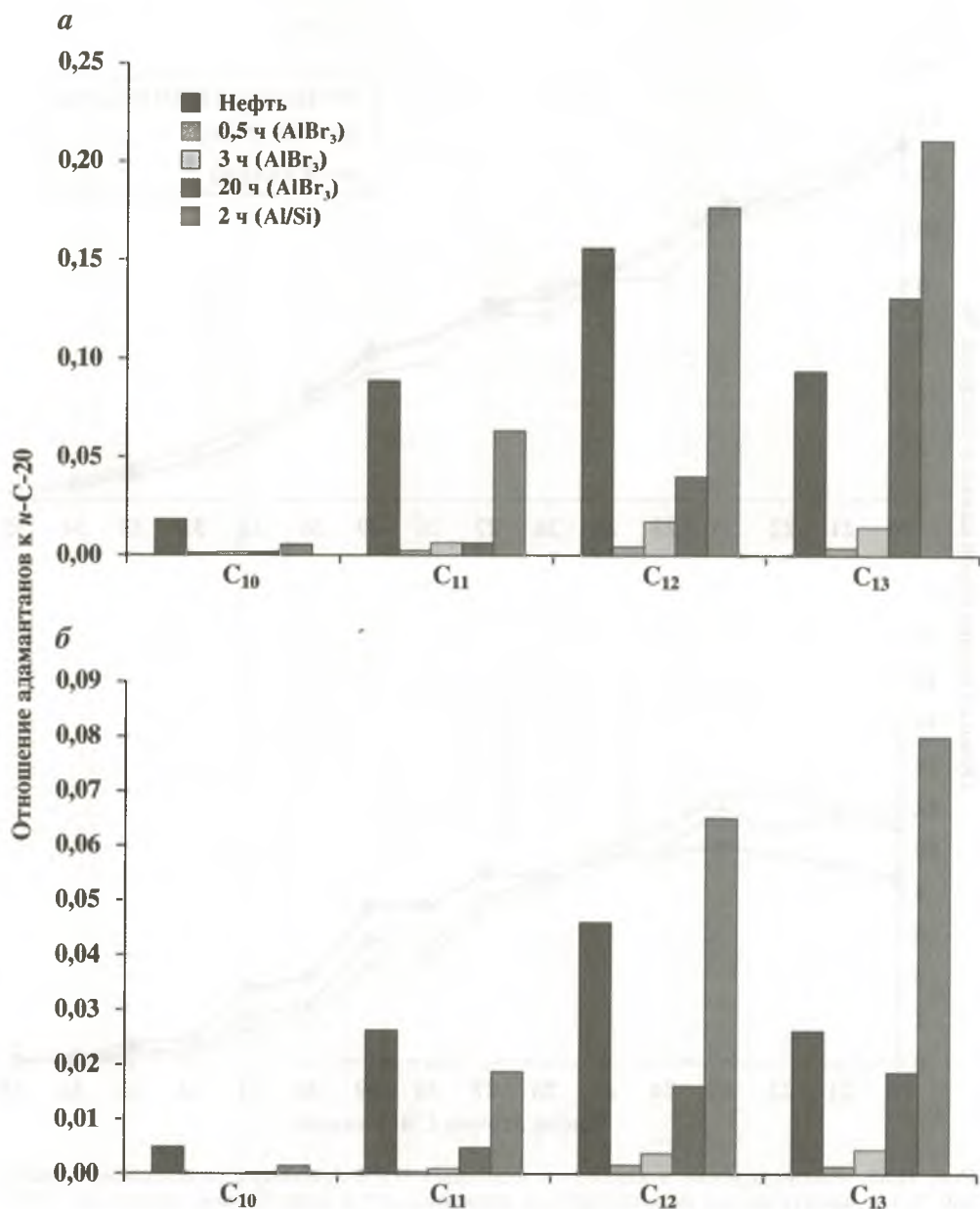


Рис. П.56. Изменение содержания адамантанов C₁₀–C₁₃ относительно *n*-C₂₀ в процессе кислотно-каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей месторождений Паханчское (а) и Верхне-Эчинское (б)

ПЦП-фракций до и после каталитических превращений в присутствии алюмосиликата и AlBr₃.

С увеличением степени каталитических превращений увеличивается общее содержание адамантанов C₁₀–C₁₃ и диамантанов C₁₄–C₁₆

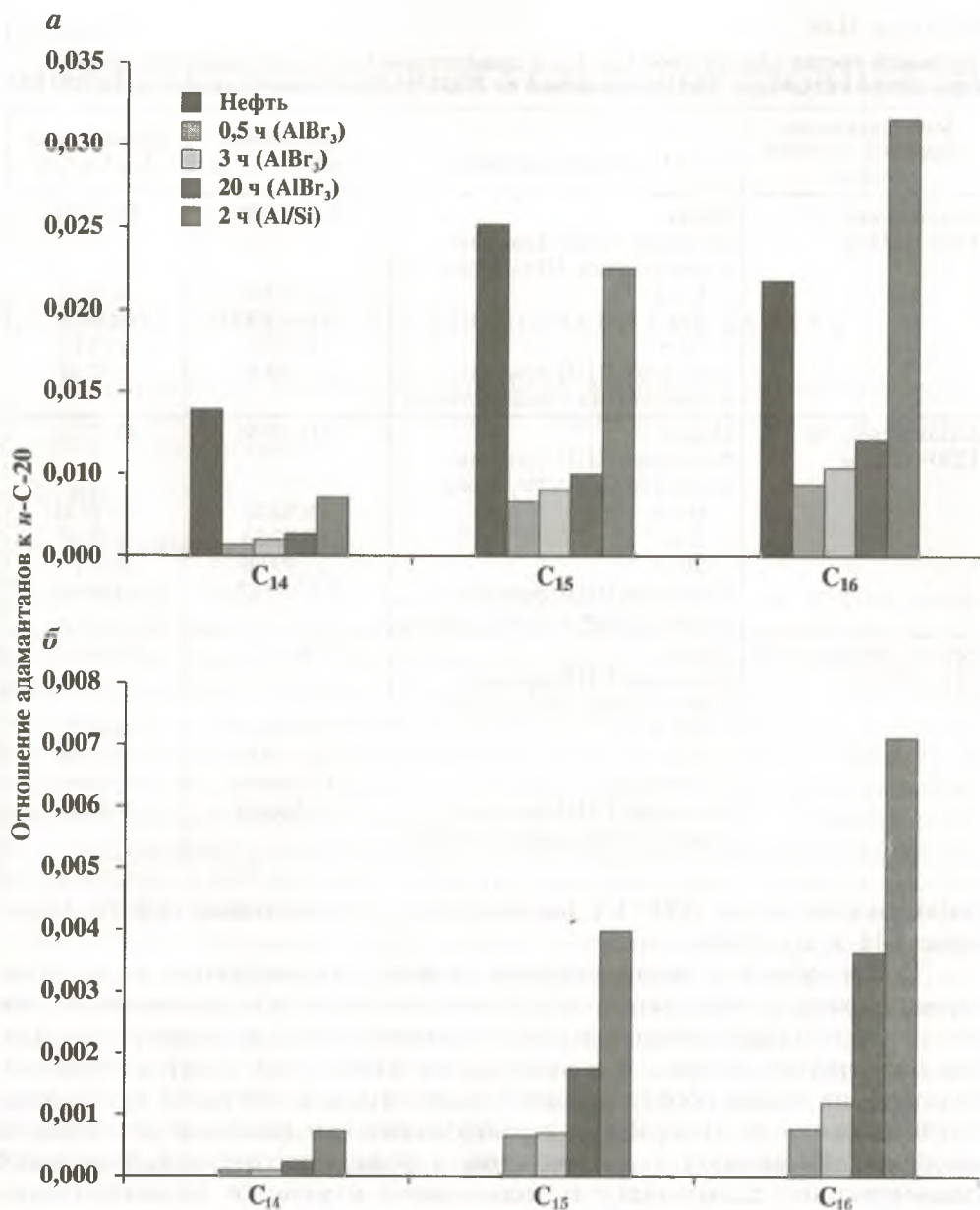


Рис. II.57. Изменение содержания диамантанов C₁₄–C₁₆ относительно *n*-C₂₀ в процессе кислотно-каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С) нефтей месторождений Паханское (а) и Верхне-Эчинское (б)

(рис. II.56, II.57 табл. II.48). Одновременно увеличивается относительная концентрация полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов. Интересно отметить, что при катализе в присутствии алюмосиликата эта закономерность проявляется в большей степени. Аналогичная картина наблюдалась и при каталитических превращениях низкомолекулярных

Таблица П.48

Групповой состав адамантанов C_{10} – C_{13} и диамантанов C_{14} – C_{16} исследуемых нефтей и продуктов каталитических превращений их ПЦП-фракций (выкипающих выше 350 °С)

Месторождение, скважина, глубина отбора	Объект исследования	Адамантаны $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13}$	Диамантаны $C_{14}:C_{15}:C_{16}$
Паханческое, 1 4268–4334 м	Нефть	5:25:44:26	19:44:37
	Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:		
	0,5 ч	2:14:49:36	8:39:52
	3 ч	2:16:45:37	9:39:52
	20 ч	1:3:22:74	3:23:74
Балаханское, 38 1290–1302 м	Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	1:14:39:46	7:37:56
	Нефть	1:11:49:38	17:47:36
	Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:		
	0,5 ч	1:9:53:37	17:49:34
	3 ч	1:9:37:53	9:37:55
Верхне-Эчинское, 16 1211–1225 м	20 ч	1:5:29:66	2:24:73
	Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	1:12:43:43	14:46:40
	Нефть	5:26:44:25	70:18:13
	Катализат ПЦП-фракции в присутствии $AlBr_3$ через:		
	0,5 ч	2:11:46:40	6:43:51
	3 ч	1:11:42:46	5:34:61
	20 ч	1:12:39:48	4:31:65
	Катализат ПЦП-фракции в присутствии алюмосиликата	1:12:38:49	6:34:60

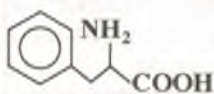
(выкипающих ниже 350 °С) насыщенных углеводородов нефтей [Гордадзе Г.Н. и др., 1998].

Таким образом, полиметилзамещенные углеводороды каркасного строения хоть и образуются медленнее, чем монометилзамещенные, но ресурс протоадамантановых и протодиамантановых углеводородов для них значительно больше, и в процессе катализа происходит постоянная подпитка их вновь образующимися полиметилзамещенными аналогами. Следовательно, не содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов, а величины отношений полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов к моно- и дизамещенным, могут быть использованы при оценке степени зрелости органического вещества. То есть, при прочих равных условиях, степень зрелости тем выше, чем больше полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов.

Необходимо отметить, что из-за отсутствия в нефти месторождения Балаханское *n*-алканов на рис. П.56 и П.57 распределение адамантанов и диамантанов относительно *n*- C_{20} для этой нефти не приведено. Однако закономерности распределения адамантанов и диамантанов в продуктах каталитических превращений ПЦП-фракции этой нефти аналогичны закономерностям распределения для двух других нефтей (см. табл. П.48).

7.1. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ СОСТАВА C_8

Принято было считать, что одним из возможных источников образования этилбензола, *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов является аминокислота – фенилаланин:



[Хант Дж.М., 1982], хотя наши эксперименты этого не подтвердили. Были поставлены специальные опыты по образованию аренов состава C_8 в продуктах термокатализа различных предполагаемых природных источников нефтеобразования [Гордадзе Г.Н. и др., 1986]. Для термокатализа использовали соединения, наличие которых вероятно и в морских, и в континентальных осадках, описание которых приведено в табл. II.49 и в комментариях к ним. Кроме того были отобраны такие представители исходной биоорганической массы, как этиллауринат и бегеновая кислота – насыщенные сложные эфиры и жирные кислоты, преобладающие, как известно, в ОВ континентального происхождения; стероиды – холестерин (C_{27}), эргостерин (C_{28}) и β -ситостерин (C_{29}) и тритерпеноид бетулин (C_{30}) – типичные представители источников полицикланов нефти. В качестве олефинов был также взят гексадецено-1. В качестве исходного соединения для термокатализа была выбрана аминокислота фенилаланин как представитель белковой части исходного ОВ.

Термокатализ проводился в присутствии алюмосиликатного катализатора при 300 °С. Анализ аренов состава C_8 проводили экспресс-методом, предложенным в работе [Гордадзе Г.Н. и Петров Ал.А., 1985]. Катализатор предварительно активировали при температуре 350 °С в течение 3 часов. Отношение вещества к катализатору 1:3, время термокатализа 3–10 часов (табл. II.49).

Несмотря на различия в составе исходных соединений, взятых для термокатализа, все они за исключением фенилаланина в результате превращений одновременно образуют все четыре изомера аренов состава C_8 . Однако распределение этих изомеров различно. Так, концентрация этилбензола, образованного из насыщенных жирных кислот, гексадецено-1, изофитола и оливкового масла варьирует в пределах от 2,7 до 8,9 %. Небольшая концентрация этилбензола характерна также для продуктов превращения эргостерина, β -ситостерина и бетулина, выделенно-

Таблица II.49

Распределение аренов состава C_8 (%) в продуктах термокатализа возможных биологических предшественников нефтеобразования

Исходное соединение	Этил-бензол	Ксилолы		
		<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
Этиллауринат	7,9	23,9	52,8	15,4
Бегеновая кислота	8,0	22,4	52,9	16,7
Гексадец-1 (1Δ)	5,6	23,2	53,9	17,3
Изофитол (2Δ)	2,7	23,0	54,2	20,1
Оливковое масло (1Δ)	8,9	22,2	48,9	20,0
Подсолнечное масло (2Δ)	21,3	36,0	30,9	11,8
Касторовое масло (2Δ)	28,0	26,2	35,0	10,8
Льняное масло (3Δ)	16,3	19,1	45,3	19,3
Холестерин (2Δ)	17,2	28,4	41,5	12,9
Эргостерин (4Δ)	5,5	27,6	52,1	14,8
β-Ситостерин (2Δ)	9,0	25,0	48,3	17,7
Бетулин (3Δ)	7,9	43,4	38,2	10,5
Фенилаланин	100	—	—	—

Примечание. В скобках указано количество двойных связей в исходной молекуле или в образующихся при контакте с глинами.

го из березовой коры, типичного континентального биологического предшественника, — соответственно 5,5; 9 и 7,9 %. Интересно отметить, что из холестерина образуется значительно больше этилбензола (17,2 %), чем из близких по строению соединений — эргостерина (5,5 %) и β-ситостерина (9,0 %). Количество этилбензола, образованного из подсолнечного, касторового и льняного масел, т.е. из продуктов, содержащих в своем составе преимущественно ди- и тринепредельные кислоты, чаще встречающиеся в ОВ морского происхождения, колеблется в диапазоне 16,3–28,0 %. Образование этилбензола путем изомеризации *орто*-, *мета*- или *пара*-ксилола исключено, также не образуются в присутствии катализатора-алюмосиликата из этилбензола *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы. Это было проверено авторами специально поставленными опытами по термокаталитическим превращениям ксилолов и этилбензола.

В распределении ксилолов наблюдается следующая закономерность. Во всех случаях концентрация *орто*-ксилола выше термодинамически равновесной. Это особенно ярко проявляется в продуктах термокатализа подсолнечного масла, касторового масла, холестерина, эргостерина, β-ситостерина и бетулина. В то же время концентрация *пара*-ксилола практически во всех продуктах термокатализа значительно ниже равновесной концентрации. По-видимому, *пара*-ксилол образуется преимущественно благодаря изомеризации *орто*- и *мета*-ксилолов.

Необходимо отметить, что из ксилолов в этих условиях этилбензол не образуется, в то время как взаимопревращение ксилолов протекает достаточно легко (табл. II.50).

Таким образом, в результате термокатализа соединений, наличие которых вероятно как в морских, так и континентальных осадках

Таблица II.50

Распределение аренов состава C_8 (%) в продуктах термokatализа этилбензола и *орто*-ксилола

Исходное соединение	Бензол	Толуол	Этилбензол	Ксилолы		
				<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
Этилбензол	45,9	2,5	51,6	—	—	—
<i>орто</i> -Ксилол	1,2	14,7	—	47,9	28,0	8,2
В равновесии при 500 К	—	—	3,6	20,4	52,8	23,2
600 К	—	—	5,9	21,6	50,1	22,4

(за исключением фенилаланина), образуются все четыре изомера аренов состава C_8 . Причем относительная концентрация этилбензола выше термодинамически равновесной концентрации и зависит от типа исходного ОВ, взятого для термokatализа. Относительная концентрация *пара*-ксилола ниже равновесной. Концентрация *орто*-ксилола в продуктах термokatализа выше равновесной, в то время как концентрация *мета*-ксилола выше равновесной только в случаях термokatализа этиллаурината, бегеновой кислоты, гексадецена-1, изофитола и эргостерина. Однако по относительным концентрациям ксилолов довольно трудно судить об особенностях строения исходного ОВ. Поскольку моделирование процессов образования аренов состава C_8 проводилось в присутствии алюмосиликатного катализатора, то в отличие от этилбензола, ксилолы в этих условиях довольно легко изомеризуются друг в друга.

