

УДК 553.982

## ИЗОПРЕНОИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

*Петров Ал. А., Абрютина Н. Н.*

Рассмотрены итоги работ по химии нефти, выполненных за последние 10—15 лет. Показано, что нефть является сложнейшей смесью природных соединений, важнейшее место в которой занимают углеводороды  $C_{10}$ — $C_{30}$  изопреноидного типа, представленные соединениями алифатического, алициклического и ароматического рядов.

Обсуждены связи между изопреноидными углеводородами нефти и их возможными биоорганическими предшественниками. Показаны возможности использования изопреноидных углеводородов (биомаркеров) в познании путей генезиса и химической эволюции нефтей, а также в целях разведки нефтяных месторождений.

Библиография — 104 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	983
II. Алифатические изопреноиды . . . . .	984
III. Циклические изопреноиды . . . . .	987
IV. Ароматические изопреноиды . . . . .	997
V. Заключение . . . . .	1002

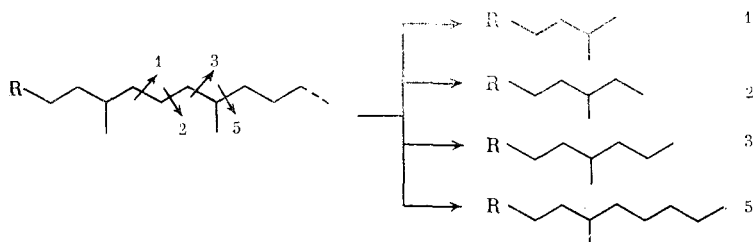
## I. ВВЕДЕНИЕ

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 химии второй половины XX века. В середине 60-х годов возникла новая самостоятельная научная дисциплина — органическая геохимия, целью которой является изучение (на молекулярном уровне) особенностей состава и строения органических молекул земной коры, морей и океанов. При этом исследуются как «современные» соединения, так и соединения, образовавшиеся сотни миллионов лет тому назад. Большое внимание уделяется также вопросам химического изменения органических молекул в геологических условиях. В своем развитии органическая геохимия основывалась на современном научном уровне своей предшественницы — химии природных соединений, полностью используя как методологию, так и аналитическую базу последней. Успехи в изучении органических молекул земной коры и в частности углеводородов, достигнутые за последние 20—25 лет, весьма значительны. Так, в нефтях и других горючих ископаемых идентифицировано более 300 углеводородов состава  $C_{10}$ — $C_{40}$ , имеющих явное биологическое происхождение, причем определена не только их структура, но и особенности стереохимии, часто изменяющейся в процессе преобразования биоорганических молекул в геологических условиях. Практическая важность таких исследований, особенно в деле разведки нефтяных месторождений, в вопросах экологии и охраны окружающей среды, способствовала тому, что каждые 2 года проводятся Международные конгрессы по органической геохимии, а издательством «Пергамон пресс» выпускается специальный периодический журнал. В ряде развитых капиталистических стран имеются институты (или большие отделы), занимающиеся различными проблемами органической геохимии.

Рамки настоящего обзора ограничивают нас лишь изопреноидными углеводородами нефти. Вместе с тем, данная группа соединений явля-

ется наиболее важной и наиболее представительной. Успехи в этой области достигнуты усилиями многочисленной группы исследователей Англии, Франции, ФРГ, Советского Союза, США и ряда других стран.

Все изопrenoидные углеводороды нефти могут быть разбиты на три большие группы: алифатические изопrenoиды, алициклические изопrenoиды и изопrenoиды, имеющие в своем составе ароматические ядра. Общим свойством большинства нефтяных изопrenoидов является их гомологичность. Свойство это связано с особенностями их генезиса. Гомологичность изопrenoидов имеет одну важную особенность. Поскольку образование углеводородов нефти часто протекает через стадию деградации биополимеров, то из-за разветвленности изопrenoидной цепи после 3 гомологов обычно (при регулярном строении цепи) возникает «пропуск» очередного (4-го) гомолога.



Отмеченная гомологичность заставляет нас отдать предпочтение термину изопrenoидные углеводороды и не использовать названия, в ряде случаев более привычные — терпеноидные соединения.

В исследованиях сложнейших смесей нефтяных углеводородов важнейшую роль сыграли современные достижения аналитической химии органических соединений, в частности такие методы, как газовая хроматография с использованием высокоэффективных капиллярных колонок, хроматомасс-спектрометрия (с компьютерной обработкой данных), масс-фрагментография и масс-хроматография, а также ядерный магнитный резонанс на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Безусловно, особую роль сыграли многочисленные синтезы модельных углеводородов. Большинство рассмотренных далее соединений предварительно было получено в лабораториях. Изопrenoидным соединениям нефтей посвящена большая научная литература. Мы здесь будем приводить ссылки, главным образом, на работы последних 10—15 лет, тем более, что имеются обзоры и монографии, посвященные этим аспектам [1—3]. Данные по масс-спектрам некоторых изопrenoидных углеводородов, рассмотренных ниже, можно найти в обзоре [4].

## II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

Изопrenoидные алканы (изопренаны) соединения, открытие которых в природных ископаемых объектах способствовало становлению современной органической геохимии. Впервые такие важные для нефти углеводороды как пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) описаны в работе [5].

Алифатические изопrenoиды нефтей имеют как регулярные, так и нерегулярные углеродные цепи и число атомов углерода от девяти до сорока пяти.

Без сомнения, ведущая роль принадлежит регулярным изопrenoидам, имеющим характерное для полиизопрена строение основной углеродной цепи с фрагментами «голова к хвосту».

### 1. Регулярные изопrenoиды

Можно выделить следующие гомологические серии этих углеводородов: 2,6-диметилалканы ( $\text{C}_9\text{—C}_{13}$ ); 2,6,10-триметилалканы ( $\text{C}_{14}\text{—C}_{18}$ ); 2,6,10,14-тетраметилалканы ( $\text{C}_{19}\text{—C}_{23}$ ); 2,6,10,14,18-пентаметилалканы

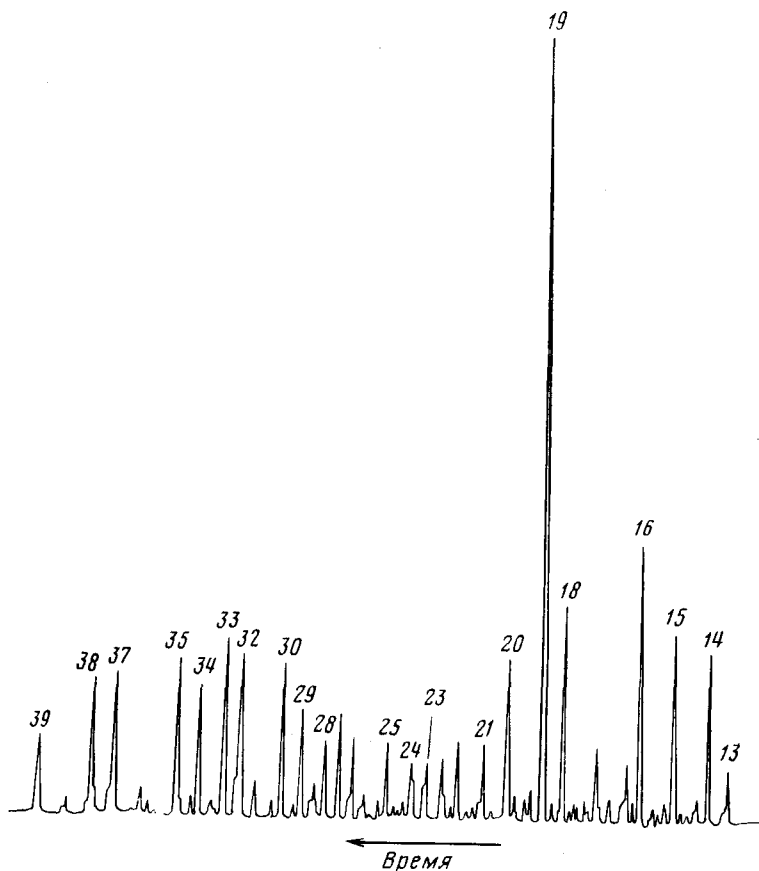
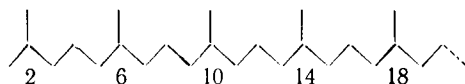


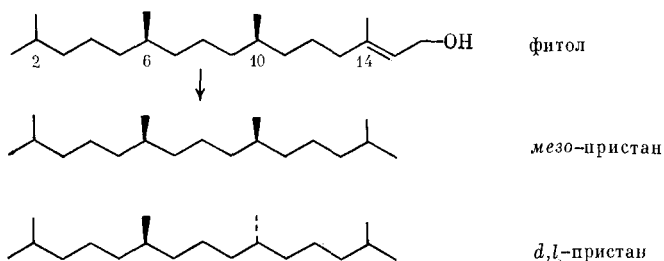
Рис. 1. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Северо-Толькинского месторождения; капиллярная колонка (80 м) с Апиэзоном; линейное программирование температуры 4°/мин. Начало анализа 100°, конец 320° С; указано число атомов углерода в молекуле;  $C_{13}$ — $C_{25}$  — изопреноидные алканы регулярного строения (2,6,10-триметилалканы, 2,6,10,14-тетраметилалканы и т. д.);  $C_{28}$ — $C_{35}$  — нерегулярные изопреноиды (фрагмент «голова к голове»); 2,6,10,14,17,21,25,29-октаметилгептриаконтан ( $C_{39}$ ); -октаметилтриаконтан ( $C_{38}$ ); 2,6,10,14,17,21,25-гептаметилтриаконтан ( $C_{37}$ ); нонакозан ( $C_{35}$ ) и т. д. [13]

( $C_{24}$ — $C_{28}$ ) и т. д. По понятным причинам в гомологических сериях отсутствуют углеводороды состава  $C_{12}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{27}$  и т. д.



При деструкции любой связи  $C$ — $C$  основной цепи могут образовываться лишь регулярные изопреноиды. На рис. 1 приведена хроматограмма 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  $C_{21}$ — $C_{25}$ . Данные по распределению регулярных изопреноидов в других нефтях Советского Союза можно найти в монографиях [1, 6]. Основным источником регулярных изопреноидов в нефтях являются фитол ( $C_{20}$ ) и соланосол ( $C_{45}$ ) [7, 8]. Интересна стереохимия изопреноидных алканов [9—11]. На схеме I рассмотрена связь между стереохимией фитола и образующегося из него пристана. Если в современных ископаемых (молодых — незрелых осадках, а также в бурых углях) явно преобладает мезо-пристан (имеющий конфигурацию хиральных центров  $C(6)$  и  $C(10)$ , свойственную фитолу), то в нефтях обычно находится смесь (1 : 1) мезо- и *dl*-эпимеров.