Результаты исследований одного из авторов [Гордадзе Г.Н. и др., 1986] по изучению закономерностей распределения ароматических углеводородов состава C_8 в нефтях, конденсатах и продуктах термолитиза асфальтенов нефтей, битумоидов, дебитуминизированных пород и фракций нефтей, выкипающих выше 350 °С, привели к выводу о механизме образования аренов состава C_8 из сапропелевого и гумусового ОВ. А именно:

1. Относительную концентрацию этилбензола можно использовать в качестве генетического показателя. Его высокая концентрация (>1–18 %) свидетельствует об исходном ОВ сапропелевого морского или озерного типа, в то время как более низкие концентрации (<13–14 %) говорят о гумусовом исходном органическом веществе. Отметим, что эта закономерность характерна лишь для низкой и средней стадии зрелости ОВ ($T_{\max} = 435\text{--}445$ °С).

2. При выяснении генетического родства или различия ОВ на основании распределения аренов состава C_8 лучше всего сравнивать относительные концентрации этилбензола, *орто*- и *мета*-ксилолов. В случае сапропелевого исходного ОВ первичными продуктами генезиса скорее всего являются этилбензол и *орто*-ксилол (их концентрации значительно выше равновесной), в то время как *мета*- и *пара*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных) образуются из *орто*-ксилола в процессе катагенеза. Чисто гумусовое ОВ продуцирует преимущественно этил-

бензол и *мета*-ксилол (их концентрации значительно выше равновесных). При этом в процессе катагенеза из *мета*-ксилола образуются *орто*- и *пара*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных). Как уже указывалось выше, даже в присутствии катализатора алюмосиликата этилбензол не изомеризуется в ксилолы, также как и ксилолы не образуют этилбензол. Следовательно, в процессе катагенеза этилбензол, с одной стороны, и *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы, с другой, – преобразуются независимо друг от друга (схема 4).

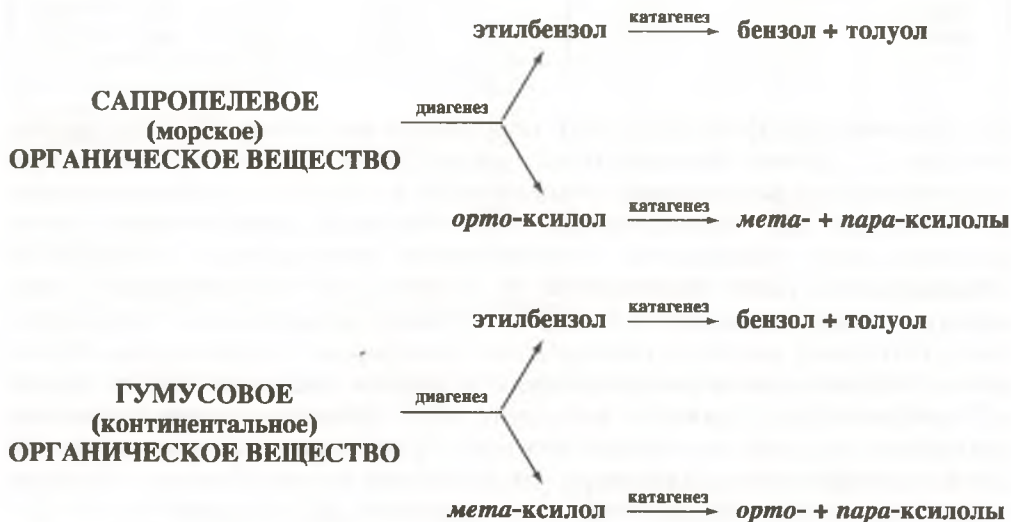


Схема 4. Схема образования аренов состава C_8

Эта особенность не распространяется на ОВ высокой стадии зрелости ($T_{\max} > 450^\circ\text{C}$). В этом случае даже при сапропелевом исходном ОВ относительная концентрация этилбензола уменьшается до концентрации, характерной для гумусового исходного ОВ (за счет крекинга с образованием бензола и толуола). Одновременно увеличиваются концентрации *мета*- и *пара*-ксилолов при параллельном понижении концентрации *орто*-ксилола. Таким путем изомеры ксилола постепенно приближаются к равновесному состоянию, хотя относительная концентрация *мета*-ксилола не превышает 50 %, как это бывает при гумусовом исходном ОВ.

Таким образом, при определении степени зрелости ОВ морского генезиса на основании распределения аренов состава C_8 необходимо пользоваться отношением (*мета*-+*пара*)ксилолы/*орто*-ксилол, в то время, как в случае континентального ОВ – отношением (*орто*-+*пара*-)ксилолы/*мета*-ксилол.

Авторами предпринята попытка сопоставить данные по распределению ароматических углеводородов состава C_8 в продуктах термализа высокомолекулярных фракций нефтей с составом стеранов нативных нефтей [Гордадзе Г.Н. и Матвеева И.А., 1995]. Объектом исследования являлись специально подобранные нефти нефтеносного основа-

Таблица П.51

Распределение стерановых УВ в нафтеновых и парафинистых нефтях и ароматических УВ состава C_8 в продуктах термоллиза фракций, выкипающих выше $350^\circ C$

Но- мер об- раза	Месторождение	Номер сква- жины	Глубина, м	Тип нефти	Пристан Фитан	Страны			Арены состава C ₈ , %				
						C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ , %	диа рег	K ^{1*} ар	этил- бензол	ксилолы			K ^{2**}
										о-	м-	п-	
1	Ван-Еганское	113	957-964	B ₁	—	38,30:32	0,59	4,0	32,1	22,6	33,4	11,9	2,00
2	То же	135	1864-1872	B ₂	1,1	40:27:33	0,65	3,4	29,1	25,4	37,6	7,9	1,79
3	»	109	2591-2596	A ₁	1,3	34:32:34	0,66	4,0	26,2	27,6	36,4	9,8	1,67
4	Русское	27	892-900	B ₁	—	47:35:17	1,90	5,2	16,9	23,9	46,9	12,3	2,47
5	Старогрозненское	642	4076-4106	A ₁	1,6	42:43:15	1,23	4,3	18,1	25,7	43,3	12,4	2,16
6	Нафгаланское	88	760-800*	B ₂	—	28:35:37	0,49	5,3	15,0	23,9	47,1	14,0	2,55
7	Северо-Толькинское	302	2627-2632	B ₂	4,5	— — >90	1,00	3,1	13,7	18,2	61,2	6,9	0,41
8	»	303	2947-2954	A ₁	7,5	— — >90	0,63	2,6	12,0	11,1	69,2	7,7	0,27

* $K_{30}^1 = \alpha\beta\beta 20(S+R)/\alpha\alpha\alpha 20R$.

** Для образцов 1-6 коэффициент зрелости $K^2 = (m + p)/o$ -ксилолы; для образцов 7, 8 $K^2 = (o + p)/m$ -ксилолы.

ния типа Б и парафинового основания типа А разных нефтеносных районов (табл. II.51).

По распределению стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ и отношению пристан/фитан в нефтях можно прийти к выводу, что образцы 1–6 относятся к морскому, а образцы 7 и 8 к континентальному фациально-генетическому типам. В нефтях морских отложений отмечается наличие всех трех стеранов $C_{27}–C_{29}$ и отношение пристан/фитан варьирует в диапазоне 1,1–1,6, тогда как нефти из типично континентального вещества высших растений отличается преимущественное содержание стерана C_{29} и отношение пристан/фитан, равное 4,5 и 7,5. Соотношение диастераны/регулярные стераны, равное 0,6–1,9, указывает на генерацию этих нефтей в терригенных породах.

К аналогичным выводам можно прийти и рассматривая распределения аренов состава C_8 в продуктах термолиза фракций, выкипающих выше 350°C , тех же нефтей. В термолизатах образцов нефтей 1–6 относительная концентрация этилбензола варьирует в диапазоне 15,0–32,1 %, мета-ксилола не превышает 50 % (ниже равновесной), а орто-ксилола не ниже 20 % (выше равновесной), в то время как в образцах 7 и 8 для орто- и мета-ксилолов наблюдается обратная картина и относительная концентрация этилбензола небольшая – 12,0 и 13,7 %. Такое распределение аренов состава C_8 характерно для нефтей континентального генезиса.

Для определения степени зрелости ОВ, основываясь на распределении стеранов, обычно используют отношение между новообразованными изостеранами ($\alpha\beta 20R + 20S$) и исходными биостеранами ($\alpha\alpha 20R$).

По этому показателю рассматриваемые нефти имеют широкий диапазон коэффициента созревания. Так, нефти месторождения Северотолькинское, имеющие значение $K_{зр}^1$ порядка 2,6–3,1 говорят о том, что прогрев материнской породы эквивалентен началу нефтяного окна. Уровень катагенного созревания керогена, генерировавшего нефть ВанЕганского месторождения – средний ($K_{зр}^1 = 3–4$). Среди рассматриваемых образцов наиболее зрелыми являются нефти месторождений Русское и Нафталанское ($K_{зр}^1 = 5,2$ и $5,3$ соответственно).

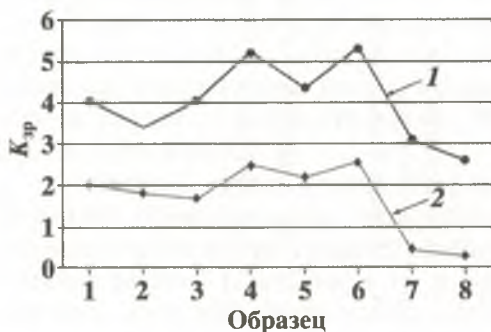


Рис. II.58. Соотношение степени созревания органического вещества по стеранам и аренам состава C_8 в продуктах термолиза фракций, выкипающих выше 350°C :

1 – $K_{зр}^1$ (стераны), 2 – K^2 (арены C_8)

На рис. П.58 видна хорошая сходимость данных по степени преобразованности ОВ, оцененная по регулярным стеранам C_{29} с распределением аренов состава C_8 в термолизатах фракций нефтей, выкипающих выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.2. К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ *n*-АЛКАНОВ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ

В настоящее время нет исчерпывающих разработок, объясняющих механизм и источники образования *n*-алканов нефтей. Нет однозначных трактовок и причин отсутствия в некоторых случаях этих УВ в нефтях. Представляется совершенно необоснованной попытка доказать, что нефть является равновесной смесью, а высокие концентрации *n*-алканов – следствием высоких (выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур (Г.Н. Гордадзе, Ал.А. Петров, Т.В. Тихомолова). Ряд исследователей (П.Ф. Андреев, А.И. Богомоллов, А.С. Великовский, А.Ф. Добрянский) считают, что парафинистые нефти образовались из нафтеновых, другие исследователи (Г.А. Амосов, Н.Б. Вассоевич, С.Г. Неручев, Ал.А. Петров, О.А. Радченко, В.А. Успенский, Ж.Т. Филиппи), напротив, принимают за исходный тип нефти парафинового основания. При этом считается, что нафтеновый тип нефти является продуктом биodeградации метановых нефтей. Некоторые исследователи (Н.Н. Гурко, М.А. Галышев) рассматривают процессы термической диффузии как один из факторов вторичной преобразованности нефтей в природе. Авторы ряда работ (А.И. Богомоллов, К.И. Панина, Ал.А. Петров, С.Д. Пустильникова, Л.И. Хотынцева) на основании экспериментальных исследований термокаталитических превращений жирных кислот и высших УВ нефти установили, что большие количества *n*-алканов получаются в тех случаях, когда исходное вещество представлено насыщенной неразветвленной цепью, а в случае наличия двойной связи в кислотах нормального строения преимущественно образуются *изо*-алканы. С учетом этого ими были сделаны выводы, что если в исходной биомассе преобладают насыщенные жирные кислоты, то в образующихся нефтях следует ожидать большого количества алканов нормального строения, в то время как при преобладании ненасыщенных кислот в образующихся нефтях следует ожидать небольших количеств *n*-алканов.

Такие существенные разночтения в образовании *n*-алканов побудили автора провести дополнительные исследования по моделированию процессов генезиса *n*-алканов [Гордадзе Г.Н. и Соломатина И.П., 1992б]. Объектами исследования были выбраны *n*- $C_{36}H_{74}$ и бегеновая кислота *n*- $C_{22}H_{46}O_2$ (соединения, имитирующие исходное органическое вещество с нормальными насыщенными цепочками), олеиновая кислота *n*- $C_{18}H_{34}O_2$ (представитель кислот исходного органического вещества с двойной связью в нормальной цепочке), а также две нефти нафтенового

основания типа Б месторождений Русское и Банка Дарвина. Для изучения процесса термокаталитического распада использовались фракции этих нефтей, выкипающие выше 350 °С. Результаты опытов неполностью подтвердили выводы ряда авторов по моделированию процессов образования *n*-алканов в присутствии глин. Исключением явились лишь продукты термокаталитического распада олеиновой кислоты.

Оказалось, что интенсивность образования *n*-алканов зависит от техники проведения эксперимента. Иными словами, при одних и тех же температурных условиях и соотношениях алюмосиликат:вещество получаются разные количества *n*-алканов в зависимости от того, контактирует ли катализатор непосредственно с веществом (случай «1») или с катализатором контактируют только пары, образовавшиеся в результате температурного воздействия на вещество (случай «2»).

В качестве реактора использовали прибор, аналогичный тому, который применяли для экспресс анализа аренов состава C_8 . Во всех опытах количество образца составляло 200 мг, количество взятого в качестве катализатора алюмосиликата – 800 мг. Температура реакции 280 °С, время проведения реакции – около 4 часов, причем более длительное время реакции (около 200 часов) практически не влияло на состав образующихся продуктов.

В случае «1» в капсулу помещали катализатор и сверху насыпали или заливали вещество и нагревали; в случае «2» в капсулу насыпали или заливали вещество, над которым на расстоянии примерно 30 мм помещали на сетке катализатор. Таким образом, с катализатором контактировали только пары, образующиеся в результате термического крекинга исходного вещества.

В табл. II.52 представлены относительные концентрации нормальных и разветвленных алканов состава C_6 , C_7 и C_8 в продуктах термокаталитического распада для случаев «1» и «2». Из таблицы следует, что в опытах, где алюмосиликат непосредственно контактирует с веществом (случай «1»), образуются небольшие количества *n*-алканов. Среди изомеров алканов состава C_6 относительное количество *n*-гексана варьирует в диапазоне 1,3–4,4 %, среди алканов C_7 количество *n*-гептана изменяется от 1,4 до 6,3 %, а среди изомеров алканов состава C_8 содержание *n*-октана составляет 1,2–8,7 %. В то же время в опытах, где с катализатором контактируют пары, образовавшиеся за счет термического крекинга исходного вещества (случай «2», за исключением олеиновой кислоты, молекула которой содержит активную двойную связь), наблюдается образование *n*-алканов значительно более высокой концентрации. Так, среди изомеров алканов состава C_6 относительное количество *n*-гексана колеблется в пределах от 16,1 до 41,8 %, среди алканов состава C_7 количество *n*-гептана изменяется от 19,1 до 41,8 %, а среди алканов состава C_8 содержание *n*-октана составляет 16,3–48,1 %.

Интересно отметить, что в процессе каталитического распада фракций нефтей, выкипающих выше 350 °С, в случае «1» образуется такое же незначительное количество *n*-алканов, как и их содержание в бензиновых фракциях нативных нафтеных нефтей, в то время как в случае

Таблица II.52

Относительные концентрации нормальных и разветвленных алканов состава C_6 , C_7 и C_8 в продуктах термокатализа в присутствии алюмосиликата

Углеводород	Бегеновая кислота $n-C_{22}H_{44}O_2$		$n-C_{36}H_{74}$		Олеиновая кислота $n-C_{18}H_{34}O_2$		Нефть месторождения			
	1*	2**	1	2	1	2	Русское		Банка Дарвина	
C_6										
2,3-ДМБ	15,6	8,5	17,5	8,5	10,9	11,5	17,0	6,0	14,3	9,7
2-МП	52,8	38,1	51,7	36,9	57,4	56,4	55,5	46,5	54,6	49,2
3-МП	27,2	21,3	28,4	17,2	30,4	29,2	24,4	19,9	27,9	25,0
<i>n</i> -Гексан	4,4	32,1	2,4	37,4	1,3	2,9	3,1	27,6	3,2	16,1
C_7										
2,3-ДМП	12,1	10,0	15,2	7,0	11,0	11,6	11,4	10,4	13,8	11,8
2,4-ДМП	11,5	8,0	12,1	6,3	8,9	10,7	12,0	6,5	10,9	8,8
2-МГ	40,8	30,0	40,4	27,5	45,9	43,5	42,8	30,5	40,0	33,8
3-МГ	29,3	22,0	30,3	17,4	32,8	30,6	32,2	25,3	33,5	26,5
<i>n</i> -Гептан	6,3	30,0	2,0	41,8	1,4	3,6	1,6	27,3	1,8	19,1
C_8										
2,3-ДМГ	6,9	4,4	7,4	2,9	4,8	6,8	7,1	3,3	6,9	5,4
2,4-ДМГ	23,2	11,1	14,2	5,3	15,8	17,3	17,9	7,7	17,6	10,8
2,5-ДМГ	—	—	16,3	9,1	—	—	—	—	—	—
2,3-ДМГ	—	—	0,7	0,8	—	—	—	—	—	—
2-МГп	30,4	26,7	26,6	16,5	37,3	34,6	34,5	37,3	34,3	32,4
3-МГп	23,9	22,2	24,4	12,8	31,9	29,5	31,0	20,9	31,4	27,0
4-МГп	6,9	4,4	7,4	3,7	9,0	8,4	7,1	7,7	7,8	8,1
3-ЭГ	—	—	1,5	0,8	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Октан	8,7	31,2	1,5	48,1	1,2	3,4	1,2	23,1	2,0	16,3

*1 — Алюмосиликат контактирует непосредственно с веществом.

**2 — С алюмосиликатом контактируют только пары, образующиеся в результате температурного воздействия на вещество

Примечание. М — метил, Э — этил, Б — бутан, П — пентан, Г — гексан, Гп — гептан, Д — ди.

«2» их количество достигает величин, характерных для бензиновых фракций природных парафинистых нефтей.

Различия в относительных концентрациях *n*-алканов, образующихся в результате термокатализа опытов «1» и «2», нетрудно объяснить с точки зрения механизма протекающих реакций [Брукс Б.Т. и др., 1958]. В случае «1» происходит гетеролитический распад молекулы исходного вещества непосредственно в присутствии алюмосиликатов по карбоний-ионному механизму с преимущественным образованием УВ с третичным атомом углерода (разветвленные структуры). Что касается опытов термокаталитического распада «2», то сначала идет гомолитический распад молекулы за счет чисто температурного воздействия (в отсутствии катализатора) по радикальному механизму с преимущественным образованием *n*-алканов и *n*-алкенов. Далее, когда пары продуктов термолиза входят в контакт с алюмосиликатом, то по карбоний-ионному механиз-

му предпочтительно изомеризуются наиболее активные непредельные алканы по сравнению с предельными. Вследствие этого *n*-алканы в случае «2» сохраняются в значительных количествах неизменными.

На основании этих рассуждений можно объяснить образование практически одинаковых (небольших) относительных концентраций *n*-алканов из олеиновой кислоты (молекулы которой содержат активную двойную связь) для случаев «1» и «2».

Указанные в работах авторов [Петров Ал.А., 1974; Тихомолова Т.В. и др., 1968; Богомолов и др., 1970; Хотынцева, 1963] повышенные количества *n*-алканов, образующиеся в процессе каталитического распада жирных кислот, как представляется Г.Н. Гордадзе, И.П. Соломатиной (1992), скорее всего связаны с тем, что в этих экспериментах катализатор терял активность и после этого протекал термический крекинг молекул с образованием *n*-алканов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно представить и следующую возможную схему образования парафинистых и нафтеновых нефтей в природе (схема 5):

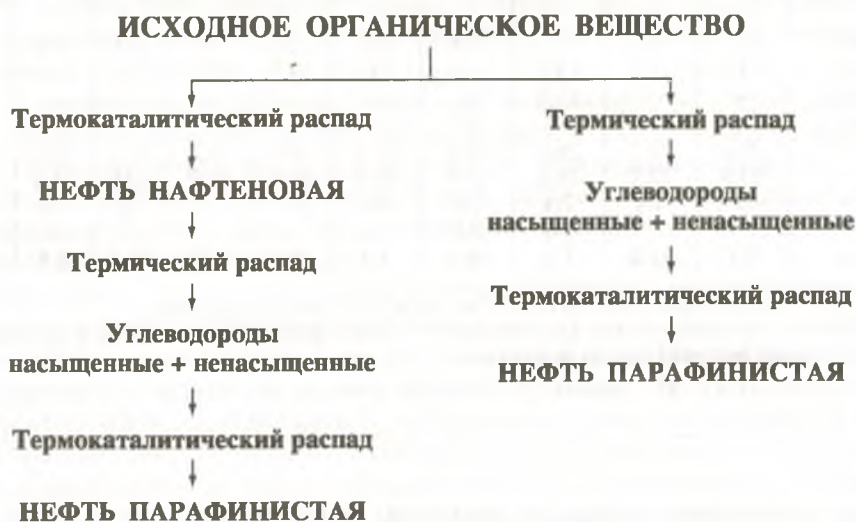


Схема 5. Возможная схема образования нафтеновых и парафинистых нефтей

Из исходного органического вещества путем термического крекинга сначала образуются насыщенные и ненасыщенные УВ, а затем из них в результате термокаталитического распада генерируется парафинистая нефть. Если же исходное органическое вещество сразу попадает в благоприятные условия катализа, то образуется нефть нафтенового основания с небольшим количеством *n*-алканов. Далее, если эта нефть претерпевает термические изменения, то образуются промежуточные насыщенные и ненасыщенные структуры, за счет термокаталитического распада которых впоследствии генерируется снова парафинистая нефть.

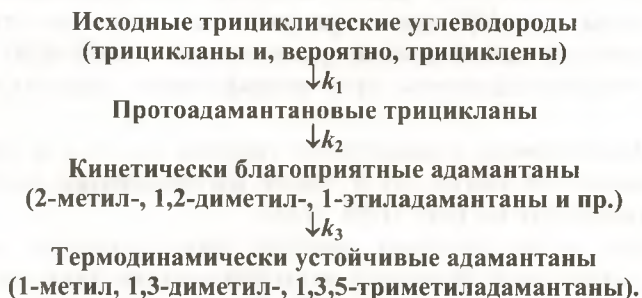
Однако Г.Н. Гордадзе (1992) наиболее вероятным представляется механизм образования нефти в результате природного термолитиза орга-

нического вещества (керогена), который включает структуры, унаследованные от углеводов, белков и липидов. Эти представления найдут более широкое освещение в следующих главах.

7.3. О ГЕНЕЗИСЕ АДАМАНТАНОИДОВ В НЕФТИ

7.3.1. АДАМАНТАНЫ И ДИАМАНТАНЫ

Вопрос о происхождении адамантанов интересовал многих исследователей еще со времени открытия адамантанов в нефти. Ланда с сотрудниками [Landa S. et al., 1961] высказали предположение, что источником адамантана в нефти служат циклические углеводороды, при этом природные глины и алюмосиликаты могут играть роль катализаторов их превращения в адамантан. Результаты, полученные Е.И. Багрием с сотрудниками [Багрий Е.И., 1989] при изучении изомерных превращений трициклоалканов над алюмооксидными и алюмосиликатными катализаторами, и данные, полученные при исследовании изомерного состава алкиладамантанов нефти, позволили более глубоко изучить вопрос о возможных путях образования углеводородов ряда адамантана в нефти. Было установлено, что превращения гидрированных ароматических трициклических углеводородов в алкиладамантаны легко протекают над оксидом алюминия, пропитанным разбавленными растворами некоторых минеральных кислот (в особенности серной кислоты), и над аморфными алюмосиликатными катализаторами при относительно умеренных температурах 180–220 °С [Багрий Е.И. и др., 1969; 1971]. На основании этих данных сделан вывод, что посылке приведенные условия сопоставимы с природными условиями залегания нефтей, то такую реакцию можно рассматривать как модель процесса образования алкиладамантанов в природных условиях. Согласно работам [Петров Ал.А., 1984; Воробьева Н.С. и др., 1975; 1977; 1979] образование углеводородов ряда адамантана в нефтях – это многостадийная реакция, которая может быть представлена следующей схемой:



Значения констант скоростей k_1 , k_2 , k_3 далеко не одинаковы, обычно $k_1 > k_2 \geq k_3$. Исследования показали, что нефтяные трицикланы состава

C₁₁–C₁₂ представлены главным образом неадамантановыми трицикланами, имеющими в основном структуру протоадамантановых углеводородов.

В работе [Гордадзе Г.Н. и Арефьев О.А., 1997] показано, что адамантаны состава C₁₀–C₁₃ присутствуют и в молодых, и в древних нефтях морского и континентального генезиса, в зрелых и незрелых нефтях, генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами. Адамантаны присутствуют в нефтях в соотношениях, далеких от равновесных. При этом концентрация более устойчивых изомеров метиладамантанов падает с увеличением молекулярной массы.

В ходе изучения распределения адамантанов состава C₁₁–C₁₃ в нефтях и конденсатах различного генезиса и степени преобразованности методом хромато-масс-спектрометрии по характеристическим ионам 135, 149 и 163 было выявлено, что в масс-фрагментограммах некоторых нефтей среди адамантанов присутствуют и другие углеводороды [Гордадзе Г.Н. и др., 1998]. Это нефти пермского и каменноугольного возраста Гремячинского и Дарвинского (Казахстан), Ашальчинского (Татария), баженовской свиты Салымского (Западная Сибирь) и других месторождений.

Нами предпринята попытка выяснения природы «посторонних» углеводородов, элюирующих в районе элюирования адамантанов и имеющих те же характеристические ионы, что и у адамантанов.

В качестве объектов исследования выбраны нефти баженовской и тюменской свит Салымского месторождения. В нефтях баженовской свиты в отличие от нефтей тюменской свиты присутствуют углеводороды, которые элюируют среди адамантанов и дают те же характеристические ионы, что и адамантаны.

Выводы относительно природы исходного нефтематеринского ОВ, степени зрелости ОВ и состава генерировавших нефти пород были сделаны на основании состава стерановых и терпановых углеводородов (табл. II.53, II.54).

Из таблиц видно, что в образовании нефтей баженовской и тюменской свит участвовало ОВ разной природы. Нефти обеих свит генерированы в глинистых толщах и степень преобразованности нефтей баженовской свиты значительно выше степени преобразованности нефти тюменской свиты (коэффициент зрелости по стеранам состава C₂₉ в нефтях баженовской свиты достиг равновесия – 0,85÷0,86, в то время как в нефти тюменской свиты этот коэффициент значительно ниже и равен 0,75).

Масс-хроматограммы адамантанов состава C₁₁–C₁₃ в нефтях баженовской и тюменской свиты до и после изомеризации над бромистым алюминием приведены на рис. II.59, II.60.

Основными направлениями распада молекулярных ионов 1- и 2-моноалкиладамантанов являются элиминирование алкильной группы с образованием адамантилиона (m/z 135). Распад молекулярного иона ди- и триметиладамантанов происходит путем элиминирования одной метильной группы с образованием ионов с m/z 149 и 163 соответственно.

Таблица II.53

Некоторые соотношения стеранов в нефтях Салымского месторождения

Отношение стеранов	Скв. 101, 2823–2880 м, баженовская свита, Ю ₀	Скв. 113, 2892–2924 м, баженовская свита, Ю ₀	Скв. 81, 3028–3040 м, тюменская свита, Ю ₄
$\frac{C_{27}}{C_{29}}$	0,85	0,96	0,62
$\frac{C_{28}}{C_{29}}$	0,83	0,89	0,69
$C_{27}:C_{28}:C_{29}$	32:31:37	34:31:35	27:30:43
$K_{зр}^2$	0,85	0,86	0,75
$\frac{диа}{рег}$	0,48	0,36	0,58
$\frac{C_{21}}{\Sigma C_{29}}$	24,7	20,4	22,3

Примечание. C_{27} , C_{28} , C_{29} – регулярные стераны состава C_{27} , C_{28} , C_{29} ; $K_{зр}^2 = \beta\beta C_{29}(20R+20S)/(\beta\beta(20R+20S)+\alpha\alpha C_{29}(20R))$; диа, рег – соответственно перегруппированные и регулярные стераны C_{29} .

Таблица II.54

Некоторые соотношения терпанов в нефтях Салымского месторождения

Отношение терпанов	Скв. 101, 2823–2880 м, баженовская свита, Ю ₀	Скв. 113, 2892–2924 м, баженовская свита, Ю ₀	Скв. 81, 3028–3040 м, тюменская свита, Ю ₄
$\frac{T_s}{T_m}$	5,2	2,1	1,2
$\frac{гопан}{Г_{30}}$	0,41	0,51	0,48
$\frac{M_{30}}{Г_{30}}$	0,08	0,08	0,13
$\frac{нео}{Г_{29}}$	0,77	0,91	0,29
$Г_{27}:Г_{29}:Г_{30}:Г_{31}$	20:16:38:26	15:18:35:32	4:18:38:30
$\frac{три}{пента}$	0,39	0,29	–

Примечание. Присутствует γ -церан.

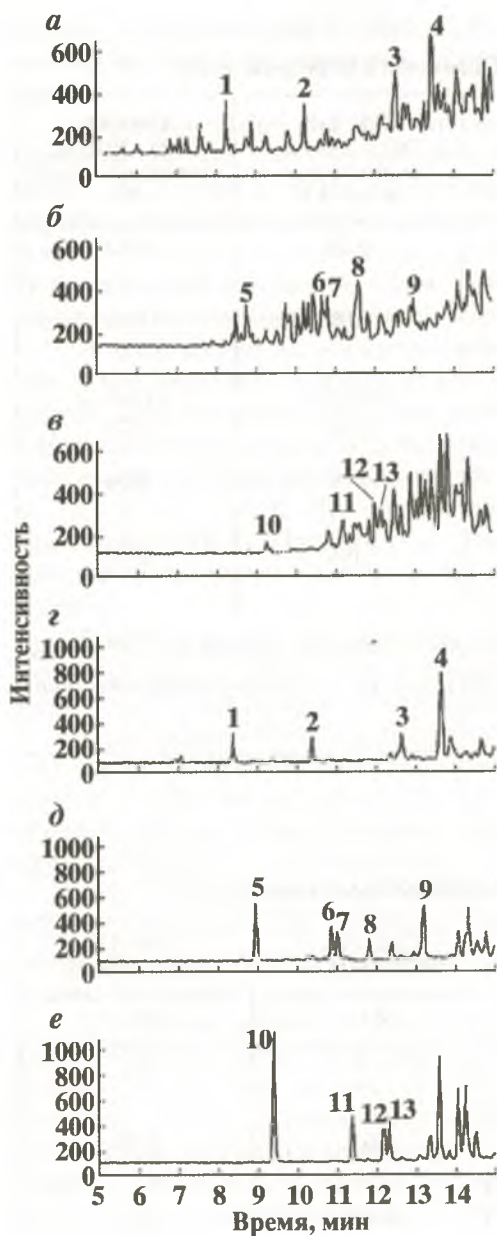


Рис. 11.59. Масс-фрагментограммы адамантанов состава C_{11} , C_{12} , C_{13} исходной ПЦП-фракции (а-в) и после изомеризации над бромистым алюминием в течение 96 ч (г-е) нефти Салымского месторождения – скв. 101, 2823–2880 м, баженовская свита, $Ю_0$ (m/z – а, г: 135; б, д: 149; в, е: 163). Для рис. 11.59, 11.60 номера пиков на масс-фрагментограммах соответствуют номерам пиков в табл. 11.55

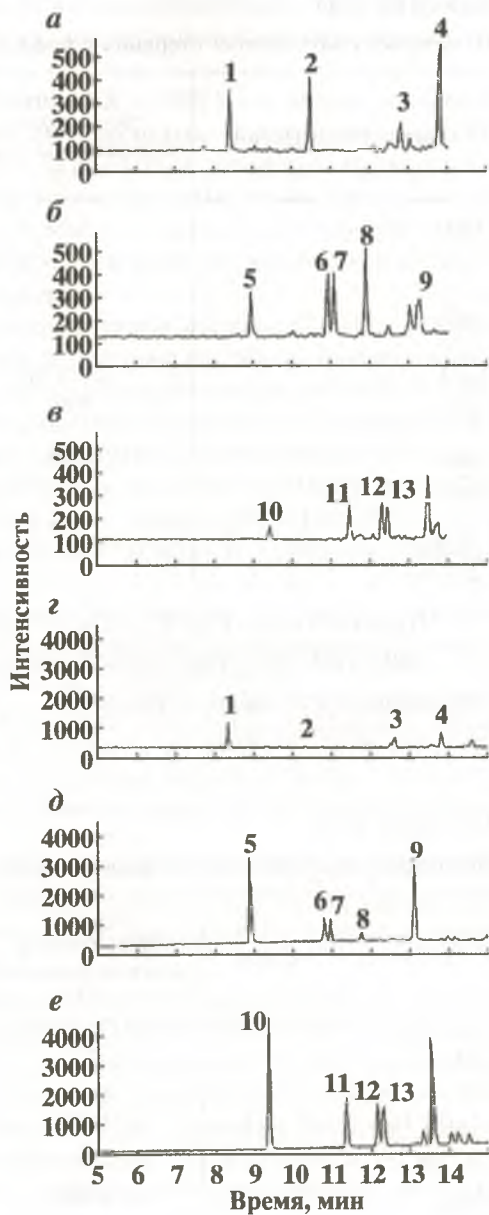


Рис. 11.60. Масс-фрагментограммы адамантанов состава C_{11} , C_{12} , C_{13} исходной ПЦП-фракции (а-в) и после изомеризации над бромистым алюминием в течение 96 ч (г-е) нефти Салымского месторождения – скв. 81, 3028–3040 м, тюменская свита, $Ю_4$ (m/z – а, г: 135; б, д: 149; в, е: 163)

Аналогичные характеристические ионы дают при распаде и другие углеводороды каркасного строения. Действительно, встречаются нефти, где среди адамантанов состава C_{11} , C_{12} и C_{13} элюируются углеводороды, дающие те же характеристические ионы, что и адамантаны. Одним из представителей таких нефтей являются нефти баженовской свиты Салымской площади. Причем в нефтях тюменской свиты Салымской площади «посторонние» пики среди адамантанов не наблюдаются.