Схема I

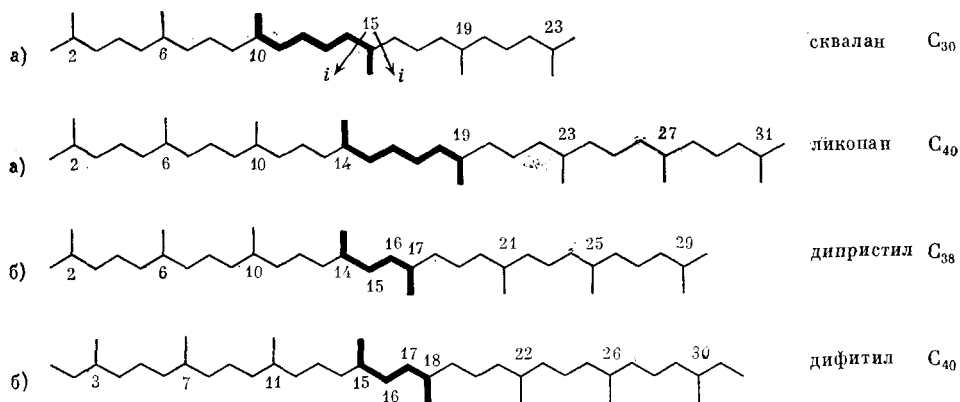


В работах [1—8] описана другая (минорная) серия регулярных изопреноидных алканов, принадлежащих к ряду 3,7-диметил-, 3,7,11-триметил- и 3,7,11,15-тетраметилалканов. В оригинале [8] такие структуры названы «квазирегулярными».

## 2. Нерегулярные изопреноиды

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» (схема II).

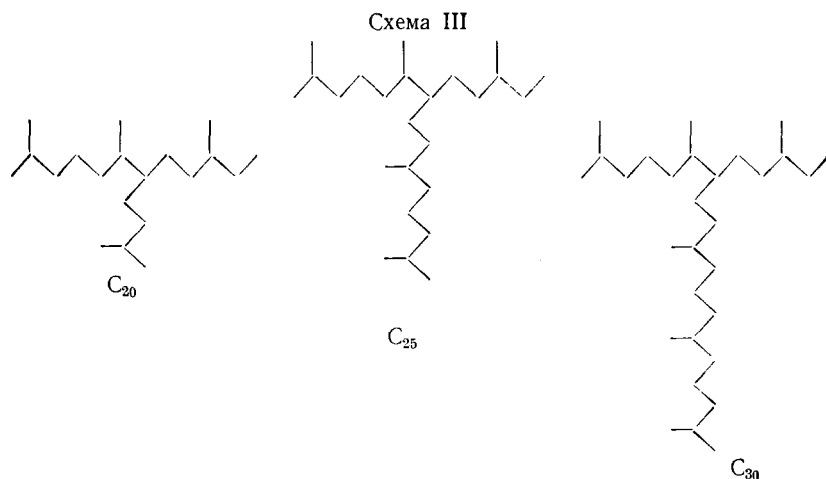
Схема II



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-тетраметилалканов из сквалана и 2,6,10,14,17-пентаметилалканов из дипристила; 2) так называемых псевдoreгулярных [12], 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 ( $C_{19}$ ).

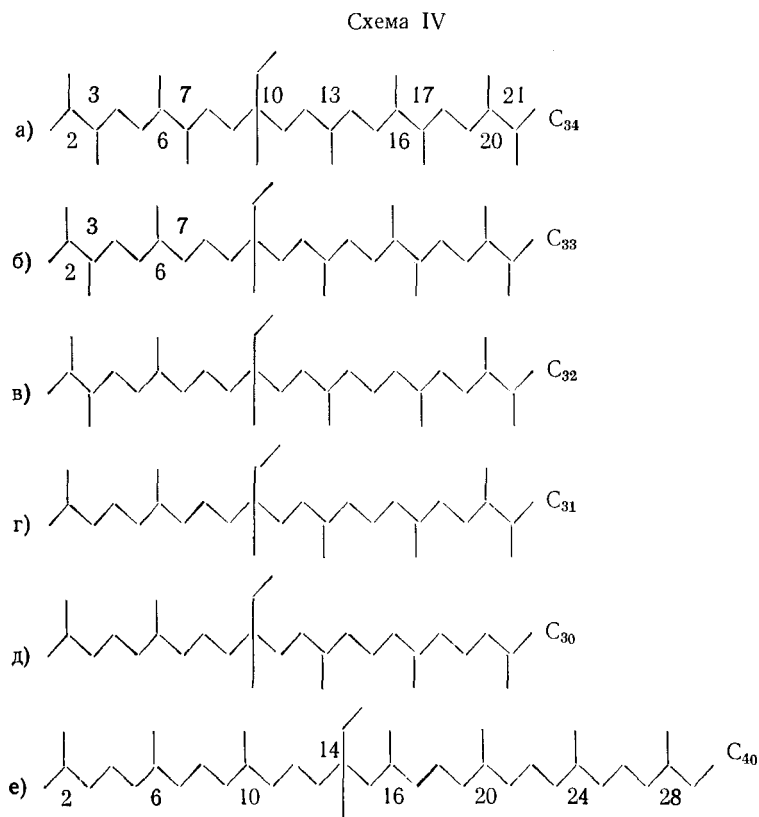
Гомологическая серия нерегулярных изопреноидных алканов состава  $C_{28}$ — $C_{39}$  (имеющих звено «голова к голове») найдена в той же нефти Северо-Толькинского месторождения [13] (см. рис. 1). Идентифицированы эти углеводороды и в других нефтях [14, 15]. Образование данных структур объясняется микробиологическим отрывом водорода от атома С(1) регулярных изопреноидов (пристана, фитана и пр.) с последующим купелированием радикалов (образующиеся связи 15—16 в дипристите и 16—17 в дифитиле).

В последние годы в нефтях была найдена новая серия изопреноидных алканов, имеющих Т-образное строение [16, 18] (схема III).



Интересно, что углеводороды эти представлены только соединениями состава C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub> и C<sub>30</sub>, т. е. являются дитерпеноидами, сестертерпеноидами и тритерпеноидами.

Своеобразна группа нефтяных изопреноидов, имеющих в своем составе геминальную метилэтильную группировку [19—22]. Здесь заслуживают внимания ботриоксан (C<sub>34</sub>) и его более низкомолекулярные гомологи (C<sub>33</sub>—C<sub>30</sub>), а также изоликопан (C<sub>40</sub>) (схема IV).



### III. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

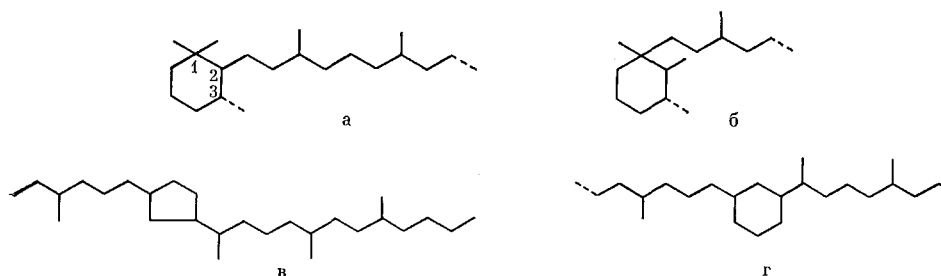
Насыщенные циклические изопреноиды нефтей характерны различным числом циклов в молекуле (от одного до шести). Соединения эти составляют основу реликтовых углеводородов (биомаркеров) нефтей.

## 1. Моноциклические изопреноиды

Простейшими моноциклическими изопреноидами являются 1,2- и 1,4-метилизопропилциклогексаны [23]. Интересная гомологическая серия изопреноидов  $C_{10}$ — $C_{30}$ , образовавшихся путем деструкции алифатической цепи  $\beta$ -каротана, описана в работах [24, 25]. Первый представитель этих углеводов 1,1,3-триметилциклогексан находится в заметных количествах практически во всех нефтях [1].

Кроме основных гомологов (Va) найдены также и продукты их 1,2-перегруппировки (Vб).

Схема V

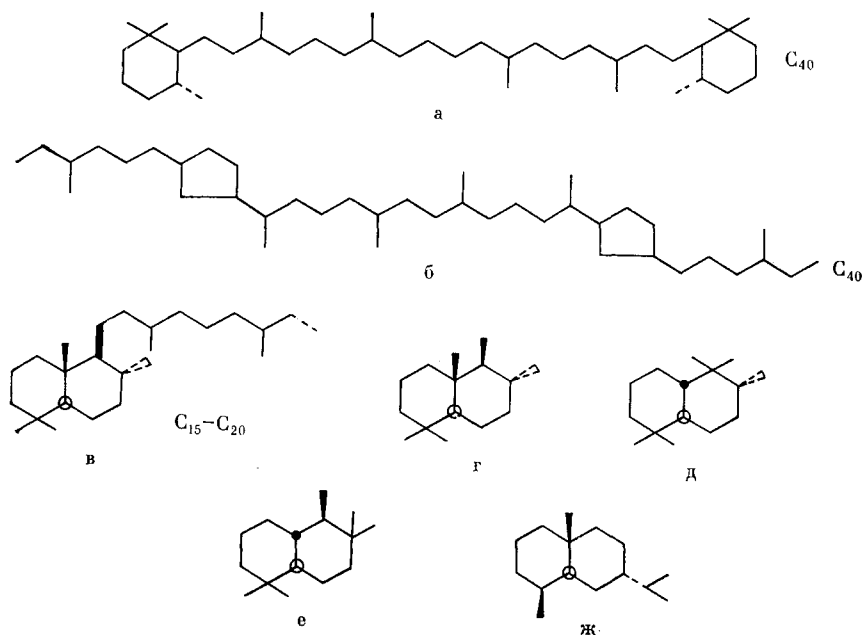


Имеются указания на наличие в нефтях моноциклических изопреноидов с длинными изопреноидными цепями как нерегулярного (Vв), так и регулярного (Vг) типов [9]. Углеводород (Vг) следует рассматривать как насыщенное соединение, соответствующее продукту димеризации фитадиена по реакции Дильса — Альдера. Вероятным является присутствие в нефтях и более низкомолекулярных гомологов этих углеводов.

## 2. Бициклические изопреноиды

Среди бицикланов с изолированными кольцами, кроме пергидро- $\beta$ -каротана (VIa), в нефтях определены также бициклические пятичленные цикланы с изолированными кольцами и изопреноидными цепями (VIб). Более значительна группа бицикланов с конденсированными кольцами (схема VI).

Схема VI



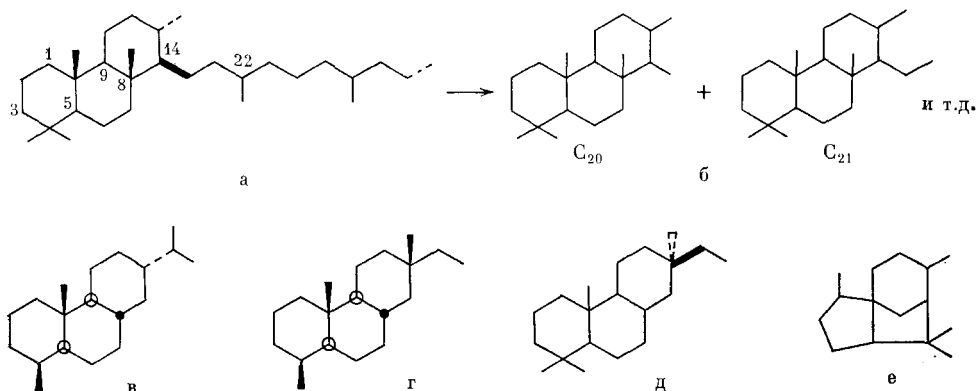
Из этой группы соединений в нефтях определены как углеводороды со скелетом 8βH-дримана<sup>1</sup> (VIг), так и продукты их 1,2-перегруппировки — структуры (VIд) и (VIе) [26—28]. Родоначальником этой группы соединений, вероятно, является углеводород состава C<sub>20</sub> — лабдан (VIв); при деградации его цепи возникает гомологическая серия тетраметилалкил-декалинов. Иное строение имеет эйдасман (кадинап) (VIж), присутствующий лишь в виде «чистого» сесквитерпана.

### 3. 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<sub>18</sub> — C<sub>40</sub>. Соединения имеют регулярную изопреноидную цепь, чем и определяется отсутствие гомологов C<sub>22</sub>, C<sub>27</sub> и т. д. [29—32].

Формулы рассматриваемых углеводородов приведены на схеме VII. Углеводороды состава C<sub>25</sub> и выше, благодаря тому, что атом C<sub>22</sub> становится хиральным, элюируются на хроматограммах в виде двух диастереомеров: 22*S* и 22*R*.

Схема VII



Идентификацию углеводородов (VIIа, б) удобно проводить путем масс-фрагментографии по основному осколочному иону с  $m/z=191$ . Кроме хейлантанов в нефтях найдены также трициклические дитерпеноиды, такие как фихтелит (VIIв), норпимаран и пимаран (VIIг, д) [34]. Не исключена также возможность присутствия сесквитерпанацедрана (VIIе).

### 4. Тетрациклические изопреноиды

Тетрациклические изопреноиды представляют собой наиболее обширную и интересную группу изопреноидных углеводородов нефти. Особенно велика роль стерановых углеводородов (схема VIII), поскольку эти соединения чрезвычайно информативны при решении ряда геохимических задач (об этом будет сказано далее).

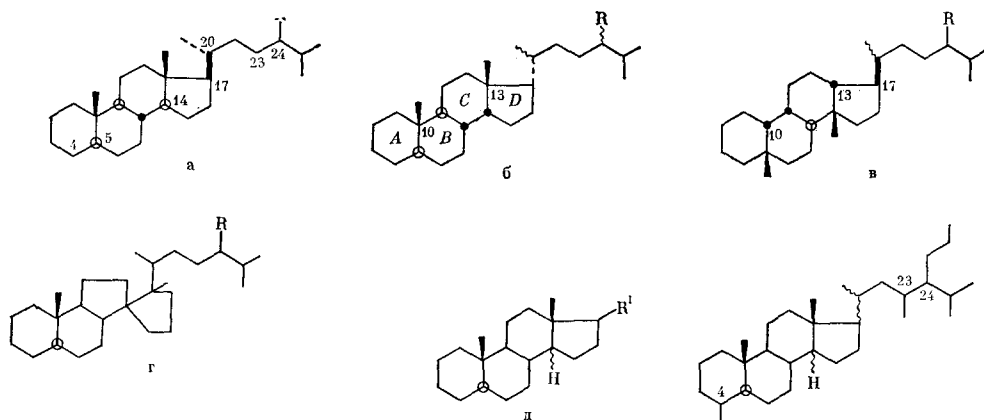
Кроме того, образующиеся из химически достаточно лабильных стероидов, стераны претерпевают в земной коре ряд интересных структурных и стереохимических превращений, приводящих к получению серии углеводородов, не имеющих аналогов в живой природе и присутствующих лишь в нефтях. Например, изостераны (14β,17β-эпимеры), перегруппированные стераны и пр.

Таким образом, нефть является источником совершенно новых типов органических молекул, как это, например, ранее было отмечено в

<sup>1</sup> Здесь и далее обозначения β и α указывают на ориентацию атома водорода.

связи с открытием в нефтях углеводов ряда адамантана. На схеме VIII приведены формулы основных стерановых углеводов, найденных в нефтях [1, 2, 35—41] (при  $R=C_1-C_3$  смесь 24 *S*- и 24 *R*-эпимеров):

Схема VIII



$R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ;  $R' = H, C_2H_5$

Углеводороды (VIIIa) по своему пространственному строению принадлежат к серии биологических стеранов, имеющих  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20 R$ -конфигурацию важнейших хиральных центров [35]. На рис. 2 приведена хроматограмма насыщенных углеводородов нефти Восточно-Выступовичского месторождения (Белоруссия)<sup>2</sup>. Хорошо видны пики биологических  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20 R$ -стеранов состава  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  и  $C_{29}$ , а также дублетные пики перегруппированных 20 *S*- и 20 *R*-стеранов (VIIIb) того же состава.

Концентрация стереохимически измененных  $5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20 S$ - и 20 *R*-эпимеров (VIIIб) в этой нефти невелика. Соотношение изостераны/ $\alpha$ -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) [1, 35]. Эпимеризация  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20 R$ -стеранов с образованием  $5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20 S$ - и 20 *R*-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  $\alpha, \beta, \beta, 20 S$ - и  $\alpha, \beta, \beta, 20 R$ -конфигурации, имеющими близкую термодинамическую устойчивость. Перегруппированные стераны (VIIIв) характерны своей  $10\alpha, 13\beta, 17\alpha$ -конфигурацией и также существуют в виде пар 20 *S*- и 20 *R*-эпимеров (углеводороды эти называют иногда диастеранами). Распределение стеранов по молекулярной массе, соотношение между  $\alpha, \alpha, \alpha$ -стеранами и изостеранами, а также относительная концентрация перегруппированных стеранов принадлежат к числу важнейших геохимических характеристик исследуемых нефтей<sup>3</sup>. Кроме уже рассмотренных

<sup>2</sup> Петров Ал. А. // Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50.

<sup>3</sup> Для регулярных стеранов наиболее важными углеводородами любой структуры являются эпимеры:  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20 R$  (биостераны),  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20 S$ ;  $5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20 S$  и 20 *R* (геостераны). Для перегруппированных стеранов:  $10\alpha, 13\beta, 17\alpha, 20 S$ - и 20 *R*-эпимеры. Данные о равновесии рассматриваемых эпимеров приведены в монографии [35].



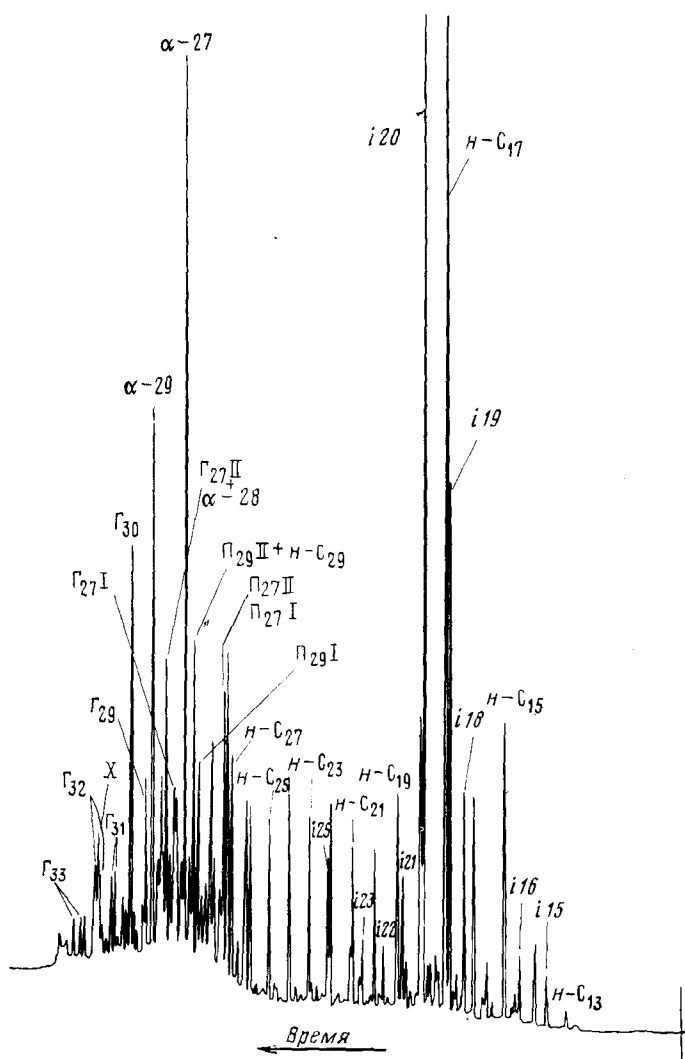


Рис. 2. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Восточно-Выступовичского месторождения; условия анализа те же, что на рис. 1; *н* — нормальные алканы; *i* — изопреноидные алканы;  $\alpha$ -27,  $\alpha$ -28,  $\alpha$ -29 — регулярные стераны (5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 20 $R$ ); П<sub>27</sub>, П<sub>28</sub>, П<sub>29</sub> — перегруппированные стераны (13 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20 $S$  и 20 $R$ ); Г — гопаны, в дублетных пиках С<sub>31</sub>—С<sub>35</sub> первыми элюируются 22 $S$ -эпимеры; X — гаммацеран; цифры всюду указывают число атомов углерода в молекуле для П—I (20 $S$ ), II (20 $R$ ); для Г<sub>27</sub>—I (18 $\alpha$ H), II (17 $\alpha$ H)