Для выяснения природы «посторонних» пиков на масс-фрагментограммах проведена реакция изомеризации парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракций в присутствии бромистого алюминия нефтей баженовской и тюменской свит. Для исследования отбирали продукты изомеризации через 18 и 96 ч. В продуктах изомеризации ПЦП-фракций нефтей баженовской свиты, отобранных через 18 ч, «посторонние» пики еще присутствовали среди адамантанов; они, как правило, полностью преобразовывались (исчезали) через 96 ч.

В табл. II.55 представлены данные по распределению адамантанов состава C_{11} , C_{12} и C_{13} , а в табл. II.56 даны некоторые соотношения адамантанов в нефтях и продуктах изомеризации ПЦП-фракции в присутствии бромистого алюминия. Там же приведены данные о равновесных концентрациях адамантанов при 300 К.

Таблица II.55

Распределение адамантанов состава C_{11} – C_{13} в нефтях Салымского месторождения до и после изомеризации ПЦП-фракции над бромистым алюминием

Номер пика на масс-фрагментограмме	Углеводород	Скважина 101, 2823–2880 м, баженовская свита, $Ю_0$			Скважина 113, 2892–2924 м, баженовская свита, $Ю_0$			Скважина 81, 3028–3040 м, тюменская свита, $Ю_4$			В равновесии при 300 К
		1*	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	1-МА	53,6	44,4	54,5	53,1	42,9	47,8	44,6	55,0	91,7	98,0
2	2-МА	46,4	55,6	45,5	46,9	57,1	52,1	55,4	45,0	8,3	2,0
5	1,3-ДМА	12,0	13,0	23,6	17,9	15,3	14,3	11,4	13,3	54,4	92,5
6	цис-1,4-ДМА	8,4	9,8	12,7	7,7	10,2	9,5	15,8	19,1	16,0	3,0
7	транс-1,4-ДМА	8,4	9,8	10,8	7,7	10,2	9,5	15,8	16,2	14,4	3,0
8	1,2-ДМА	16,9	17,9	8,8	15,4	11,2	15,9	22,2	13,3	6,4	1,4
3	1-ЭА	21,7	10,6	10,8	15,4	10,2	11,1	7,0	12,1	6,4	0,1
4	2-ЭА	32,5	38,9	33,3	35,9	42,9	39,7	27,8	26,0	2,4	–
10	1,3,5-ТМА	11,4	9,4	43,8	8,0	22,9	33,3	8,1	16,5	49,1	92,5
11	1,3,6-ТМА	20,0	18,8	15,1	32,0	16,7	16,7	22,6	23,3	18,7	3,0
12	цис-1,3,4-ТМА	25,7	31,2	10,9	24,0	18,7	19,0	25,8	21,4	16,1	1,5
13	транс-1,3,4-ТМА	20,0	18,7	12,6	16,0	16,7	16,7	21,0	24,3	14,3	1,5
9	1-Э-3-МА	22,9	21,9	17,6	20,0	25,0	14,3	22,5	14,5	1,8	1,5

*1 – исходная парафино-циклопарафиновая фракция (ПЦП); 2 – ПЦП после 18 ч изомеризации над $AlBr_3$; 3 – ПЦП после 96 ч изомеризации над $AlBr_3$.

Примечание. МА – метиладамантан; ДМА – диметиладамантан; ТМА – триметиладамантан; ЭА – этиладамантан.

Таблица II.56

Некоторые соотношения адамантанов состава C_{11} – C_{13} в нефтях Салымского месторождения до и после изомеризации ПЦП-фракции над бромистым алюминием

Отношение адамантанов	Скв. 101, 2823–2880 м, баженовская свита, Ю ₀			Скв. 113, 2892–2924 м, баженовская свита, Ю ₀			Скв. 81, 3028–3040 м, тюменская сви- та, Ю ₄			В рав- нове- сии при 300 К
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
$\frac{C_{11}}{C_{13}}$	0,8	0,6	0,2	0,9	0,6	0,5	0,9	0,5	0,1	–
$\frac{C_{12}}{C_{13}}$	2,4	1,9	0,9	3,0	2,0	1,5	2,5	1,7	0,6	–
$\frac{1\text{-МА}}{(1+2\text{-МА}) \%}$	53,6	44,4	54,5	53,1	42,9	47,8	44,6	55,0	91,7	98,0
$\frac{1\text{-ЭА}}{(1+2\text{-ЭА}) \%}$	40,0	21,3	24,4	30,0	19,2	21,8	20,1	31,8	72,7	99,9
$\frac{1,3\text{-ДМА}}{(1,3+1,2+1,4\text{-ДМА})}$	26,3	25,8	42,1	36,8	32,6	29,0	17,5	21,5	59,6	92,6
$\frac{1,3,5\text{-ТМА}}{(1,3,5+1,3,6+1,3,4\text{-ТМА}) \%}$	14,8	12,0	53,1	10,0	30,5	38,9	10,5	19,3	50,0	93,9
$\frac{\text{цис-1,4-ДМА}}{\text{транс-1,4-ДМА}}$	1,0	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0
$\frac{\text{цис-1,3,4-ТМА}}{\text{транс-1,3,4-ТМА}}$	1,3	1,7	0,9	1,5	1,1	1,1	1,2	0,9	1,1	1,0

Примечание. 1 – исходная парафино-циклопарафиновая фракция (ПЦП); 2 – ПЦП после 18 ч изомеризации над $AlBr_3$; 3 – ПЦП после 96 ч изомеризации над $AlBr_3$.

В продуктах изомеризации можно было ожидать увеличение относительной концентрации термодинамически более устойчивых изомеров адамантанов. Однако, как видно из таблиц, такое явление наблюдается только в изомеризатах ПЦП-фракции нефти тюменской свиты.

Так, отношение 1-МА/(1+2-МА) % в продуктах изомеризации ПЦП-фракции нефтей баженовской свиты изменяется незначительно, в то время как в нефти тюменской свиты в результате изомеризации значительно увеличивается термодинамически более устойчивый изомер 1-метиладамантан. Отношение 1-ЭА/(1+2-ЭА) % в отличие от нефти тюменской свиты в нефтях баженовской свиты уменьшается. Это явление объясняется тем, что в первую очередь изомеризуются в нефтях баженовской свиты присутствующие в них «протоадамантановые» (предшественники адамантанов) структуры в кинетически более благоприятный, но термодинамически менее устойчивый изомер 2-этиладамантан (известно, что изомеризация «протоадамантановых» трицикланов в ада-

мантанах протекает значительно быстрее изомеризации самых адамантанов) [Воробьева Н.С. и др., 1975, 1977, 1979; Петров Ал.А., 1984]. Дополнительным подтверждением того, что «посторонние» пики, наблюдаемые среди адамантанов, являются предшественниками адамантанов, может быть то, что в продуктах глубокой изомеризации над бромистым алюминием на масс-фрагментограммах с m/z 135, 149 и 163 они отсутствуют.

В продуктах изомеризации ПЦП-фракции нефти тюменской свиты наблюдается закономерное увеличение термодинамически более устойчивых изомеров адамантанов – 1-метиладамантана (C_{11}), 1-этиладамантана и 1,3-диметиладамантана (C_{12}), а также 1,3,5-триметиладамантана (C_{13}). Это связано с отсутствием «протоадамантановых» структур в этом образце и, следовательно, катализатор работает только на изомеризацию адамантанов.

В образцах нефтей баженовской свиты также наблюдается увеличение относительной концентрации термодинамически более устойчивого изомера 1,3,5-триметиладамантана уже после 18 ч изомеризации. Это также связано с отсутствием «протоадамантановых» структур на масс-фрагментограммах с m/z 163 в этих образцах.

В продуктах изомеризации ПЦП-фракции нефтей как баженовской, так и тюменской свит обнаружено закономерное увеличение относительной концентрации адамантанов состава C_{13} . Так, отношение адамантанов C_{11}/C_{13} падает от 0,9 до 0,1, а отношение C_{12}/C_{13} уменьшается от 2,5 до 0,6. Действительно, образование тризамещенных адамантанов состава C_{13} протекает с меньшей скоростью, чем образование моно- и дизамещенных адамантанов [Багрий Е.И. и др., 1971]. Таким образом, можно предположить, что отношение адамантанов C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} может отражать степень преобразования ОВ.

В продуктах изомеризации ПЦП-фракции нефтей баженовской и тюменской свит в некоторых случаях увеличивается отношение *цис*-1,4-ДМА/*транс*-1,4-ДМА и уменьшается отношение *цис*-1,3,4-ТМА/*транс*-1,3,4-ТМА.

В заключение следует отметить, что указанные выше выводы о генезисе углеводородов ряда адамантана совпадают с предложенной схемой авторами работ [Петров Ал.А., 1984; Воробьева Н.С. и др., 1975; 1977; 1979] схемой, с той лишь разницей, что в некоторых нефтях встречаются и такие структуры, которые в природных условиях не способны изомеризоваться в углеводороды ряда адамантана; они изомеризуются с трудом в присутствии бромистого алюминия. Это заключение базируется на том, что в более преобразованных нефтях баженовской свиты они присутствуют в значительных количествах в отличие от близкой по возрасту катагенно менее преобразованной нефти тюменской свиты. Следовательно, решающую роль в образовании углеводородов ряда адамантана играет природа исходного органического вещества, и наличие или отсутствие на масс-фрагментограммах с m/z 135, 149 и 163 «протоадамантановых» структур может служить генетическим признаком.

7.3.2. ОБРАЗОВАНИЕ АДАМАНТАНОВ ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ Н-АЛКАНОВ

Адамантаны и диамантаны считаются преобразованными углеводородами, так как о присутствии подобных структур, имеющих в основе адамантановый или диамантановый фрагмент, в биосинтезируемом веществе ничего не известно. В то же время углеводороды каркасного строения найдены как в легких фракциях нефтей, так и в продуктах мягкого термоллиза смол, асфальтенов и высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей, а также в рассеянном органическом веществе и продуктах термоллиза керогена пород. Эти соединения встречаются в органическом веществе как морского, так и континентального генезиса разной степени преобразованности, генерированного в различных литолого-фациальных условиях [Гордадзе Г.Н. и Арефьев О.А., 1997; Гордадзе Г.Н., 2002].

Вопрос о генезисе углеводородов каркасного строения интересовал исследователей еще со времени открытия адамантана в нефти. В настоящее время считается, что адамантаны и диамантаны в нефтях образовались при каталитических перегруппировках полициклических нафтеных углеводородов. Действительно, многочисленные работы по катализу индивидуальных полициклических нафтеных углеводородов показали, что в условиях кислотного катализа они превращаются в адамантаноиды как термодинамически наиболее устойчивые структуры [Петров Ал.А., 1984; Багрий Е.И., 1989]. Ввиду того, что в нефтях присутствует большое количество полицикланов, то природные глины и алюмосиликаты при определенных условиях могли бы сыграть роль катализаторов их превращения в углеводороды каркасного строения. В работе [Гируц М.В. и др., 2005б] было показано, что в нефтях присутствуют не только низкомолекулярные протоадамантаны и протодиамантаны, о чем было уже известно, но и высокомолекулярные, из которых в процессе кислотного катализа генерируются в результате деструктивной изомеризации адамантаны и диамантаны. С этой точки зрения трудно объяснить наличие каркасных структур в нефтях и органическом веществе пород, генерированных карбонатными толщами, не обладающими каталитической активностью. Противоречит такой схеме образования адамантаноидов и факт присутствия их в органическом веществе с низкой степенью зрелости [Гордадзе Г.Н. и Арефьев О.А., 1997]. Кроме того, трудно представить, что в таких биополимерах, как асфальтены и, тем более, кероген, происходит изомеризация с образованием адамантанов и диамантанов. Таким образом, на основании вышесказанного естественно предположить, что могут существовать и другие, пока неизвестные механизмы образования углеводородов каркасного строения.

Недавно было найдено, что углеводороды ряда диамантана присутствуют и в органическом веществе кристаллического фундамента [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2004]. В частности, найдены диамантан (C_{14}) и все три теоретически возможных изомера метилдиамтанов (C_{15}).

Было показано, что относительное распределение метилдиамантанов далеко от термодинамического равновесия, а также то, что общее распределение диамантанов состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе кристаллического фундамента отличается от их распределения в органическом веществе вышележащих осадочных толщ. Так, для органического вещества осадочных толщ характерны более высокие концентрации диамантана и термодинамически более устойчивого 4-метилдиаматана (4-МД) по сравнению с 1- и 3-МД. В органическом веществе осадочных толщ распределение метилдиамантанов как бы стремится к равновесию (устойчивость падает в ряду 4-МД > 1-МД > 3-МД), в кристаллическом фундаменте же наблюдается несколько иная картина: 3-МД > 4-МД > 1-МД. В работе отмечается, что хотя распределение диамантанов состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе кристаллического фундамента и не соответствует таковому в девонских и каменноугольных нефтях Татарстана, разнообразие их состава позволяет предположить возможность обнаружения в породах кристаллического фундамента и такого органического вещества, которое было бы близко по распределению диамантанов к найденным нефтям.

Присутствие в органическом веществе кристаллического фундамента диамантанов, а также биомаркеров (как циклических, так и ациклических) представляет особый интерес в свете проблемы нефтегазоносности фундамента. Углеводороды кристаллического фундамента имеют явно миграционный характер. Об этом свидетельствуют практически полное отсутствие керогена, малое содержание смол и отсутствие асфальтенов в органическом веществе пород фундамента [Грунис Е.Б. и др., 2004]. Кроме того, трудно представить, что в сильнометаморфизованных породах, подвергшихся воздействию очень высоких температур, могли бы сохраниться молекулы биомаркеров, особенно высокомолекулярные. Что касается диамантанов, то в работе [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2004] высказывается мнение, что они не могли образоваться из ювенильных углерода и водорода. Можно было бы предположить контаминацию кристаллического фундамента углеводородами органического вещества вышележащих осадочных толщ. Однако, как было сказано, распределение как углеводородов-биомаркеров, так и диамантанов в органическом веществе кристаллического фундамента и вышележащих осадочных толщ различается [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2004]. То есть присутствие указанных углеводородов в органическом веществе кристаллического фундамента может навести на мысль о том, что глубинную теорию происхождения нефти (но не неорганическую) исключать нельзя. Такое предположение подтверждается и имеющимися в литературе некоторыми косвенными данными о существовании феномена постоянной подпитки углеводородами из кристаллического фундамента действующих сегодня месторождений Татарстана [Кристаллический..., 2006; Гордадзе Г.Н. и др., 2000].

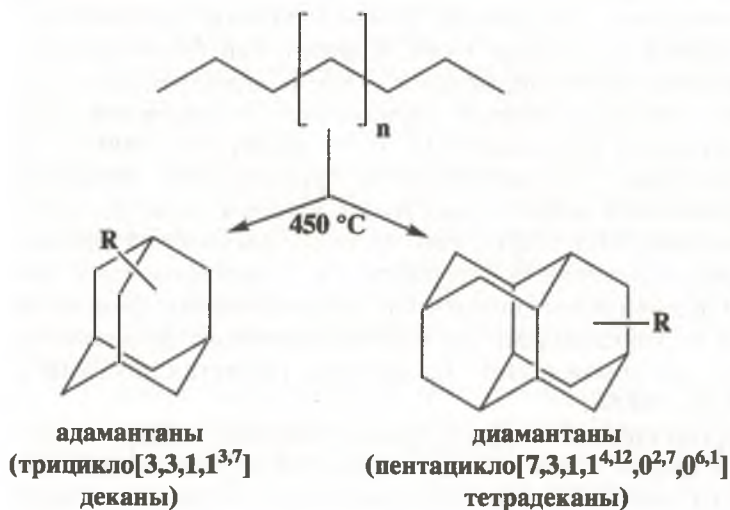
Сторонники неорганической теории происхождения нефти неправильно считают, что в нефти углеводороды находятся в равновесном состоянии и, в частности, относительные концентрации *n*-алканов в неф-

тях соответствуют равновесным при температурах $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Тихомолова Т.В. и Гордадзе Г.Н., 1971]. Вместе с тем, в отличие от циклических и ациклических углеводородов-биомаркеров, образование *n*-алканов из ювенильных углерода и водорода в принципе возможно. Это хорошо известный в промышленности процесс прямого синтеза углеводородных продуктов из CO и H_2 по методу Фишера–Тропша. В этом процессе образуются смеси алифатических углеводородов (парафинов и олефинов) с числом углеродных атомов от C_1 до примерно $\text{C}_{30}\text{--C}_{45}$. Можно также упомянуть аналогичный процесс Кёльбея–Энгельгарта – образование смесей алифатических углеводородов, преимущественно олефинов, из CO и H_2O .