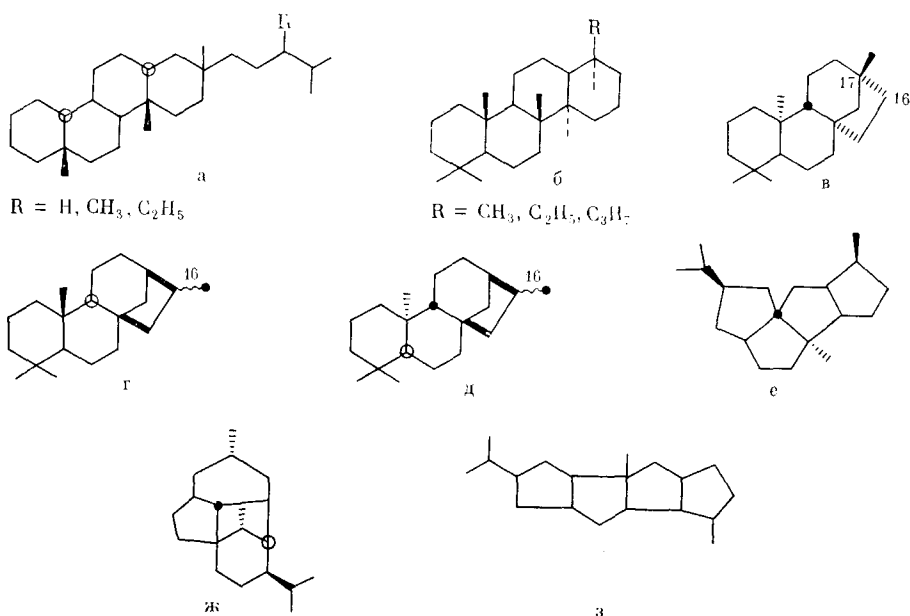
стеранов, в нефтях определены также спиростераны (VIIГ), а также стераны с более короткими заместителями при С(17) — андростан и прегнан (VIIIд) [42]. Кроме того, в нефтях найдена серия стеранов состава С<sub>30</sub> (VIIIе), имеющих или пропильный заместитель при С(24) или метильные заместители при С(4), С(23) и С(24) [43]. Все эти стераны также могут находиться в нефти как в виде биологических  $\alpha, \alpha, \alpha$ -эпимеров, так и в виде продуктов их превращений  $\alpha, \beta, \beta$ 20- $S$ - и 20- $R$ -стеранов и стеранов с перегруппированным скелетом.

Спиростераны образуются путем кислотной перегруппировки стеранов с последующим насыщением посредством перераспределения водорода. Определение стеранов в нефтях чаще всего проводится при помощи хроматомасс-спектрометрии по основным осколочным ионам:  $m/z=217$  для регулярных и  $m/z=259$  для перегруппированных структур (для 4-метилстеранов соответственно  $m/z=231$  и 273).

К тетрациклическим изопреноидам принадлежат также углеводороды со структурой пергидрохризена (IXа, б), в частности 17 $D$ -гомостера-

ны (IXа) и 17,21-секогопаны (IXб) [1, 29, 44]. (Точкой отмечены четвертичный и третичный атомы углерода, имеющие сильный слабопольный сдвиг в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ .)

Схема IX



17-*D*-Гомостераны, идентифицируемые по фрагментарному иону с  $m/z=287$ , также являются продуктами скелетной перегруппировки стеренов, протекающей по карбкатионному механизму, и могут рассматриваться как соединения, образовавшиеся из диастеранов благодаря расширению кольца *D*.

Углеводороды со структурой (IXб) — продукты деструкции кольца *E* гопанов (см. далее) представляют собой 17,21-секогопаны состава  $\text{C}_{24} - \text{C}_{27}$ .

Очень интересна группа нефтяных дитерпанов: байеран (IXв), филлокладан (IXг) и кауран (IXд) [45]. Углеводороды (IXг, д) существуют в виде эпимерных пар (16 $\alpha$ - и 16 $\beta$ -).

Недавно [46] была рассмотрена любопытная группа тетрациклических углеводородов состава  $\text{C}_{19}$  (IXе — з), содержащих, главным образом, пятичленные кольца. Компактная упаковка атомов углерода позволила создать тетрациклическую систему, состоящую всего из 14 атомов углерода. Ключевым моментом в определении строения углеводородов (IXе — ж) является сильный слабопольный сдвиг в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (65—66 м. д. от ТМС). Углеводороды (IXе — з) образуются, вероятнее всего, путем микробиологической  $\text{C}_5$ -циклизации непредельных моноциклических изопреноидов, таких, как, например цембрен [47], хотя в принципе возможны и другие пути и источники. Следует отметить относительно весьма высокую концентрацию углеводородов (IXе — з) в некоторых нефтях, достигающую значений 1—2%.

## 5. Пентациклические изопреноиды

Пентациклические углеводороды наравне с тетрациклическими занимают одно из важнейших мест в химии углеводородов нефти. Соединения этого типа принадлежат к тритерпеноидным углеводородам (тритерпанам), хотя и здесь наблюдается гомологичность. Можно выделить два основных типа структур:

а) углеводороды со скелетом пергидропицена (все циклы шести-членные);

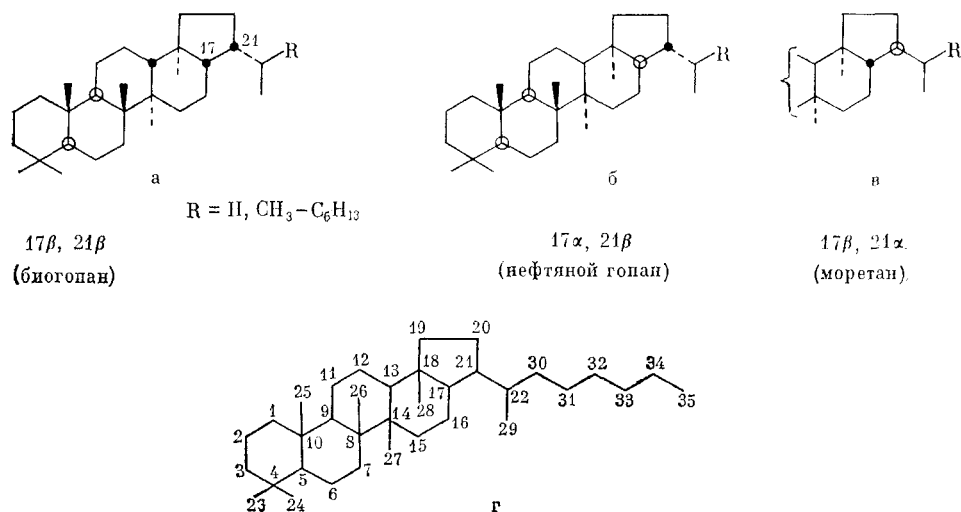
б) углеводороды со скелетом циклопентанопергидрохризена. В нефтях значительно больше распространены углеводороды второго типа.

Рассмотрение пентациклических углеводородов ряда гопана (схема X). В определении строения и стереохимии нефтяных гопанов выдающуюся роль сыграли работы школы Уриссона (Франция). Углеводороды эти справедливо были названы им «вездесущими» [48], поскольку они присутствуют практически во всех каустобиолитах: в нефтях, углях, сланцах, торфе и др. [1]. Образуются углеводороды ряда гопана при микробиологической переработке природных органических соединений на ранних этапах их фоссилизации. Источником самих гопанов является пентациклический четырехатомный спирт бактериотетрол (см. ниже), входящий в липидную часть мембран древних бактерий. Отметим также, что в определении строения других изопреноидных биомаркеров (хемофосфилий) и в становлении органической геохимии как самостоятельной научной дисциплины не менее значительную роль сыграли работы школы известного английского геохимика-органика Эглинтонна [49, 50].

Опубликовано значительное число работ по нефтяным гопанам [1, 2, 51—55].

На схеме X приведены формулы гопанов, имеющих различную стереохимию: а) биогопан; б) нефтяной гопан и в) моретан, также встречающийся в нефтях. В формуле (Xг) указана нумерация атомов углевода.

Схема X

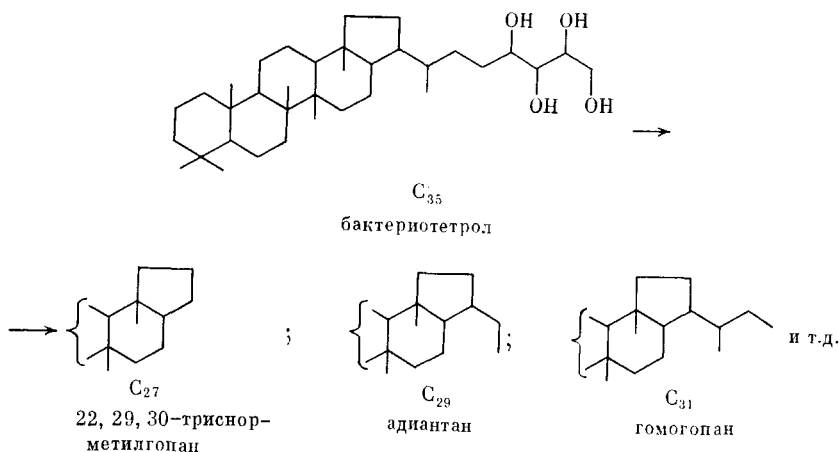


Главным моментом, определяющим энергетический выигрыш изомеризации 17β,21β-эпимеров в 17α,21β-эпимеры, снова является большая устойчивость *цис*-сочлененного угловатого метилгидриндана. Кроме того, изменение конфигурации хирального центра C(17) снимает напряжение, имеющее место в биогопане (17β) из-за заслонения связей 17—16 и 21—22 (*цис*-ориентация). Расчеты показывают, что в условиях равновесия при 400 К может находиться лишь 3% биогопана, 12% моретана и 85% нефтяного гопана [1]. Состав гопанов в нефтях весьма близок к этим цифрам.