В свою очередь представлял интерес генезис углеводородов каркасного строения – адамантанов и диамантанов, в частности возможность образования подобных структур из тех соединений, которые теоретически могут образоваться из ювенильного углерода и водорода. В этой связи нами предпринята попытка выяснить возможность образования углеводородов ряда адамантана и диамантана из *n*-алканов при высоких температурах.

В качестве объекта исследования были отобраны индивидуальные *n*-алканы с разной длиной углеродной цепочки, как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода в молекуле [Гордадзе Г.Н. и Гируц М.В., 2008а; 2008б]. Были взяты индивидуальные *n*-алканы состава $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$, $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ и $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, которые подвергали крекингу при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч. Продукты термического крекинга *n*-алканов подвергали хромато-масс-спектрометрическому анализу. Определялись адамантаны состава $\text{C}_{10}\text{--C}_{13}$, диамантаны состава $\text{C}_{14}\text{--C}_{16}$ и *n*-алканы.

В результате высокотемпературного термического крекинга нормальных алканов образуются адамантан, диамантан и все теоретически возможные изомеры адамантанов состава $\text{C}_{11}\text{--C}_{13}$ и диамантанов состава $\text{C}_{15}\text{--C}_{16}$:



На рис. П.61 и П.62 приведены типичные масс-хроматограммы адамантанов и диамантанов, образующихся в результате высокотемпературного крекинга *n*-алканов.

В табл. П.57 приведены относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов в продуктах термического крекинга индивидуальных *n*-алканов. Как видно из таблицы, относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов довольно близки, они

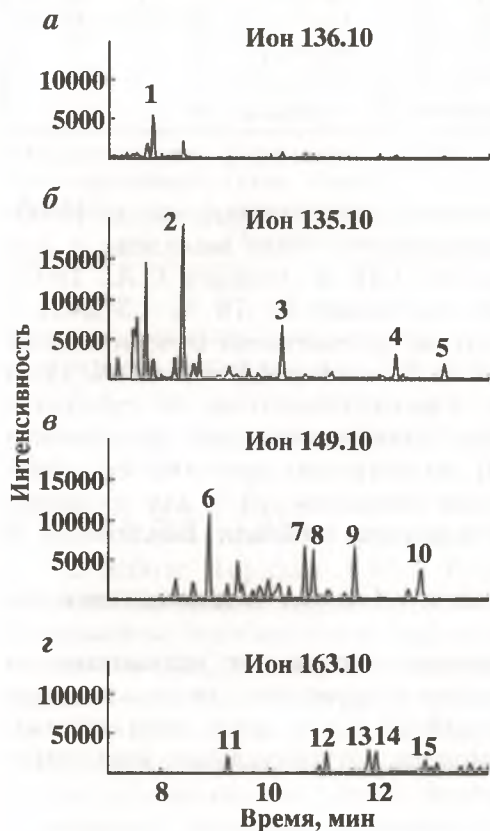


Рис. П.61. Типичные масс-хроматограммы адамантанов состава C_{10} – C_{13} , образующихся в результате высокотемпературного крекинга *n*-алканов на примере n - $C_{22}H_{46}$.

Цифрами обозначены: 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этил адамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан

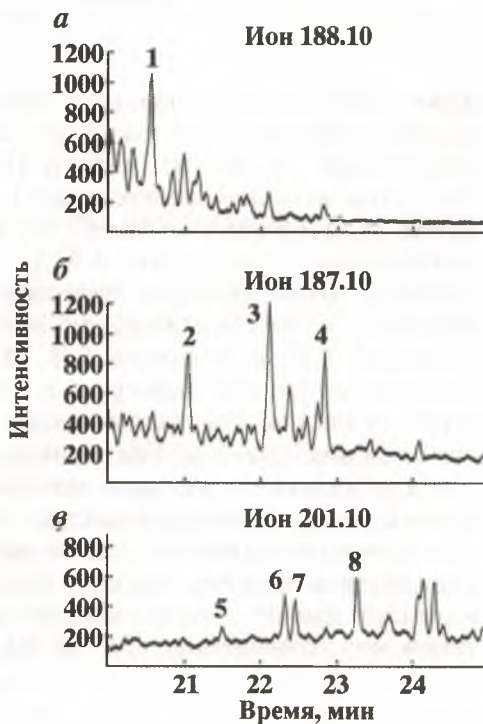


Рис. П.62. Типичные масс-хроматограммы диамантанов состава C_{14} – C_{16} , образующихся в результате высокотемпературного крекинга *n*-алканов на примере n - $C_{22}H_{46}$.

Цифрами обозначены: 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан

Таблица II.57

Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамтанов (%) в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов

Исходный алкан	Адамантаны			Диамтананы	
	1-МА	1,3-дМА	1,3,5-тМА	4-МД	4,9-дМД
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	73	29	17	29	11
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	74	31	15	28	8
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	75	31	14	27	8
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	76	32	15	25	11
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	69	28	15	24	9
В равновесной смеси	98	92,5	92,5	87	61,5

Примечание. А – адамантан, Д – диамтанан, М – метил, д – ди-, т – три-.

ниже равновесных и падают с увеличением молекулярной массы. Необходимо отметить, что такая же закономерность была выявлена и для генетически различных нефтей [Гордадзе Г.Н. и Арефьев О.А., 1997]. Так, относительное содержание 1-МА составляет 69–76 %, 1,3-дМА – 28–32 %, 1,3,5-тМА – 14–17 %. В случае диамтанов относительные концентрации следующие: 4-МД – 24–29 % и 4,9-дМД – 8–11 %. Если сравнить относительное содержание 4-метилдиамтанана в продуктах крекинга и в органическом веществе кристаллического фундамента [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2004], то нетрудно заметить, что в последнем случае оно варьирует в большем диапазоне: 18 % для органического вещества кристаллического фундамента площади Бавлинская и 26–37 % для площади Уратьминская.

Групповой состав адамантанов состава C₁₀–C₁₃ и диамтанов состава C₁₄–C₁₆ приведен в табл. II.58.

Нетрудно заметить, что относительное содержание адамантанов и диамтанов близко, причем наибольшее содержание среди алкиладамантанов имеют диметилзамещенные (40–44 %), а среди алкилдиамтанов монозамещенные (54–58 %) гомологи. Относительные concentra-

Таблица II.58

Распределение адамантанов состава C₁₀–C₁₃ и диамтанов состава C₁₄–C₁₆ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов

Исходный алкан	Адамантаны				Диамтананы		
	A ₁₀ :A ₁₁ :A ₁₂ :A ₁₃	$\frac{A_{11}}{A}$	$\frac{A_{12}}{A_{11}}$	$\frac{A_{13}}{A_{12}}$	D ₁₄ :D ₁₅ :D ₁₆	$\frac{D_{15}}{D}$	$\frac{D_{16}}{D_{15}}$
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	7:29:44:20	4,3	1,5	0,4	15:55:30	3,8	0,6
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	7:30:44:19	4,5	1,4	0,4	17:54:29	3,1	0,5
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	7:33:43:17	5,1	1,3	0,4	16:56:28	3,4	0,5
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	9:37:40:14	4,1	1,1	0,4	16:57:27	3,2	0,5
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	9:33:43:15	3,9	1,3	0,3	17:58:25	3,4	0,4

Таблица II.59

Распределение адамантанов состава $C_{10}-C_{12}$ и диамантанов состава $C_{14}-C_{16}$ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов и органическом веществе изученных образцов пород кристаллического фундамента

Объект исследования		Метилдиамантаны (%)			$\frac{A}{D}$	$\frac{A_{11}}{D_{15}}$	$\frac{A_{12}}{D_{16}}$	$\frac{D}{D+\sum D_{15}}, \%$
		4-МД	1-МД	3-МД				
Продукты термического крекинга	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	29	50	21	8	9	26	21
	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	28	52	20	8	11	29	24
	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	27	49	25	9	13	33	23
	<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	25	56	18	10	13	29	24
	<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	24	57	19	9	11	31	23
ОВ кристаллического фундамента площади	Уральминская (средние данные)	33	24	43	—	—	—	16
	Бавлинская	18	11	71	—	—	—	12

ции незамещенных адамантана и диамантана наименьшие среди своих гомологов: соответственно 7–9 % и 15–17 %.

Как уже упоминалось, метилзамещенные диамантаны в порядке увеличения термодинамической устойчивости располагаются следующим образом:

$$4\text{-МД} > 1\text{-МД} > 3\text{-МД}.$$

В работе [Гордадзе Г.Н. и Русинова Г.В., 2004] было показано, что во всех изученных образцах органического вещества кристаллического фундамента относительное содержание термодинамически наименее устойчивого 3-МД выше, чем содержание термодинамически более устойчивых 4- и 1-МД. В случае термического крекинга *n*-алканов, как видно из табл. II.59 и рис. II.63, наибольшее относительное содержание имеет 1-МД (относительная концентрация 49–57 %), занимающий промежуточное положение по устойчивости между 4-МД и 3-МД. Среди двух оставшихся изомеров метилдиамантанов 3-МД имеет относительную концентрацию ниже, чем 4-МД. Из табл. II.59 видно, что относительное содержание диамантана в случае продуктов крекинга *n*-алканов несколько больше, чем в органическом веществе кристаллического фундамента: 21–24 % против 12–17 %.

Также из табл. II.59 видно, что при термическом крекинге *n*-алканов образуется гораздо больше адамантанов, чем диамантанов, причем с увеличением количества заместителей относительное содержание адамантанов по сравнению с диамантами значительно увеличивается.

Как и следовало ожидать, кроме углеводородов каркасного строения (адамантанов и диамантанов) в результате высокотемпературного крекинга образуется гомологический ряд *n*-алканов с числом углеродных

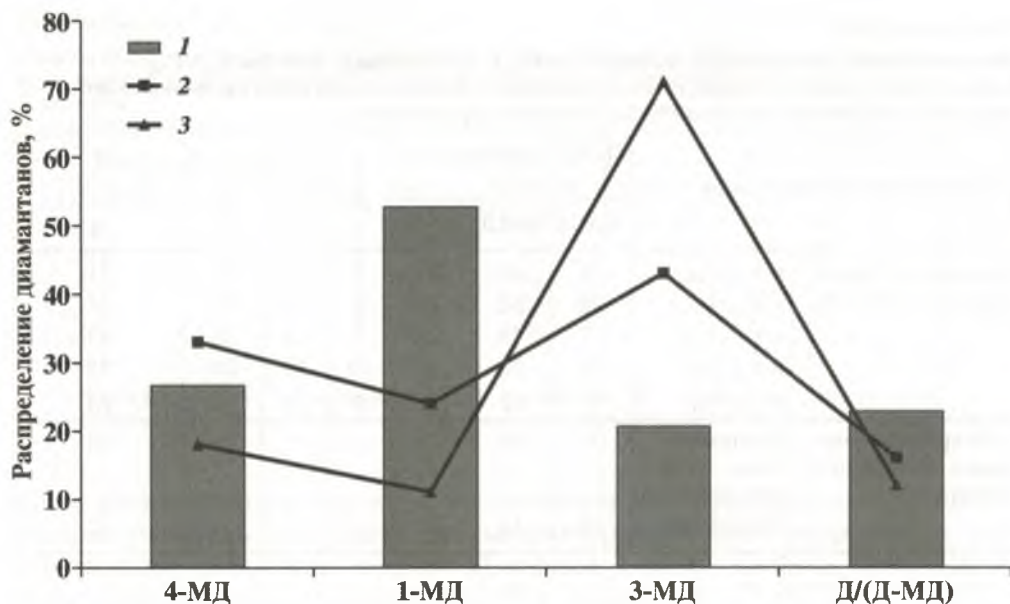


Рис. П.63. Распределение диамантанов состава $C_{14}-C_{15}$ в продуктах термического крекинга n -алканов (средние значения) и органическом веществе кристаллического фундамента:

1 – продукты крекинга n -алканов; 2 – кристаллический фундамент, Уратьминская площадь; 3 – кристаллический фундамент, Бавлинская площадь

атомов до 35 (включительно) и кокс. Образования насыщенных циклических углеводородов не наблюдается.

7.3.3. НОВЫЙ ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АДАМАНТАНОВ $C_{10}-C_{17}$

В главе 4 были рассмотрены закономерности распределения циклических углеводородов в продуктах термоллиза и термокатализа некоторых кислородсодержащих соединений – предшественников нефти. Кроме образования углеводородов-биомаркеров в результате термоллиза и катализа кислородсодержащих предшественников нефтяных углеводородов интересовало также: образуются ли при этом углеводороды каркасного строения, в частности, адамантаны. И если образуются, то каково их относительное распределение.

Для исследования были выбраны следующие кислородсодержащие органические соединения: стеариновая кислота $n-C_{18}H_{38}O_2$ (соединение, имитирующее исходное органическое вещество с нормальной насыщенной цепочкой), преобладающее, как известно, в ОВ континентального происхождения; оливковое масло, содержащее около 80 % олеиновой кислоты (C_{18} , все кислоты в виде триглицеридов), моделирующее ту часть исходного ОВ, которая представлена кислотами с одной двойной связью; подсолнечное масло, содержащее 55–65 % линолевой кислоты (C_{18}) и 33–36 % олеиновой кислоты; касторовое масло, содержащее 80–

85 % рицинолевой кислоты (оксипроизводное олеиновой кислоты). Из рицинолевой кислоты в присутствии глин образуется линолевая кислота (C_{18}), которая по свойствам моделирует ту часть биомассы, которая представлена динепредельными кислотами. Льняное масло, содержащее 45–50 % линолевой кислоты, 22 % линоленовой кислоты и 15–25 % олеиновой кислоты, моделирует ту часть исходного ОВ, которая преимущественно представлена тринепредельными кислотами.

Катализ проводили при 300 °С в течение 5 ч на алюмосиликатном катализаторе, который предварительно активировали на воздухе при 400 °С в течение 3 ч. Продукты катализа касторового масла отбирали через 3, 5, 7 и 10 ч.

Как показали результаты исследования, в результате мягкого термоллиза (300–320 °С) кислородсодержащих предшественников нефтяных углеводородов адамантаны не образуются, в то время как в результате катализа этих соединений с алюмосиликатным катализатором образуются моноалкиладамантаны C_{11} – C_{17} . На рис. II.64 приведены масс-хроматограммы моноалкиладамантанов (m/z 135), образовавшихся в результате катализа льняного масла; и для сравнения (на примере нефти месторождения Дунга) – типичная масс-хроматограмма адамантанов нефти. Видно, что из монозамещенных адамантанов и в нефти и в продуктах катализа присутствуют дуплеты метил- и этиладамантанов. Однако кроме них в продуктах катализа наблюдается еще пять неизвестных дуплетов с тем же характеристическим ионом m/z 135. Времена удерживания, соответственно, первых и вторых пиков этих дуплетов (включая метил- и этиладамантаны) ложатся на прямые, что хорошо видно из рис. II.65 и табл. II.60. Это свидетельствует о том, что мы имеем дело с двумя гомологическими рядами, первыми членами которых являются, соответственно, 1-метил, 1-этил и 2-метил, 2-этиладамантаны. Строение этих неизвестных углеводородов было подтверждено встречным синтезом по реакции Вюрца, исходя из 1- и 2-бромадамантанов и соответствующих *n*-алкилбромидов. Таким образом было установлено, что ранее неизвестные углеводороды с m/z 135 принадлежат к гомологическим рядам 1- и 2-алкиладамантанов до 1- и 2-*n*-гептиладамантанов включительно.

Из табл. II.61 видно, что с увеличением длины алкильного заместителя общее содержание алкиладамантанов уменьшается. Необходимо отметить, что при увеличении степени катализа, оцениваемого по относительному содержанию термодинамически более устойчивого изомера 1-метиладамантана (>75 %) в катализатах, остаются только 1- и 2-метил- и этиладамантаны, которые обычно присутствуют в нефтях. В литературе отсутствуют данные о наличии в нефтях моноалкилзамещенных углеводородов ряда адамантана выше C_{12} [Гордадзе Г.Н., 2008].