Как уже указывалось, источником гопанов считают тетраатомный спирт бактериотетрол (состава C<sub>35</sub>) (схема XI).

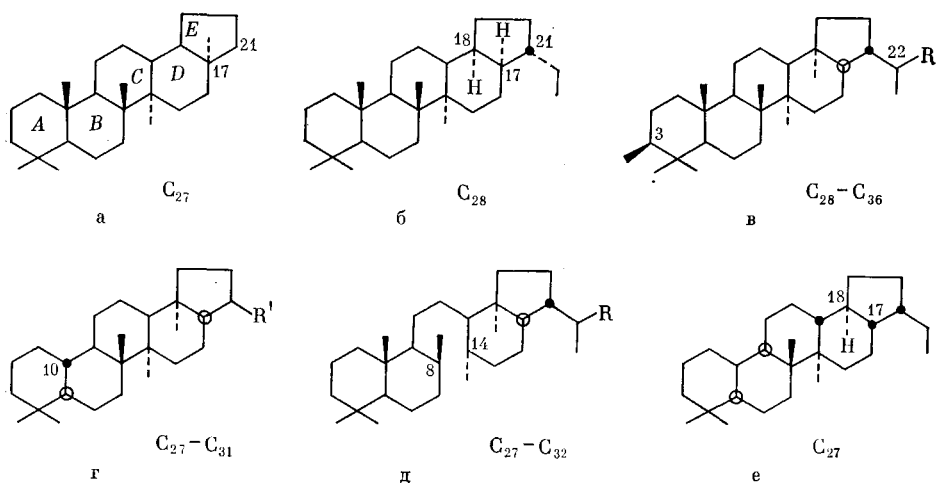
При деструкции основной цепи этого соединения возникает гомологический ряд гопанов состава C<sub>27</sub>—C<sub>35</sub> (за исключением, конечно, гопана состава C<sub>28</sub>).

В работе [56] описана минорная серия гопанов большей молекулярной массы состава C<sub>36</sub>—C<sub>40</sub>. Алифатическая цепь в них не имеет допол-



нительных разветвлений. Найдены также димерные формы гопанов и насыщенные содимеры гопенов и стеренов [57, 58]. Атом С(22) в углеводородах состава C<sub>31</sub> и выше хирален и легко подвержен эпимеризации. Поэтому нефтяные гопаны C<sub>31</sub> — C<sub>35</sub> выходят на хроматограммах в виде дублетов, состоящих из 22 *S*- и 22 *R*-эпимеров; 22 *R*-конфигурация характерна для биогопана (понятно, что в биогопанах отсутствуют 22 *S*-эпимеры). На рис. 3 приведена хроматограмма нефти Западно-Славянского месторождения (см. сноску<sup>2</sup>). Нефть эта исключительно богата гопанами. Хорошо видны пики гопанов C<sub>27</sub> — C<sub>35</sub>, в том числе и дублетные пики 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -гопанов состава C<sub>31</sub> — C<sub>35</sub>. Определение гопанов в нефтях проводится обычно путем масс-фрагментографии на основании важнейшего осколочного иона с  $m/z=191$ . Кроме основных («классических») гопанов, рассмотренных выше, в нефтях найдены многочисленные представители гопанов с измененным скелетом [1, 53, 59—63]. Некоторые из этих соединений приведены на схеме XII. (Обращаем внимание, что в названиях углеводородов потерянная метильная группа имеет номер, присущий этой группе в обычной номенклатуре гопанов, см. схему XI.)

Схема XII



Так, структура (XIIa) — 17-метил-22,29,30-триснорметилгопан образуется путем перегруппировки обычного гопана состава C<sub>27</sub>. Перегруппировка протекает лишь с гопаном состава C<sub>27</sub>, т. е. углеводородом, не имеющим заместителя при С(21). Структура (XIIб) — 28,30-биснорметилгопан была найдена впервые в Сивинской нефти (Пермское Приуралье) [1]. В отличие от остальных гопанов здесь отсутствует метиль-

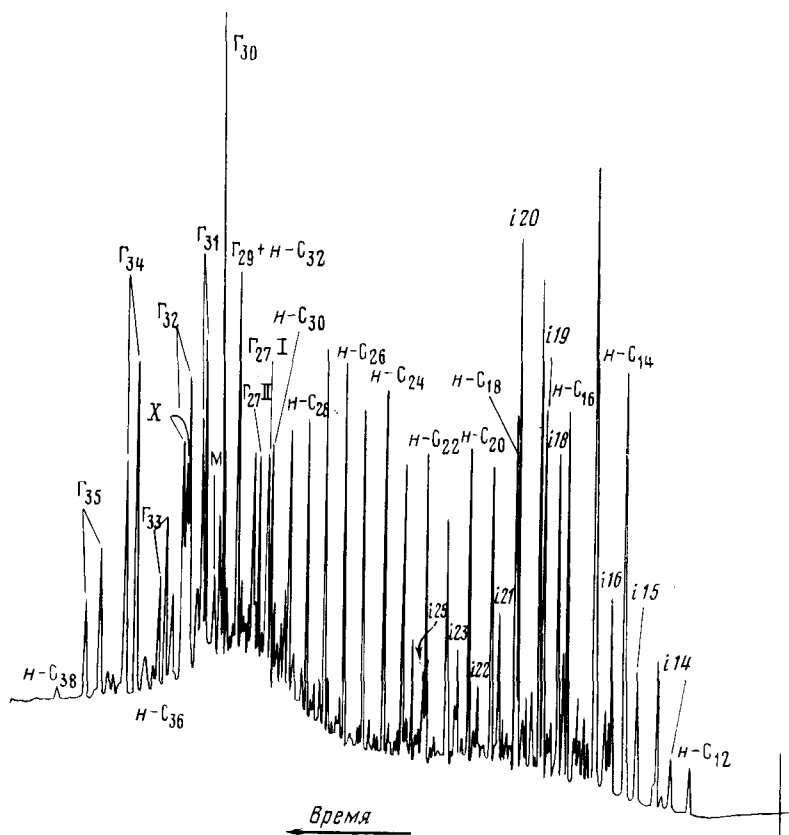


Рис. 3. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Западно-Славянского месторождения; условия хроматографирования те же, что на рис. 1; обозначения те же, что на рис. 2. М — моретан

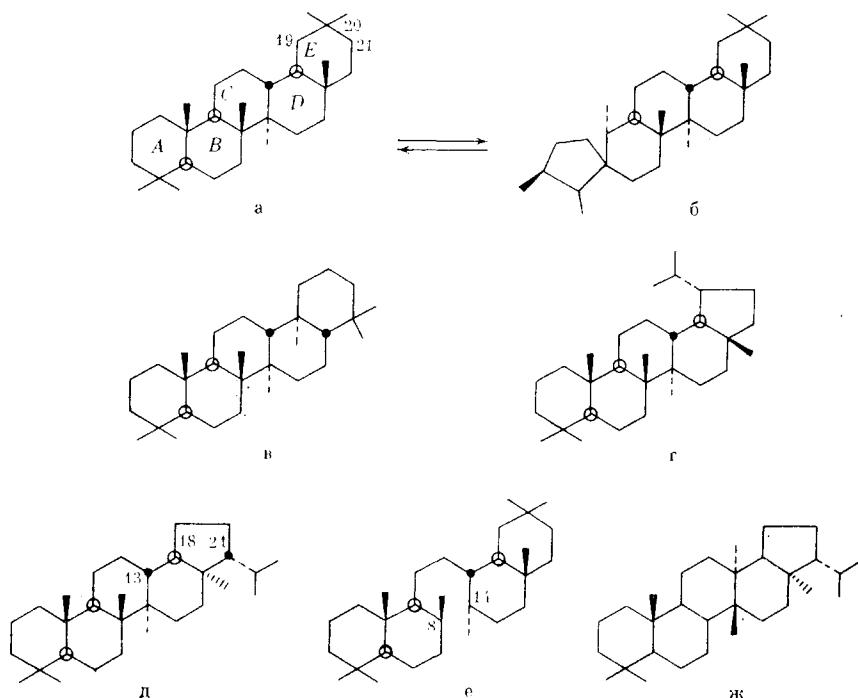
ный заместитель при С(18). Поскольку ангулярный метил (кольца D/E) отсутствует, то более устойчивой является уже система *транс*-соединения колец D/E. В нефтях этот углеводород присутствует в виде двух эпимеров, имеющих следующее пространственное строение: 17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$  и 17 $\beta$ ,18 $\alpha$ ,21 $\alpha$ ; структуры (XIIв) — 3-метилгопаны, присутствующие в виде гомологической серии, имеют дополнительный метильный заместитель в кольце А. Основной фрагментный ион этой серии углеводородов:  $m/z=205$ . Хиральность атома С(22) появляется в данном случае, начиная с углеводородов состава С<sub>32</sub>. Углеводороды гомологической серии (XIIг), напротив, характерны потерей метила при С(10). Хиральность С(22) начинается здесь с углеводородов состава С<sub>30</sub>, основной осколочный ион в масс-спектрах:  $m/z=177$ . Углеводороды эти присутствуют, главным образом, в сильно биodeградированных нефтях.

Гомологическая серия (XIIд) представлена так называемыми 8,14-секогопанами, которые образовались путем деструкции наиболее лабильной связи 8—14. Stereoхимия та же, что и в гопахах. Углеводород (XIIе) является 25,28,30-триснорметилморетаном.

Если происхождение гопанов связывается, главным образом, с деятельностью микроорганизмов, то в нефтях находятся и другие тритерпаны (состава С<sub>30</sub>), происхождение которых имеет прямое отношение к растительному материалу континентального генезиса [49, 64—70].

Структуры некоторых этих соединений приведены на схеме XIII. Все изображенные на схеме XIII углеводороды являются тритерпанами и содержат 30 атомов углерода. Реже встречаются деметилированные структуры.

Схема XIII

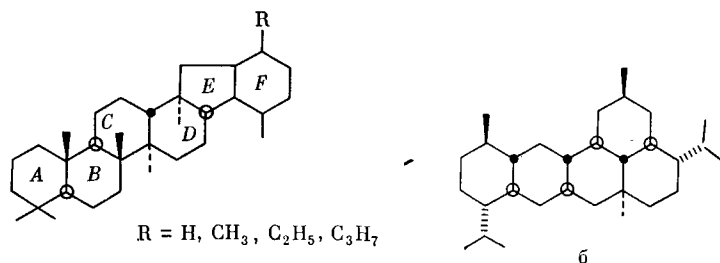


Углеводороды первой группы (XIIIa) и (XIIIб) (олеанан и спиротри-терпан) тесно связаны путем карбкатионной 1,2-перегруппировки. Близко к ним примыкает и лупан (XIIIг), образующийся путем сужения цикла *E* с образованием связи 19—21 и разрывом связи 20—21. Углеводород (XIIIв) — гаммацеран найден в больших количествах в нефтях континентального генезиса (Китай, Индонезия, Австралия). Углеводород (XIIIд) — неогопан (изогопан) чаще присутствует в бурых углях, хотя в небольших количествах находится и в нефтях. Углеводород (XIIIе) — 8,14-секоолеанан образуется путем деструкции напряженной связи 8—14 олеанана, подобно рассмотренным ранее 8,14-секогопанам. Фернан (XIIIж) присутствует в лишайниках, мхах и торфе.

Все углеводороды, рассмотренные на схеме XIII (в том числе и гопан), могут быть образованы путем циклизации сквалена, находящегося в различных конформациях [71]. Так же, как стераны, все нефтяные тритерпаны обладают высокой оптической активностью, поскольку содержат по четыре хиральных центра, образованных неэпимеризующимися четвертичными атомами углерода.

В заключение данного раздела рассмотрим найденную недавно в нефтях гомологическую серию гексациклических терпеноидов состава  $C_{32} - C_{35}$  [72], а также дикадинан — пентациклический тритерпеноид состава  $C_{30}$  [73] (схема XIV).

Схема XIV

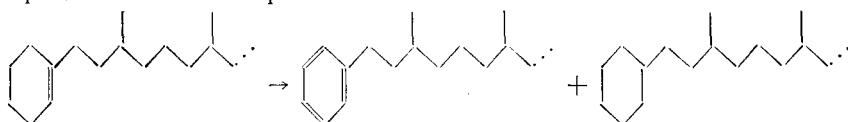


Образование углеводородов первой серии (XIVa) из бактериотетрола протекает одновременно с образованием близких по строению бензопанов (ароматическое кольцо F). Подробнее эта реакция будет рассмотрена в следующем разделе.

Дикадинан (XIVб) может рассматриваться как продукт димеризации кадинена (эйдасмена). Наличие двух изопропильных групп не оставляет сомнений в его изопреноидной природе. Дикадинан имеет некоторые черты строения, присущие рассмотренным выше тетрациклическим дитерпеноидам состава  $C_{49}$ .

#### IV. 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.

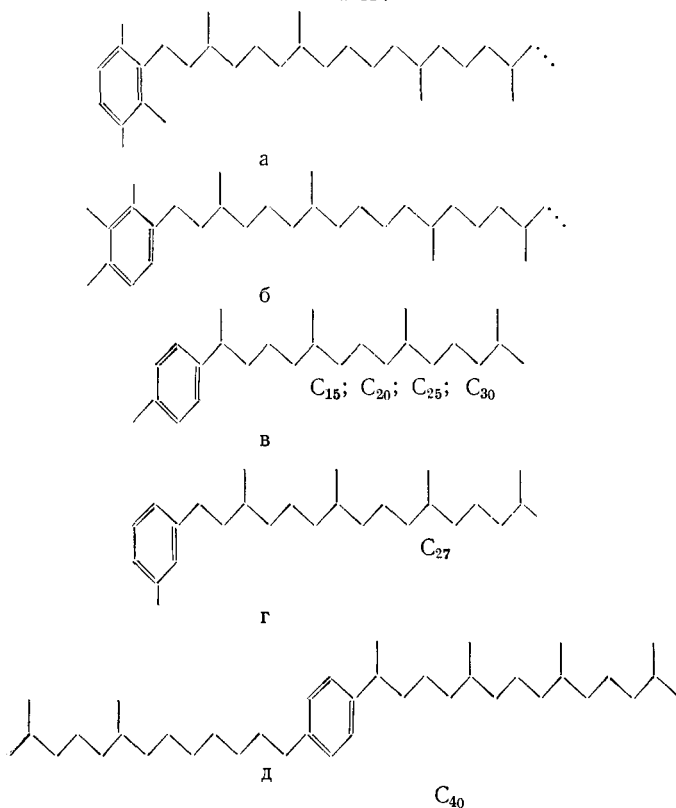


Однако характер рассматриваемых далее углеводородов не оставляет сомнений в изопреноидной природе соединений, из которых они образовались. В целом, ароматические изопреноидные углеводороды, как это будет показано ниже, по своему строению весьма похожи (конечно за некоторыми исключениями) на свои алициклические аналоги.

##### 1. Моноциклические углеводороды

На схеме XV приведены формулы углеводородов (представленных, главным образом, гомологическими сериями (XVa, б) состава  $C_{10} - C_{30}$ ), содержащих бензольное кольцо и алифатическую изопреноидную цепь.

Схема XV

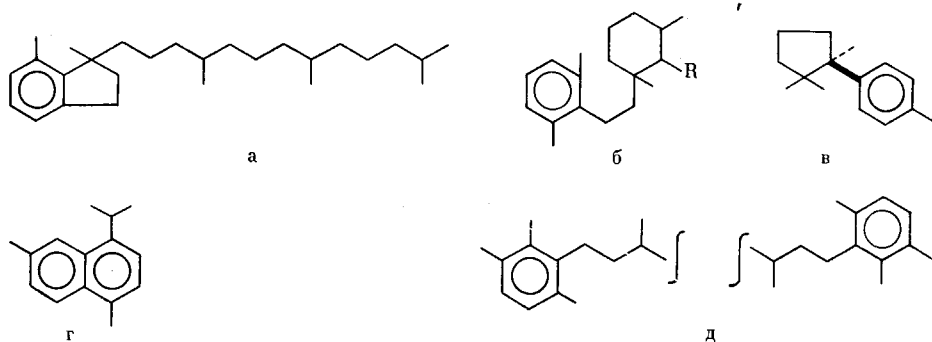


Строение углеводородов (XVa), а также отсутствие в этой серии гомологов  $C_{12}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{28}$  не оставляет сомнений в том, что мы имеем здесь дело с ароматическими произвольными каротана. В меньших концентрациях содержатся близкие по строению углеводороды серии (XVб). Кроме ароматических производных каротана в нефти были найдены метилалкилзамещенные бензолы  $C_{15}$ — $C_{30}$ , имеющие регулярную изопреноидную цепь (XVв). 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 (XVг). Описан интересный ароматический «димер» фитадиена (XVд) [75].

## 2. Бикиклические углеводороды

В ряде нефтей хорошо идентифицируется гомолог индана (XVIa) состава  $C_{27}$  с длинной регулярной изопреноидной цепью [74], схема XVI.

Схема XVI

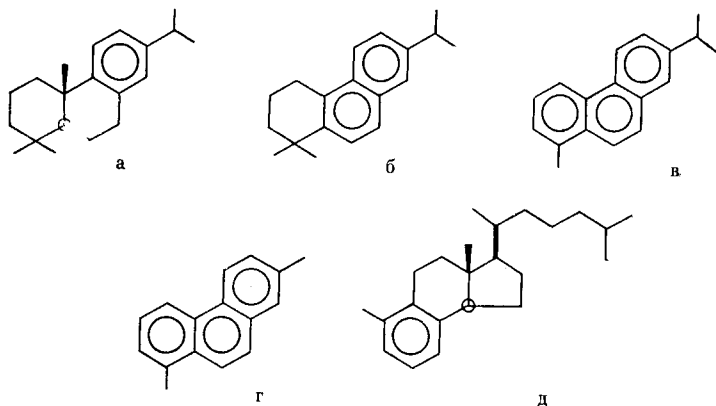


Описана также группа фенилэтилциклогексанов (XVIб), образовавшихся путем деструкции среднего кольца трициклических изопреноидов (VIIa) [57]. Интересный углеводород — купарен (XVIв), представитель редко встречающейся группы ароматических сесквитерпеноидов [2]. Из производных нафталина безусловно изопреноидный характер имеет кадален (XVIг) [76]. В работе [77] описан биароматический аналог  $\beta$ -каротана (XVIд). Углеводород этот назван изорениератом.

## 3. Трициклические углеводороды

Трициклические ароматические изопреноиды относительно меньше распространены в нефтях. На схеме XVII приведены формулы четырех углеводородов, образовавшихся при ароматизации дитерпеноидов: де-

Схема XVII





гидроабиетан (XVIIa), симонеллит (XVIIб), ретен (XVIIв) и пимантрен (XVIIг) [78]. Структура (XVIIд) образуется при деградации кольца А регулярных стеранов (стеролов) [79].

#### 4. Тетрациклические углеводороды

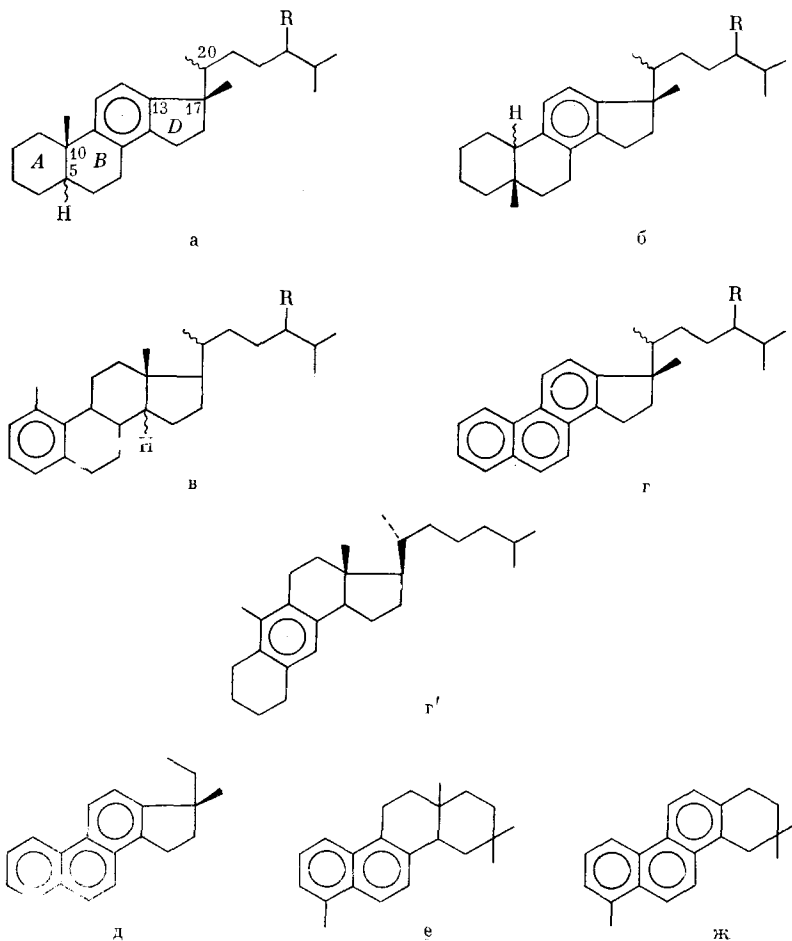
Данная группа соединений чрезвычайно распространена в нефтях, благодаря тому, что при взаимодействии стеролов с глинами, кроме насыщенных стеранов, образуются также и их ароматические аналоги, имеющие от одного до трех ароматических колец в молекуле [80, 81].