В табл. II.61 и на рис. II.66 на примере катализаторов касторового масла показано, как меняется относительное содержание алкиладамантанов с увеличением степени катализа (степень катализа увеличивается от образца 4 к образцу 7, что видно по увеличивающейся относительной концентрации 1-метиладамантана). Аналогичная закономерность наблю-

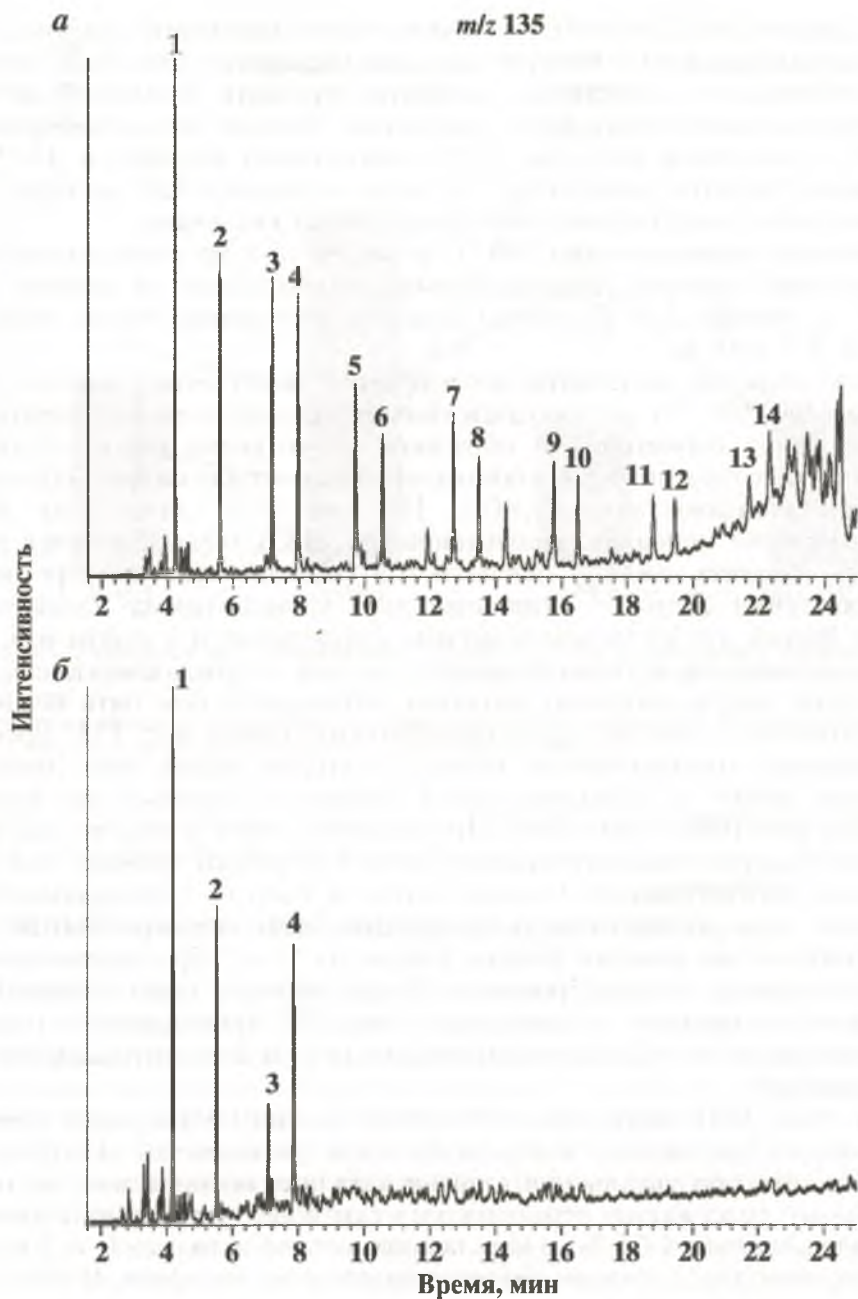
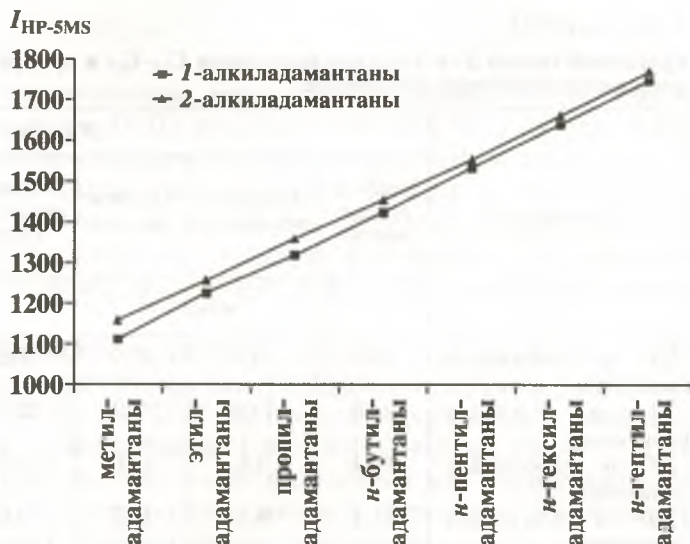


Рис. 11.64. Типичные масс-хроматограммы адамантанов C₁₁-C₁₇ на примере продуктов катализа льняного масла (а) и нефти месторождения Дунга, скв. 3, 2865-2882 м (б).

Расшифровка пиков: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 – соответственно 1-метил, 1-этил, 1-пропил, 1-*n*-бутил, 1-*n*-пентил, 1-*n*-гексил, 1-*n*-гептиладамантаны; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 – соответственно 2-метил, 2-этил, 2-*n*-пропил, 2-*n*-бутил, 2-*n*-пентил, 2-*n*-гексил, 2-*n*-гептиладамантаны

Рис. П.65. Индексы удерживания на НР-5MS *n*-алкиладамантанов C₁₁–C₁₇



дается и в катализатах других кислородсодержащих соединений, используемых в работе. Таким образом, исходя из наших результатов, можно предположить, что, скорее всего, длинноцепочечные алкиладамантаны образуются лишь на ранних стадиях катагенеза, и затем, по мере созревания органического вещества, они крекируются до метил- и этилзамещенных адамантанов.

Таблица П.60

Индексы удерживания на НР-5MS и температуры кипения 1- и 2-моноалкиладамантанов состава C₁₁ – C₁₇

Число атомов углерода в молекуле адамантана	$I_{уд}^{НР-5MS}$		$T_{кип}^{\circ C}$	
	1- <i>n</i> -алкиладамантаны	2- <i>n</i> -алкиладамантаны	1- <i>n</i> -алкиладамантаны	2- <i>n</i> -алкиладамантаны
11	1112	1159	198,4	207,8
12	1226	1258	220,9	227,0
13	1320	1360	238,8	246,4
14	1425	1455	258,3	263,4
15	1535	1555	276,6	279,8
16	1642	1663	293,7	297,1
17	1750	1772	310,0	313,1

Примечание. $I_{уд} = n \cdot 100 + L / M - 100$, где n – число атомов углерода в ближайшем нижекипящем *n*-алкане; L – расстояние между пиками исследуемого углеводорода и нижекипящего *n*-алкана; M – расстояние между *n*-алканами. Температура кипения рассчитана по индексам удерживания.

Таблица II.61

Групповой состав 1- и 2-алкиладамантанов C_{11} – C_{17} в продуктах катализа кислородсодержащих соединений

Углеводород	Образец							
	Подсол- нечное масло	Оливко- вое масло	Льняное масло	Стеари- новая ки- слота	Касторовое масло через			
	через 5 ч				3 ч	5 ч	7 ч	10 ч
Σ 1- и 2-метилада- мантанов	36,3	47,5	35,5	59,9	17,1	37,0	56,2	85,0
Σ 1- и 2-этилада- мантанов	24,6	21,6	23,9	23,2	16,0	22,0	20,4	15,0
Σ 1- и 2-пропилада- мантанов	13,4	9,3	12,6	9,9	11,2	13,7	8,2	–
Σ 1- и 2-бутилада- мантанов	11,4	6,3	10,7	4,0	13,4	11,3	5,1	–
Σ 1- и 2-пентилада- мантанов	7,4	4,2	7,6	1,3	15,4	8,7	3,5	–
Σ 1- и 2-гексилада- мантанов	3,9	5,3	4,9	0,7	15,7	5,6	3,3	–
Σ 1- и 2-гептилада- мантанов	3,0	5,8	4,8	1,0	11,2	1,7	3,3	–

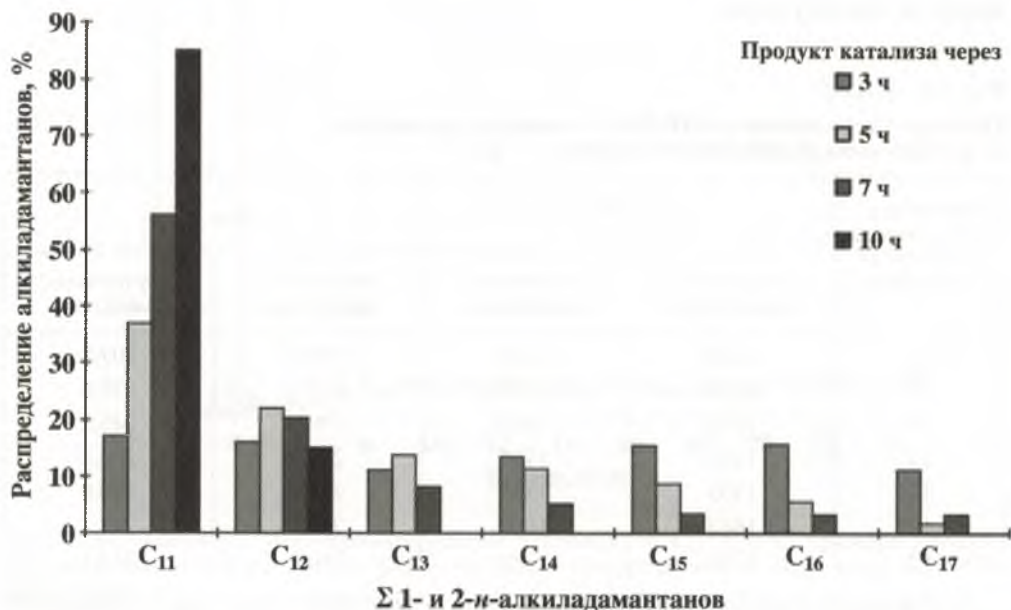


Рис. II.66. Изменение группового состава 1- и 2-алкиладамантанов в зависимости от степени превращения на примере касторового масла

7.3.4. ТРИАМАНТАНЫ

На рис. П.67, *а* представлены масс-хроматограммы с m/z 240 и 239 недепарафинизированной ПЦП фракции 150–350 °С, а на рис. П.68, *а* – депарафинизированной фракции, соответственно, нефти и конденсата Калмыкии, которые, как было указано выше, богаты углеводородами каркасного строения (в том числе, триамантами). Видно, что на масс-хроматограммах присутствует большое количество посторонних пиков, большая часть которых не исчезает даже после депарафинизации фракции.

Анализ термодиффузионных фракций показал, что произошло разделение углеводородов. В частности, как и следовало ожидать, в нижних секциях колонки (рис. П.67, *б* и П.68, *в*), сконцентрировались полициклические углеводороды, триамантан и 9-метилтриамантан. Из рис. П.67 и П.68 нетрудно заметить, что как в исходной смеси для термодиффузионного разделения, так и в термодиффузионных фракциях, отобранных с нижних секций колонки, относительное содержание группы углеводородов, элюирующейся после триамантана (36–42 мин), практически не изменилось. Это свидетельствует о том, что эти углеводороды, как было отмечено выше, являются полициклическими углеводородами. Подтверждением такого вывода является полное отсутствие на масс-хроматограммах с m/z 240 этой группы углеводородов (рис. П.68, *б*, 36–42 мин) в термодиффузионных фракциях, отобранных с верха колонки (секции № 1–5).

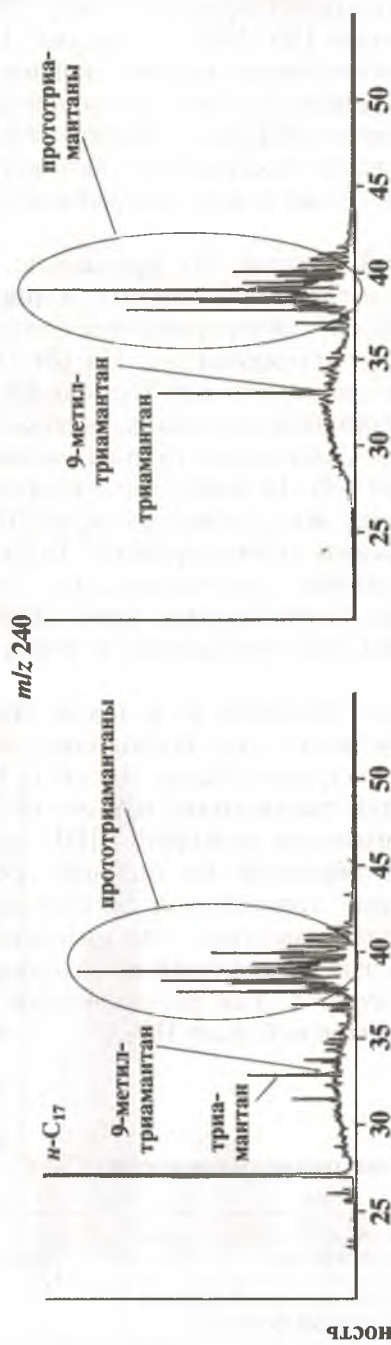
Из сопоставления масс-хроматограмм фракции до и после термодиффузионного распределения можно заключить, что посторонние углеводороды не затрудняют идентификацию триамантанов. В табл. П.62 представлены относительные концентрации триамантана и 9-метилтриамантана, рассчитанные по масс-хроматограммам исходной ПЦП фракции и термодиффузионной фракции, отобранной из нижней секции термодиффузионной колонки. Содержание триамантана рассчитывали по интенсивности иона m/z 240, а 9-метилтриамантана – по интенсивности иона m/z 239; нетрудно заметить, что относительное содержание этих углеводородов практически не отличается. Там же приведены индексы удерживания триамантанов на силиконовой фазе НР-5.

Таблица П.62

Относительное содержание и индексы удерживания триамантанов состава $C_{18}-C_{19}$ на силиконовой фазе НР-5

Углеводород	Относительное содержание в %, рассчитанное по масс-хроматограмме		$I_{уд}^{НР-5}$
	в исходной ПЦП фракции	в нижней термодиффузионной фракции	
Триамантан	60,3	61,6	1910
9-Метилтриамантан	39,7	38,4	1915

a



Интенсивность

m/z 239

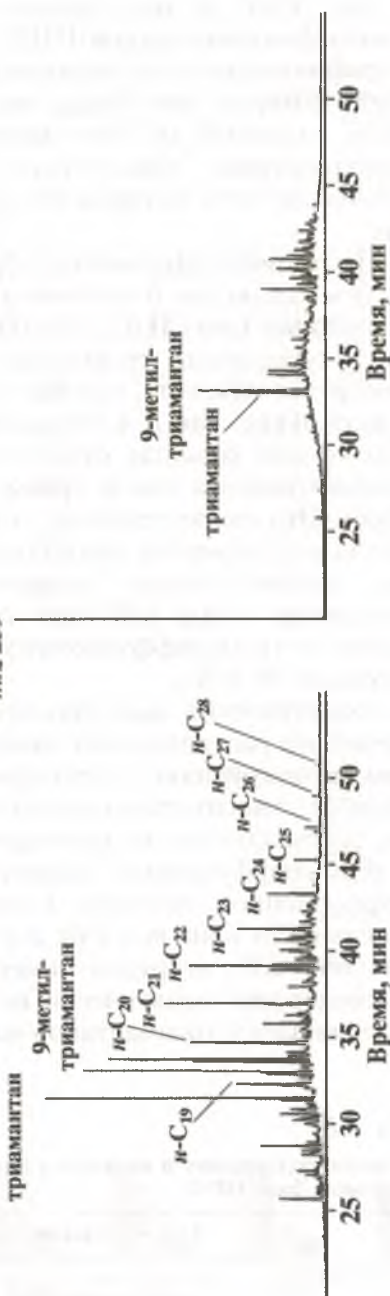


Рис. П.67. Масс-хроматограммы с m/z 240 и 239:

a – исходной недепарафинизированной ПЦП фракции 150–350 °С на примере нефти месторождения Баирское, скв. 3; *б* – после термодиффузионного разделения (нижняя секция). Условия анализа в тексте