В научной литературе ароматическим стеранам нефтей уделено достаточно много внимания [1, 2, 82—90].

Найдено, что в стеранах преимущественно ароматизируется 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 ангулярный метил при С(13) мигрирует к атому С(17). При исчерпывающей 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 характерны осколочным ионом  $m/z=231$  (также отрыв алифатического радикала).

На схеме XVIII приведены формулы важнейших идентифицированных в нефтях ароматических стеранов, а также формулы некоторых других тетрациклов [91].

Схема XVIII

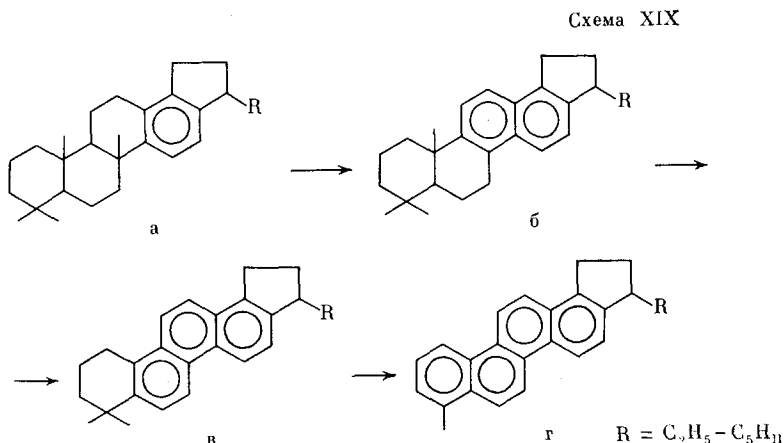


Моноароматические стераны (XVIIIa, присутствуют в виде 4-х эпитомов: 5 $\alpha$ ,20R; 5 $\alpha$ ,20S; 5 $\beta$ ,20R и 5 $\beta$ ,20S. В отличие от насыщенных стеранов в данном случае (из-за искажения кольца B) более устойчивыми являются 5 $\beta$ -эпимеры [84]. В нефтях наиболее распространены структуры (XVIIIa, г). Соотношение между ними широко используется как важный корреляционный фактор, определяющий степень катагенной зрелости нефти. Поскольку процесс исчерпывающей ароматизации сопровождается деструкцией боковой цепи стеранов, в нефтях, кроме стеранов состава C<sub>26</sub>—C<sub>28</sub> (структуры типа (XVIIIг)), находится ряд триароматических стеранов с более короткими алифатическими цепями, например (XVIIIд) [89]<sup>4</sup>. Найдены в нефтях и подвергшиеся деструкции (кольца E) частично ароматизированные молекулы пентациклических тритерпанов (XVIIIе, ж) [91].

## 5. Пентациклические углеводороды

Образование пентациклических ароматических изопреноидов нефтей всецело связано с ароматизацией тритерпеноидов, особенно голана и его гомологов.

В работах [92, 93] описаны ароматические производные адиантана, гопана и гомогопанов. Ароматизация колец происходит постепенно в последовательности  $D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ , с одновременной потерей метильных заместителей (схема XIX).

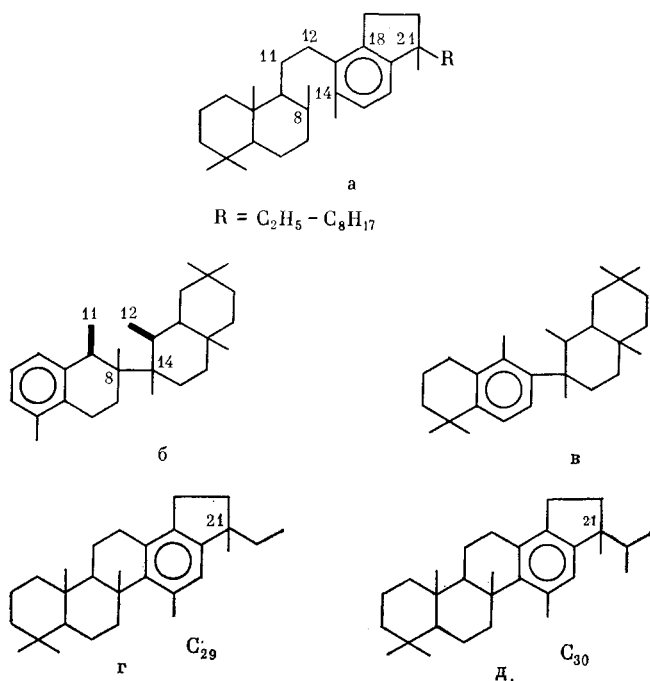


Обнаружена и другая группа ароматических углеводородов, образующихся из гопанов [94—96]. Показано, что ароматизация (кольца *D*) протекает с одновременным разрывом наиболее лабильной связи 8—14. В результате образуются тетрациклические моноароматические 8,14-секогопаны типа (XXа) (отметим интересную 1,3-миграцию метила от C(18) к C(21) [96]) (схема XX).

В работе [76] приведен пример иных секотритерпанов (XXб, в), образовавшихся из олеанана ( $\beta$ -амирина) с разрывом связи 11—12.

В советских нефтях [94] найдены интересные пентациклические гопаны (XXг, 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 ( $m/z=365$ ).

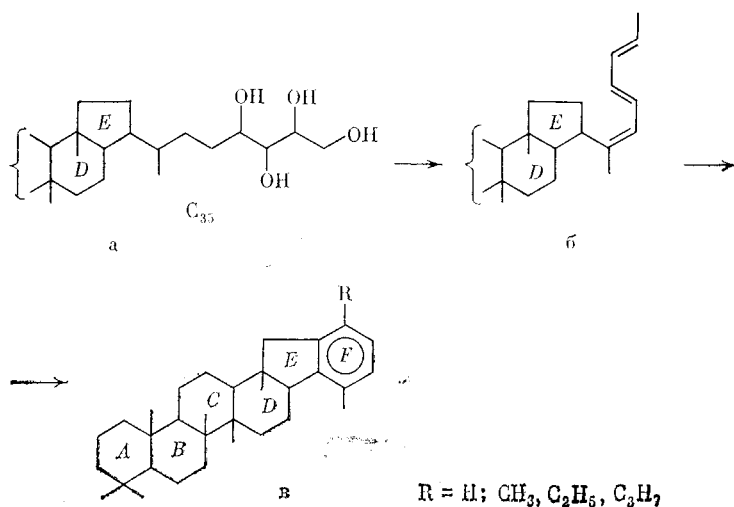
<sup>4</sup> Стеран (XVIIIг') с ароматическим кольцом В принадлежит к редко встречающимся антрастероидам [89].



### 6. Гексациклические углеводороды

Серия гексациклических углеводородов с одним ароматическим циклом получается из бактериогопана с одновременным образованием углеводородов ряда гопана [96—98] (схема XXI). Углеводороды эти были названы бензогопанами.

Схема XXI



Дегидратация тетрала (XXIa) на глинах приводит к серии полиенов (XXIб), способных к внутримолекулярной циклизации с образованием ароматического кольца F. Частично при этом происходит деструкция фрагментов алифатической цепи. Одновременно, кроме соединений (XXIв), образуются и их описанные ранее насыщенные гексациклические аналоги. Характерно, что в обоих случаях в нефтях найдены гексациклы только состава  $C_{32} - C_{35}$ .

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем некоторые итоги рассмотренного материала. Выполненное в последние годы большое число исследований по химии и геохимии нефти показало значительное содержание изопреноидных углеводов алифатического, алициклического и ароматического рядов в исследуемых объектах. Все идентифицированные соединения по своей структуре имеют непосредственную связь с их биологическими предшественниками.

Число изопреноидных углеводов в нефтях достигает 300 наименований, а суммарная концентрация их составляет в ряде случаев 20—25% в пересчете на углеводороды нефти. Добавим, что серо- и кислородсодержащие компоненты нефти также построены, главным образом из тех же структурных фрагментов с явным преобладанием изопреноидных структур [99, 100]. Все это безусловно подтверждает биоорганическую природу нефти, являющейся продуктом преобразования липидной части древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений. Поэтому углеводороды нефти, в силу своей относительной химической устойчивости сохраняющие информацию о составе и строении своих биоорганических предшественников, получили название биологических меток или хеомофосиллий. Иногда их называют также и реликтовыми соединениями.

Однако роль биологических меток не ограничивается лишь констатацией факта биоорганического происхождения нефти. Значительно большее значение они имеют в современных геохимических методах разведки месторождений нефти [1, 2, 101—104]. Так, закономерности качественного и количественного распределения изопреноидных углеводов в нефтях используются для определения типа органического вещества: морское (водорослевое, планктонное), континентальное, микро-биологически сильно измененное. Типичными показателями морского вещества являются, например, высокие концентрации стеранов (особенно состава  $C_{27}$ ), фитана. Напротив, в нефтях, генерированных континентальным (растительным) органическим веществом, преобладает пристан, отсутствуют стераны и, в то же время, находится такой тритерпан, как, например, олеанан и такие дитерпаны как филлокладан и кауран. На сильную микробиологическую переработку органического вещества указывают высокие концентрации гопанов, наличие нерегулярных алифатических изопреноидов с фрагментами «голова к голове» и пр. Изопреноидные углеводороды нефтей могут быть использованы и для определения палеообстановки условий осадконакопления и преобразования органического вещества в нефть. Так, в сильно соленых средах возникают *T*-образные изопренаны и гаммацеран. В карбонатных отложениях (породах) обычно отсутствуют перегруппированные стераны и, напротив, они чаще всего образуются в терригенных (глинистых) отложениях. Кроме того, относительное распределение алифатических изопреноидов, стеранов и гопанов является прекрасным «отпечатком пальцев» тех или иных нефтей [1, 2], позволяющим определять источники их образования и пути миграции нефтей в земной коре.