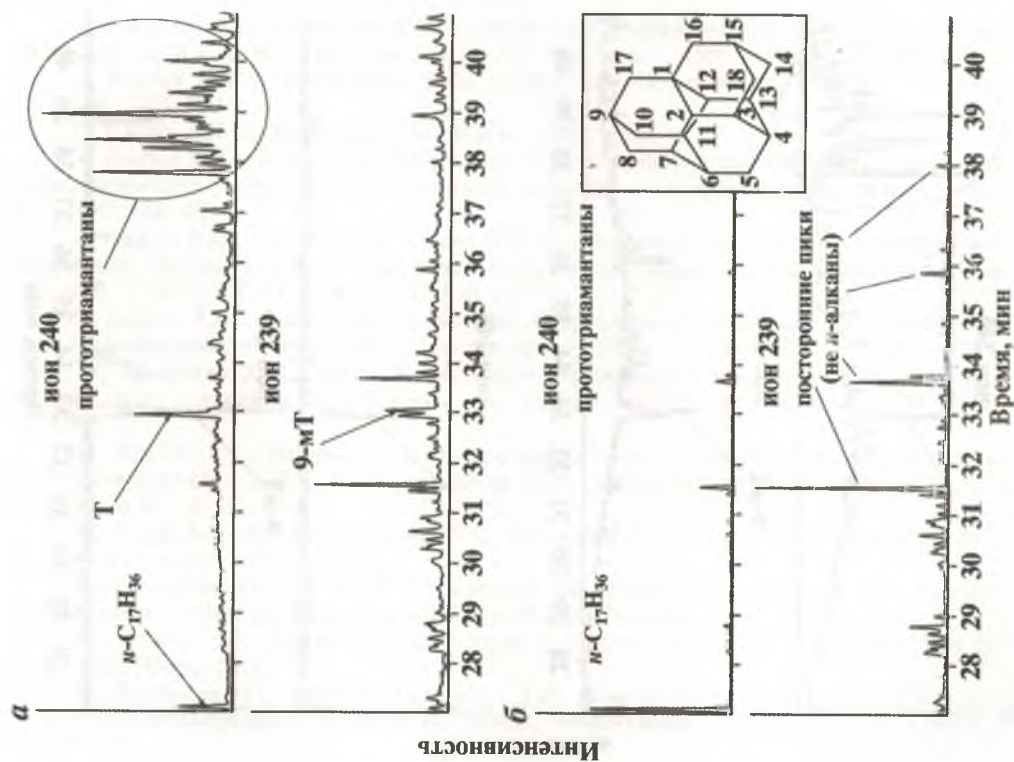
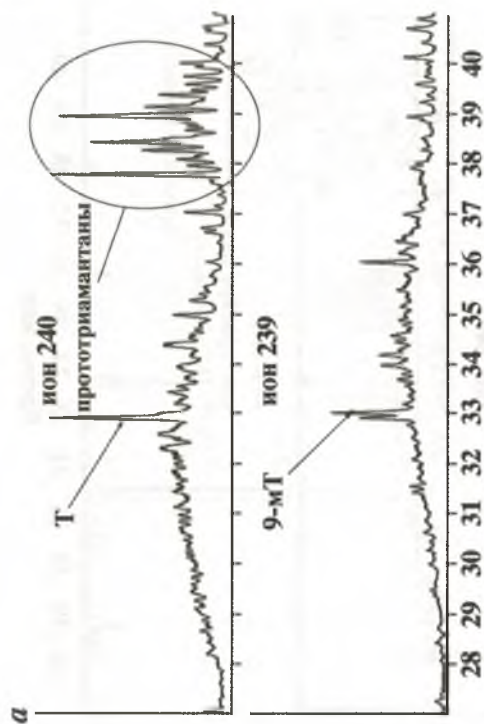


Рис. П.68. Масс-хроматограммы с m/z 240 и 239:
 а – исходной депарафинизированной ППП-фракции 150–350 °С на примере конденсата месторождения Улан-Хольское, скв. 65; б – и после термодиффузионного разделения: ТДФ фракции № 1–5; в – ТДФ фракции № 6–7 (нижние секции). Условия анализа в тексте

6



Интенсивность

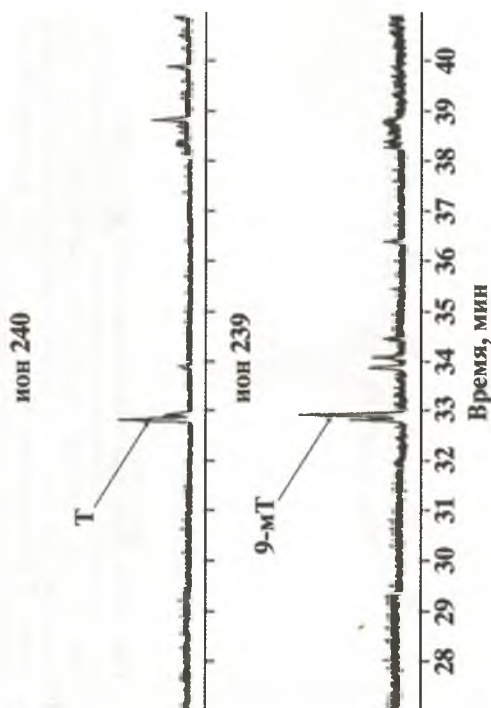


Рис. П.69. Масс-хроматограммы с m/z 240 и 239:

а – термодиффузионной фракции 150–350 °С (нижняя секция) конденсата месторождения Улан-Хольское, скв. 65; б – после катализа в присутствии бромистого алюминия при комнатной температуре; а – после катализа в присутствии алюмосиликата при 300 °С

Таким образом, можно заключить, что относительное содержание триамнтана и 9-метилтриамнтана можно рассчитывать по характеристическим ионам m/z 240 и 239, соответственно, в исходной ПЦП фракции нефти без предварительного концентрирования [Гируц М.В. и др., 2011; 2012].

Для дополнительного подтверждения того, что группы пиков на рис. П.67 и П.68 являются прототриамнтанами, нами была проведена изомеризация нижних термодиффузионных фракций № 7 с бромистым алюминием при комнатной температуре и с алюмосиликатом при 300 °С (рис. П.69). Видно, что после изомеризации практически исчезают пики над «горбом» и сам «горб» и остаются пики триамнтана и 9-метилтриамнтана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ЧАСТИ II

1. Акрамходжаев А.М., Амирханов Ш.Х. Новые данные о преобразовании органического вещества на разных стадиях литогенеза: Тез. докладов. Международного геохимического конгресса. – М., 1971. – № 2.
2. Акрамходжаев А.М., Амирханов Ш.Х. О реальном количестве сорбированного метана и более тяжелых углеводородов в нерастворимом органическом веществе вмещающих породах и углях//Узбекский геологический журнал. – 1977. – № 4.
3. Андреев П.Ф., Богомолов А.И., Добрянский А.Ф., Карцев А.А. Превращение нефти в природе. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 416 с.
4. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Асфальтены – показатели геохимической истории нефтей//Известия АН СССР. Сер. геол. – 1980. – № 4. – С. 124–130.
5. Багрий Е.И. Углеводороды ряда адамантана//Нефтехимия. – 1983. – Т. 19. – № 6. – С. 723–739.
6. Багрий Е.И. Адамантаны. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
7. Багрий Е.И., Долгополова Т.Н., Санин П.И. Каталитическая изомеризация пергидроароматических углеводородов в гомологи адамантана//Нефтехимия. – 1969. – Т. 9. – № 5. – С. 666–671.
8. Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И. Исследование кинетики и механизма изомеризации алкиладмантанов над катализатором на основе окиси алюминия//Нефтехимия. – 1971. – Т. 11. – № 5. – С. 639–647.
9. Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И. Стереохимия и равновесные соотношения алкиладмантанов состава $C_{13}H_{22}$ //Нефтехимия. – 1970. – Т. 10. – № 4. – С. 480–488.
10. Бестужев М.А., Песно Б. Изучение термического преобразования спорополленина под давлением//Седикахиты на разных этапах литогенеза. – М.: Наука, 1982.
11. Берман С.С., Петров Ал.А. Превращение пентациклических насыщенных углеводородов состава $C_{15}-C_{16}$ в углеводороды ряда диамнтана//Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 1. – С. 17–21.
12. Брукс Б.Т., Бурд С.Э., Куртц С.С., Шмерлинг Л. Химия углеводородов нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 550 с.
13. Вассоевич Н.Б., Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карнюшина Е.Е. Роль глин в нефтеобразовании//Советская геология. – 1975. – № 3. – С. 15–29.
14. Вельте Д.Х. Генезис углеводородов в осадочных породах//Органическая химия. – М.: Недра, 1970.
15. Воробьева Н.С., Арефьев О.А., Пехк Т.И., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. Механизм и кинетика изомеризации трициклоундеканов//Нефтехимия. – 1975. – Т. 15. – № 5. – С. 659–666.

16. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пехк Т.И., Петров Ал.А. Изомеризация трицикло-додеканов//Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – № 1. – С. 22–30.
17. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Три- и тетрациклические насыщенные углеводороды нефтей состава C_{11} – C_{13} //Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 1. – С. 3–6.
18. Галимов З.М., Фрик М.Г. Экспериментальное изучение влияния температуры на состав алканов нефти и органического вещества//Геохимия. – 1986. – № 3. – С. 29–35.
19. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов из высококипящих насыщенных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов//Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 3. – С. 163–177.
20. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга насыщенных фракций нефтей разного генотипа//Нефтехимия. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 251–261.
21. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа//Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 1. – С. 15–25.
22. Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Концентрирование триамантанов C_{18} – C_{19} и их анализ методом хромато-масс-спектрометрии: Материалы IX Международной масс-спектрометрической конференции по нефтехимии, экологии и пищевой химии. Петромасс-2011. – М.: ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, 2011. – С. 156–157.
23. Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация триамантанов в нефтях//Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 83–85.
24. Глебовская Е.А. Моделирование процессов катагенеза органического вещества и нефтегазообразование. – Л.: Недра, 1984. – 139 с.
25. Глебовская Е.А., Андреева З.А., Соловьева И.Л. Лабораторное исследование динамики процесса термобарического преобразования ОВ коллоальгинитового типа в пределах температуры 250 °С//Исследование нефтегенерационных характеристик органического вещества пород термическими методами. – Л.: 1988.
26. Головкин А.К., Коржов Ю.В., Петраков Ю.Ф. Изучение керогена методом термической экстракции в потоке растворителя//Геохимия. – 1995. – № 7. – С. 1030–1038.
27. Гордадзе Г.Н. Углеводороды состава C_5 – C_8 в продуктах термодеструкции асфальтенов: Тез. докл. Всесоюзной конференции по химическому составу нефтей и нефтепродуктов. – Тбилиси, 1984. – 73 с.
28. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопромысловой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
29. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А., Петров Ал.А. Геохимическое значение термолиза асфальтенов//XI Международная конференция по геохимическим и физико-химическим проблемам при разведке и добыче нефти и газа. – Висла (ПНР), 1985. – С. 58.
30. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Инструкция по определению ароматических углеводородов состава C_8 в нефтях и конденсатах методом газожидкостной хроматографии//РД-39-11-1205–84. – М.: ИГиРГИ, 1985.
31. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Исследование полного углеводородного состава продуктов термолиза асфальтенов западно-сибирских нефтей при 300 и 380 °С//Совещание по высокомолекулярным соединениям нефти. – Томск, 1985.
32. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Исследование углеводородов в продуктах термолиза асфальтенов товарной смеси западносибирских нефтей//Геология нефти и газа. – 1986. – № 3. – С. 31–34.
33. Гордадзе Г.Н., Абрютин Н.Н., Петров Ал.А. Пути образования аренов состава C_8 //Геология нефти и газа. – 1986. – № 3. – С. 29–31.
34. Гордадзе Г.Н., Соломатина И.П. Распределение ароматических углеводородов состава C_8 продуктов термолиза нафтеновых нефтей как возможный генетический показатель//Нефтехимия. – 1992. – Т. 32. – № 5. – С. 426–429.
35. Гордадзе Г.Н., Соломатина И.П. К вопросу о генезисе *n*-алканов бензиновых фракций нефтей//Нефтехимия. – 1992. – Т. 32. – № 5. – С. 421–425.

36. Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А. Сравнительная информативность геохимических показателей по аренам состава C_8 и высокомолекулярным биомаркерам//Геология нефти и газа. – 1995. – № 1. – С. 35–39.
37. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамантаны генетически различных нефтей//Нефтехимия. – 1997. – Т. 37. – № 5. – С. 387.
38. Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В. К вопросу о происхождении адамантанов в нефти//Нефтехимия. – 1998. – № 1. – С. 42.
39. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А., Каюкова Г.П., Косачев И.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х. О генезисе органического вещества кристаллического фундамента Татарстана//Материалы IV Международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». – М.: МГУ, 2000. – С. 69.
40. Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н. Химия и геохимия углеводородов нефти. Т.1: Химия углеводородов нефти. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2001. – 108 с.
41. Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н. Химия и геохимия углеводородов нефти. Т.2: Геохимия углеводородов нефти. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2002. – 117 с.
42. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Генерация углеводородов-биомаркеров при термоллизе смол и асфальтенов нефтей//Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 5. – С. 342–355.
43. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Диамантаны состава C_{15} – C_{16} в органическом веществе кристаллического фундамента// Геохимия. – 2004. – № 11. – С. 1228–1232.
44. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор)//Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 243–255.
45. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Генерация насыщенных углеводородов-биомаркеров при термоллизе смол и асфальтенов нефтей//Нефтехимия. – 2003а. – Т. 43. – № 5. – С. 342–355.
46. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Достоверность степени зрелости органического вещества по углеводородам-биомаркерам/Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск: ИХН СО РАН, 2003б. – С. 127.
47. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Н-алканы – возможные предшественники диамтанов, найденных в органическом веществе кристаллического фундамента Татарстана//Георесурсы. – 2008. – № 1 (24). – С. 9–12.
48. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамтанана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных н-алканов//Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 6. – С. 412–417.
49. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В. О генезисе диагопана и его гомологов в нефтях//Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 2. – С. 83–89.
50. Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. Сесквитерпаны нефтей как новый геохимический показатель//Материалы Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии». – Новосибирск: Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, 2010. – С. 114.
51. Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. Термодинамическая устойчивость нефтяных полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} при 500 и 600 К//Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 3–6.
52. Горохов С.С., Петрова Н.И., Коваленко В.С. Экспериментальное изучение эволюции биогенного углерода при высоких температурах и высоких давлениях//ДАН СССР, Т. 209. – 1973. – № 1.
53. Григорьева Г.Ф., Нестеров И.И., Рыльков А.В. Термодеструкция органического вещества пород//Органическое вещество современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1985.
54. Грунис Е.Б., Трофимов В.А., Гордадзе Г.Н. Пути решения проблемы оценки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента на основе геофизических и геохимических исследований. Геология нефти и газа//Материалы Межрегионального совещания «Роль новых геологических идей в развитии «старых» нефтедобывающих регионов в первой четверти XXI столетия (на примере Республики Татарстан)», 2004. С. 28.

55. *Йен Т.Ф.* Структурные аспекты органических компонентов горючих сланцев//Горючие сланцы. – Л.: Недра, 1980.
56. *Каюкова Г.П., Пустильникова С.Д., Арефьев О.А., Курбский Г.П., Петров Ал.А.* Особенности распределения полициклических реликтовых углеводородов в нефтях Татарии//Нефтехимия. – 1982. – № 5. – С. 579–586.
57. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Фомищев А.С.* Пиролиз, как метод получения нефтегенерационного потенциала материнских пород//Геология нефти и газа. – 1986. – № 12. – С. 36–41.
58. *Конторович А.Э., Бабина Л.С., Меленевский В.Н.* Некоторые важнейшие черты геохимии асфальтенов нефтей//Геохимия. – 1987. – № 10. – С. 1423–1432.
59. *Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности*/Под ред. Р.Х. Муслимова, Т.А. Лапинской. – Казань: «Дента», 1996. – 488 с.
60. *Курбский Г.П., Каюкова Г.П., Габитова Д.К., Низмедзянова Л.З., Муталалова Р.И., Романов Г.В.* Состав битумов западных районов Татарии//Геология нефти и газа. – 1991. – № 10.
61. *Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А.* Новые реликтовые алканы нефтей//Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – № 6. – С. 847–854.
62. *Мартин Д.Л., Уинтерс Дж.С., Вильямс Дж.А.* Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис//Новые исследования в области генезиса нефти и газа. – М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.
63. *Матвеева И.А., Гордадзе Г.Н.* Прегнаны и хейлантаны как показатели геологического возраста нефти (на примере нефтей Тимано-Печорской провинции)//Геохимия. – 2001. – № 4. – С. 455.
64. *Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* К вопросу образования углеводородов-биомаркеров нефти из возможных кислородсодержащих предшественников//Нефтехимия. – 2009а. – Т. 49. – № 3. – С. 225–235.
65. *Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Термические и термокаталитические превращения кислородсодержащих предшественников нефтяных углеводородов//Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск: ИХН СО РАН, 2009б. – С. 287–290.
66. *Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Сравнительная характеристика распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термоллиза и термокатализа кислородсодержащих предшественников нефти//Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 65–76.
67. *Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Закономерности распределения би-, три-, тетра-, пентациклических терпанов в нефтях Калмыкии//Химия и технология топлив и масел. – 2010. – № 2. – С. 39–42.
68. *Петров Ал.А.* Химия нафтен. – М.: Недра, 1971. – 388 с.
69. *Петров Ал.А.* Химия алканов. – М.: Наука, 1974. – 241 с.
70. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 260 с.
71. *Петров Ал.А.* Геохимическая типизация нефтей//Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 876–891.
72. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 172 с.
73. *Пустильникова С.Д., Земскова З.К., Арефьев О.А., Тихомолова Т.В., Петров Ал.А.* О генезисе нормальных парафиновых углеводородов нефти//Происхождение нефти и газа и формирование залежей. – М.: Недра, 1972. – С. 367–377.
74. *Риферт Е.В., Головкин А.К., Певнева Г.С.* Моделирование превращения органического вещества 1-го типа в неизотермических условиях: Тез. докл. на научном совещании по органической геохимии нефтепроизводящих пород Западной Сибири. Новосибирск, 1999.
75. *Робинсон У.Е.* Происхождение и характеристика горючих сланцев Грин-Ривер//Горючие сланцы. – Л.: Недра, 1980.
76. *Сафонова Г.И.* Катагенетическое изменение нефтей в залежах. – М.: Недра, 1974. – 151 с.

77. *Сергиенко С.Р.* Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти// Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – № 6. – С. 809–819.
78. *Сергиенко С.Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. – М., 1979. – 273 с.
79. *Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1972. – 275 с.
80. *Соколова И.М., Макаров В.В., Кульджаев Б., Абрютина Н.Н.* Углеводородный состав газового конденсата Моллакер// Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 6. – С. 723–727.
81. *Соловьева И.А., Глебовская Е.А., Кичева У.О.* Исследования изменений углеводородов ароматической структуры для различных микрокомпонентов органического вещества в процессах моделирования их катагенетических превращений// Исследование нефтегенерационных характеристик органического вещества пород термическими методами. – Л.: ВНИГРИ, 1988.
82. *Твердова Р.А., Еременко Н.А.* Продукты превращения концентратов нерастворимого органического вещества осадочных пород// Моделирование нефтегазообразования. – М.: Наука, 1992.
83. *Тиссо Б.П., Вельте Д.Х.* Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981.
84. *Тихомолова Т.В., Пустильникова С.Д., Петров Ал.А.* О составе бензинов, полученных при термокатализе жирных кислот// Генезис нефти и газа. – М.: Наука, 1968.
85. *Тихомолова Т.В., Гордадзе Г.Н.* О равновесии углеводородов в нефтях и температурах их образования// Геология нефти и газа. – 1971. – № 8. – С. 48–49.
86. *Фрост А.В.* Роль глин в образовании нефти в земной коре// Успехи химии. – 1945. – Т. 14. – Вып. 6. – С. 501–509.
87. *Хант Дж.М.* Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982.
88. *Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А.* Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
89. *Хотынцева Л.И., Богомолов А.И.* Моделирование процесса катагенетического преобразования нерастворимой фракции сапропелевого органического вещества// Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. – М.: Наука, 1974.
90. *Хотынцева Л.И., Файзулина Е.М., Каплан З.Г.* Использование процесса термолитиза органического вещества для изучения его строения (на примере спорового материала)// Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. – Л.: ВНИГРИ, 1980.
91. *Хотынцева Л.И.* Влияние природы исходного органического вещества и температуры его превращения на состав битумоидов и нефтей (по результатам лабораторного моделирования)// Актуальные вопросы геохимии нефти и газа. – Л.: ВНИГРИ, 1984.
92. *Шиманский В.К., Шатино А.И., Яровая Н.Ф., Ермакова В.И.* Оценка информативности генетических параметров системы нефть – ОВ пород по данным лабораторного ступенчатого термолитиза органического вещества: Тез. докл. Всесоюз. конференции. – М.: ВНИГРИ, 1988.
93. *Behar F., Pelet R.* Geochemistry of asphaltenes// Org. Geochem. – 1984. – V. 6. – P. 587–595.
94. *Behar F., Pelet R.* Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry: structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1985. – V. 8. – P. 173–187.
95. *Behar F., Vanderbroucke M.* Representation chimique de la structure des kerogenes et des asphaltenes en fonction de leur origin et de leur degre d'evolution// Revue de IFP. – 1986. – V. 41. – N. 2. – P. 173–188.
96. *Behar F., Vanderbroucke M.* Chemical modeling of kerogens// Org. Geochem. – 1987. – V. 11. – N. 1. – P. 15–24.
97. *Behar F., Vanderbroucke M.* Characterisation and quantification of saturated trapped inside kerogen: Implication for pyrolysate composition// Org. Geochem. – 1988. – V. 13. – N. 4–6. – P. 927–938.
98. *Behar F., Ungerer P., Kressmann S., Rudkiewicz J.L.* Thermal evolution of grude oils

in sedimentary basins: Experimental simulations in a confined system and kinetic modelling//Revue de IFP. – 1991. – V. 46. – N. 2. – P. 151–182.

99. *Cassani F., Eglinton G.* Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils//Chem. Geol. – 1986. – V. 56. – P. 167–183.

100. *Chaouche A., Moula H., Ghena A., Gordadze G.* Distribution des hydrocarbures légers issus de la thermolyse du kéroène, utilisation autant qu'indicateur de maturation et lien génétique possible entre les huiles et les roches mères Sahariennes: Séminaire National de l'exploration. 1987, 9–10 juin, Boumerdes.

101. *Connan I., Le Tran H., Van Der Welde.* Alteration of petroleum in reservoirs//In 9-th World petroleum congress. Proc. V. 2. London: Applied science publishers, 1975. P. 171–178.

102. *Durand-Souron G., Boulet R., Durand B.* Formation of methane and hydrocarbons by pyrolysis of Immature kerogens//Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – N. 7. – P. 1193–1202.

103. *Espitalle I., Makadi H., Senga I., Trichet I.* Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis//Org. Geochem. – 1984. – V. 6. – P. 365–382.

104. *Gordadze G., Okunova T., Giruts M., Erdnieva O., Koshelev V.* The investigation of hydrocarbon-biomarkers in the products of pyrolysis of oxygen-containing compounds in connection with petroleum formation//24th International Meeting on Organic Geochemistry, Bremen, Germany, September 6–11, 2009.

105. *Harwood P.I.* Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen//BAAPG. – 1977. – V. 61. – N. 12. – P. 2082–2102.

106. *Hoffman C., Foster C., Fowell T.* Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga//Geochim. et Cosm. Acta. – 1987. – V. 51. – N. 10. – P. 2681–2697.

107. *Hunt J.M.* Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter//Org. Geochem. – 1991. – V. 17. – N. 6. – P. 673–680.

108. *Ishiwatari R., Ishiwatari M., Kaplan I.R., Rohrbach B.G.* Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis//Nature, London. – 1976. – V. 264. – P. 347–349.

109. *Ishiwatari R., Ishiwatari M., Rohdack B.C., Kaplan I.R.* Thermal alteration experiments organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis//Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1977. – N. 10. – P. 531–536.

110. *Ishiwatari R., Rohrbach B.G., Kaplan I.R.* Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different sediments//BAAPG. – 1978. – V. 62. – N. 4. – P. 687–692.

111. *Jones D.M., Douglas A.G. and Connan J.* (1988) Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions biodegraded oils//In Advances in Organic Geochemistry 1987 (Eds, Matavelli, L. and Novelli, L.) Organic Geochemistry. – V. 13. – P. 981–993.

112. *Landa S., Kamyček Z., Kamyčková J.*//Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. – 1961. – Bd. 14. – N. 11. – P. 904–905.

113. *Larter S.R., Douglas A.G.* A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing. In Advances in Organic Geochemistry. – 1979. – P. 579–583. – Pergamon Press, Oxford.

114. *Levan M.D., Williams I.A.* Evaluation of petroleum generation from resins by hydrous pyrolysis//BAAPG. – 1987. – V. 71. – N. 2. – P. 207–214.

115. *Li S., Guo S., Lin S. and Shen R.* The effects of minerals on the kinetic parameters of catalytic degradation of kerogen//19th. International meeting in Org. Geochemistry. – September, 1999. – Istanbul (Turkey).

116. *Love G.D., Snape C.E. and Carr A.D.* Changes in molecular biomarker and bulk carbon skeletal parameters of vitrinite concentrates as a function of rank//Energy & Fuels. – 1996. – V. 10. – P. 149–157.

117. *Love G.D., McAulay A., Snape C.E. and Bishop A.N.* Effect of process variables in catalytic hydrolysis on the release of covalently-bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter//Energy & Fuels. – 1997. – V. 11. – P. 522–531.

118. *Lu S.T.* Pyrolysis of kerogens In the absence and presence of montmorillonite 2. Aromatic hydrocarbons generated at 200 and 300 °C//Org. Geochem. – 1989. – V. 14. – N. 5. – P. 501–510.

119. *Lu S.T., Ruth E., Kaplan I.E.* Pyrolysis of kerogen in the absence and presence of montmorillonite. 1. The generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300 °C//Org. Geochem. - 1989. - V. 14. - N. 5. - P. 491-499.
120. *Muchopadhyay P., Gormly I.* Hydrocarbon potential of two type resinites//Org. Geochem. - 1984. - V. 6 - P. 439-454.
121. *Murray I.P., Snape C.E., Love G.D. and Bailey N.J.L.* Hydropyrolysis of source correlation studies//Abs. for 19th Int. Meeting on Organic Geochemistry. - Istanbul, 6-10 September 1999. - Part 1. - N. PB10. - P. 341-342.
122. *Peters K.E., Moldowan J.M.* Effect of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum//Org. Geochem. - 1991. - V. 17. - N. 1. - P. 47-62.
123. *Rafalska-Bloch I., Michael H., Lewis C.* Simulated catagenesis of marine amorphous protocrogen//Org. Geochem. - 1988. - V. 13. - N. 4-6. - P. 1023-1030.
124. *Rubinstein J., Spyckerelle C., Strausz O.P.* Pyrolysis of asphaltenes: A source of geochemical information// Geochim. et cosmochim. acta. - 1979. - V. 43. - N. 1. - P. 1-6.
125. *Saxby I.D., Bennet A.I., Corcoran I.F., J.F., Lambert D.E. and Riley K.W.* Petroleum generation: simulation over six years of hydrocarbons formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin//Org. Geochem. - 1986. - V. 9. - N. 2. - P. 69-81.
126. *Shilova M., Ishivatari R.* Laboratory thermal conversion of sedimentary lipids to kerogen-like matter//Org. Geochem. - 1983. - V. 5. - N. 1. - P. 762-781.
127. *Tannenbaum E., Ruth E., Kaplan I.R.* Steranes and triterpanes generated from kerogen pyrolysis in the absence and presence of minerals//Org. Geochem. - 1986. - N. 6. - P. 805-812.
128. *Teerman S.C., Hwang R.I.* Evaluation of the liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques//Org. Geochem. - 1991. - V. 17. - N. 6. - P. 749-764.
129. *Van Kaam-Peters H.M.E. and Sinninghe-Damste J.S.* Characterisation of extremely organic sulphur rich, 150 Ma old carbonaceous rock: paleoenvironmental implications. Organic Geochemistry. - 1997. - V. 27. - P. 371-397.

ОБ АВТОРАХ



Гордадзе Гурам Николаевич – доктор геолого-минералогических и кандидат химических наук, профессор, академик РАЕН, заведующий лабораторией «Химия углеводородов нефти» кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Почетный нефтехимик (2000), почетный работник топливно-энергетического комплекса РФ (2004), награжден памятным знаком «300 лет горно-геологической службе России» (2001), медалью В.И. Вернадского (2010), лауреат премии имени академика И.М. Губкина (2010).



Гируц Максим Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Автор 50 научных работ, в числе которых два учебных пособия. Лауреат премии МАИК «Наука/Интерпериодика» (2007).



Кошелев Владимир Николаевич – доктор химических наук, профессор, академик РАЕН, первый проректор по учебной работе и заведующий кафедрой органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2000), лауреат премии имени академика И.М. Губкина (2010), почетный нефтехимик (2000), почетный работник высшего профессионального образования (2003).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ЧАСТЬ 1. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ.....	11
Глава 1. АЛКАНЫ.....	13
1.1. Алканы нормального строения.....	13
1.2. <i>Моно-</i> и диметилзамещенные алканы $C_{10}-C_{16}$	17
1.3. <i>Изо-</i> и <i>антиизо</i> алканы $C_{16}-C_{23}$	20
1.4. 12- и 13-метилалканы.....	22
1.5. Изопренаны.....	26
1.6. Стереохимия алканов.....	34
1.7. Относительная термодинамическая устойчивость диастереомеров.....	45
1.8. Равновесная изомеризация алканов.....	58
Глава 2. ЦИКЛОАЛКАНЫ (НАФТЕНЫ, ЦИКЛАНЫ).....	64
2.1. Стереохимия цикланов.....	65
2.2. Относительная термодинамическая устойчивость моноциклических нафтенов.....	70
2.2.1. Углеводороды ряда циклопентана.....	70
2.2.2. Относительная термодинамическая устойчивость углеводородов ряда циклогексана.....	80
2.3. Моноциклические нафтенy в нефтях.....	87
2.4. Относительная термодинамическая устойчивость бициклических углеводородов.....	96
2.4.1. Углеводороды ряда бицикло(3.3.0)октана (пенталана).....	96
2.4.2. Углеводороды ряда бицикло[4.3.0]нонана (гидриндана).....	101
2.4.3. Метилбицикло[4.3.0]нонаны.....	103
2.4.4. Углеводороды ряда бицикло[4.4.0]декана (декалина).....	110
2.5. Бициклические нафтенy в нефтях.....	127
2.6. Трициклические нафтенy.....	135
2.7. Тетрациклические изопреноиды (стераны).....	136
2.8. Пентациклические углеводороды.....	158
2.9. Углеводороды алмазоподобного строения (адамантаноиды).....	171
2.9.1. Адамантаны.....	171
2.9.2. Диамантаны.....	177
2.9.3. Триамантаны.....	178
2.9.4. Адамантаноиды в нефтях.....	179
Глава 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ).....	182

3.1. Моноароматические углеводороды (гомологи бензола).....	185
3.2. Биароматические углеводороды	187
3.3. Триароматические углеводороды	191
3.4. Ароматические изопреноиды	192
Глава 4. НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	198
4.1. Бициклические углеводороды	199
4.2. Трициклические углеводороды	199
4.3. Тетрациклические углеводороды	200
4.4. Пентациклические углеводороды.....	202
4.5. Гексациклические углеводороды	205
Глава 5. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	206
Список литературы к части I	208
ЧАСТЬ 2. ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ	218
Глава 1. ТЕРМОЛИЗ И ТЕРМОКАТАЛИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УВ НЕФТИ.....	221
Глава 2. ТЕРМОЛИЗ ПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ (СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ).....	237
2.1. Углеводороды-биомаркеры	246
2.2. Термолиз асфальтенов как метод идентификации исходного геохимического и генетического типов биodeградирующей нефти.....	269
Глава 3. ТЕРМОЛИЗ КЕРОГЕНА.....	275
Глава 4. ТЕРМОЛИЗ И ТЕРМОКАТАЛИЗ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НЕФТИ.....	294
Глава 5. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕЙ, БИТУМОИДОВ И ТЕРМОЛИЗАТОВ СМОЛ, АСФАЛЬТЕНОВ И КЕРОГЕНА ПО УГЛЕВОДОРОДАМ-БИОМАРКЕРАМ.....	311
5.1. Углеводороды-биомаркеры в продуктах мягкого термолиза керогена, асфальтенов и смол ОВ пород	311
5.2. Углеводороды-биомаркеры в продуктах мягкого термолиза асфальтенов и смол нефтей.....	314
Глава 6. АДАМАНТАНОИДЫ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА И ТЕРМОКАТАЛИЗА	317
6.1. Термолиз насыщенных высокомолекулярных (выкипающих при $T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) и полярных компонентов (смол и асфальтенов) нефтей различного генотипа	317
6.2. Каталитические превращения насыщенных высокомолекулярных фракций (выкипающих при $T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) нефтей различного генотипа в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата.....	339
Глава 7. О ГЕНЕЗИСЕ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ	349
7.1. Ароматические углеводороды состава C_8	349
7.2. К вопросу о генезисе <i>n</i> -алканов бензиновых фракций нефтей.....	355
	391

7.3. О генезисе адамантанойдов в нефти	359
7.3.1. Адамантаны и диамантаны.....	359
7.3.2. Образование адамантанов из высокомолекулярных <i>n</i> -алканов.....	366
7.3.3. Новый гомологический ряд адамантанов C ₁₀ -C ₁₇	372
7.3.4. Триамантаны	377
Список литературы к части II	381
Об авторах	388

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Гордадзе Гурам Николаевич
 Гируц Максим Владимирович
 Кошелев Владимир Николаевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

КНИГА 1

Редактор издательства *Т.К. Рубинская*
 Художник-график *Л.Д. Андреев*
 Технический редактор *Г.В. Лехова*
 Корректор *Е.М. Федорова*
 Компьютерная верстка *Ю.А. Титова*

Подписано в печать 27.11.2012. Формат 70×100 ¹/₁₆. Гарнитура «Петербург».
 Печать офсетная. Усл. печ. л. 31,61. Уч.-изд. л. 32,1. Тираж 500 экз. Заказ 2076

Отпечатано в ППП «Типография «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-91961-064-9



9 785919 610649