И, наконец, изменение стереохимии гопанов и особенно стеранов широко используется для определения степени «созревания» (катагенного изменения) органической материи в исследуемых регионах и отложениях до нефтяного уровня. Основано это на том, что исходное (незрелое) органическое вещество всегда имеет природную (биологическую) конфигурацию лабильных хиральных центров, например,  $C(17)$ ,  $C(21)$ ,  $C(22)$  в гопанах,  $C(14)$ ,  $C(17)$ ,  $C(20)$  в стеранах. Нефти чаще всего представляют собой продукт катагенно достаточно зрелый (соответствующий стадии Д-Г по шкале метаморфизма углей) и стереохимически измененный. Поэтому лишь там, где органическое вещество характерно наличием  $17\alpha, 22\beta$ -гопанов,  $14\beta, 17\beta, 20S$ - и  $20R$ -стеранов, в принципе возможно образование значительных нефтяных залежей.

Распределение изопrenoидных углеводов используется и в целях химической (геохимической) классификации нефтей, а также для оценки степени микробиологической трансформации нефти [1, 2].

Таким образом, практическое значение изопrenoидных углеводов нефти (как и других биомаркеров) весьма существенно. Безусловно, это соединения с большими потенциальными возможностями и хорошими перспективами широкого практического использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 286 с.
2. Mackenzie A. *Advances in Petroleum Geochemistry*//L.: Academic Press, 1984. V. 1. P. 115.
3. Санин П. И.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1361.
4. Головкина Л. С., Русинова Г. В., Петров Ал. А.//Там же. 1984. Т. 53. С. 1493.
5. Dean R., Whithead E.//Tetrahedron Lett. 1961. P. 768.
6. Сафонова Г. И. Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений. М.: Недра, 1980. 260 с.
7. Albaiges J., Borbon G., Salagre P.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 595.
8. Albaiges J.//Advances in Organic Geochemistry: Physics and Chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979. V. 12. P. 19.
9. Patience R., Yon D., Ryback G., Maxwell J.//Ibid. 1979. V. 12. P. 287.
10. Patience R., Rowland S., Maxwell J.//Geochim. cosmochim. acta. 1978 V. 42. P. 1871.
11. Brooks P., Maxwell J., Cronforth J. et al.//Advances in Organic Geochemistry. Madrid: Enadisma, 1975. P. 81.
12. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.//Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 587.
13. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Головкина Л. С., Петров Ал. А.//Там же. 1987. Т. 27. С. 308.
14. Chappe B., Michaelis W., Albrecht P.//Physics and Chemistry of the Earth. 1979. V. 12. P. 265.
15. Moldowan J., Seifert W.//Science. 1979. V. 204. P. 912.
16. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 579.
17. Yon D., Maxwell J., Ryback G.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2143.
18. Rowland S., Yon D., Lewis C., Maxwell J.//J. Org. Geochem. 1985. V. 8. P. 207.
19. Moldowan J., Seifert W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 912.
20. Brassell S., Eglinton G., Fu Juamo//These the XII International Meeting on Organic Geochemistry. Jülich: Pergamon, 1985. P. 38.
21. Largen C., Kadonri A., Derenne S., Casadevall E.//Ibid. P. 22.
22. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Поладов К. и др.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 6. С. 25.
23. Соколова И. М., Берман С. С., Гервиц Э. С. и др.//Там же. 1981. Т. 21. С. 20.
24. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.//Там же. 1980. Т. 20. С. 483.
25. Hall P., Douglas A.//Advances in Organic Geochemistry. Chichester: J. Wiley and Sons, 1983. P. 576.
26. Каграманова Г. Р., Пустильникова С. Д., Пехк Т. И. и др.//Нефтехимия. 1976. Т. 16. С. 18.
27. Alexander R., Jan Kagi R., Noble R., Volkman J.//J. Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 61.
28. Philip R., Gilbert T., Friedrich J.//Geochim. cosmochim. acta. 1981. V. 45. P. 1173.
29. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.//Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 855.
30. Aquino Neto F., Trendel J., Restle A. et al.//Advances in Organic Geochemistry. Chichester: J. Wiley and Sons, 1983. P. 659.
31. Ekweozor A., Strauss O.//Ibid. 1983. P. 746.
32. Seifert W., Moldowan J.//Geochim. cosmochim. acta. 1981. V. 45. P. 783.
33. Connan J., Restle A., Albrecht P.//Advances in Organic Geochemistry: Physics and Chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon Press, 1979. V. 12. P. 1.
34. Noble R., Alexander R., Jan Kagi R.//Advances in Organic Geochemistry. Organic Geochemistry. 1986. V. 10. P. 825.
35. Петров Ал. А. Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 256 с.
36. Ensminger A., Joly G., Albrecht P.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 1575.
37. Mulheirn L., Ryback G.//Advances in Organic Geochemistry. Madrid: Enadisma, 1975. P. 173.
38. Seifert W., Moldowan J.//Geochim. Cosmochim. acta. 1979. V. 43. P. 111.
39. Mackenzie A., Patience R., Maxwell J. et al.//Ibid. 1980. V. 44. P. 1709.
40. Curiale J.//Organic Geochemistry. 1987. V. 11. P. 233.
41. Арефьев О. А., Забродина М. Н., Макушина В. М., Петров Ал. А.//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 3. С. 135.
42. Кулиев А. М., Петров Ал. А., Левшина А. М. и др.//Азерб. хим. журн. 1984. № 2. С. 48.
43. Moldowan J.//Geochim. cosmochim. acta. 1984. V. 48. P. 2767.
44. Trendel J., Restle A., Connan J., Albrecht P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 304.

45. Noble R., Alexander R., Jan Kagi R., Knox J.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1985. V. 49. P. 2141.
46. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пехк Т. И., Петров Ал. А.//*Нефтехимия*. 1986. Т. 26. С. 291.
47. Kaneda M., Takahashi F., Jitaka J. et al.//*Tetrahedron Lett.* 1972. P. 4609.
48. Van Dorsselaer A., Ensminger A., Spyckerelle Ch. et al.//*Tetrahedron Lett.* 1974. P. 1349.
49. Органическая геохимия/Под ред. Д. Эглинтон и М. Мэрфи. Л.: Недра, 1974. 487 с.
50. Brassell S., Eglinton G., Maxwell J.//*Biochem. Soc. Trans.* 1983. V. 11. P. 575.
51. Whitehead E.//*Advances in Organic Geochemistry*. Paris: Technip, 1973. P. 225.
52. Ensminger A., Van Dorsselaer A., A., Spyckerelle Ch. et al.//*Ibid.* P. 215.
53. Seifert W., Moldowan J.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1978. V. 42. P. 77.
54. Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M.//*Pure Appl. Chem.* 1979. V. 51. P. 709.
55. Seifert W., Moldowan J.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1979. V. 43. P. 111.
56. Rullkötter J., Philp P.//*Nature*. 1981. V. 292. P. 616.
57. Горючие сланцы/Пер. с англ. под ред. Т. Иена, Дж. Чилингарена. Л.: Недра, 1980. 262 с.
58. Olert H., Severin D., Windhager H.//*Brennst. Chem.* 1973. B. 26. S. 392.
59. Rullkötter J., Wendisch D.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1982. V. 46. P. 1545.
60. Moldowan J., Seifert W., Arnold E., Clady J.//*Ibid.* 1984. V. 48. P. 1651.
61. Volkman J., Alexander R., Kagi R., Woodhouse G.//*Ibid.* 1983. V. 47. P. 785.
62. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н. и др.//*Нефтехимия*. 1981. Т. 21. С. 803.
63. Grantham P., Posthuma J., De Groot K.//*Advances in Organic Geochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 29.
64. Grantham P., Posthuma J., Baak A. *Advances in Organic Geochemistry*, Chichester: John Wiley, 1983. P. 675.
65. Ekwuezor C., Okogun J., Ekong D., Maxwell J.//*Chem. Geol.* 1979. V. 27. P. 11.
66. Hills J., Smith G., Whitehead E.//*Nature*. 1968. V. 219. P. 243.
67. Rullkötter J., Leythaeuser D., Wendisch D.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1982. V. 46. P. 2507.
68. Shi Jiyang, Mackenzie A., Alexander R. et al.//*Chem. Geol.* 1982. V. 35. P. 1.
69. Mackenzie A., Brassell S., Eglinton G., Maxwell J.//*Science*. 1982. V. 217. P. 491.
70. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.//*Химия твердого топлива*. 1984. № 5. С. 40.
71. Clayton R.//*Quarterly Rev.* 1965. V. 29. P. 168.
72. Connan J., Dessort D.//*Org. Geochem.* 1987. V. 11. P. 103.
73. Cox H., de Leeuw J., Schenk P. et al.//*Nature*. 1986. V. 319. P. 316.
74. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Макушина В. М. и др.//*Нефтехимия*. 1982. Т. 22. С. 723.
75. Simoneit B., Burlingame A.//*Advances in Organic Geochemistry* Paris: Technip, 1973. P. 629.
76. Bendoraitis J.//*Ibid.* 1973. P. 209.
77. Schaeffe J., Ludwig B., Albrecht P., Ourisson G.//*Tetrahedron Lett.* 1977. P. 3673.
78. Simoneit B., Grimalt J., Wang T., Cox R.//*Org. Geochem.* 1986. V. 10. P. 877.
79. Peakman T., Farrimond P., Brassell S., Maxwell J.//*These XII International Meeting on Organic Geochemistry*. Jülich: Pergamon, 1985. P. 43.
80. Sieskind O., Joly G., Albrecht P.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1979. V. 43. P. 1675.
81. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каюкова Г. П. и др.//*Геохимия*. 1982. № 1. С. 144.
82. Seifert W., Carlson R., Moldowan J.//*Advances in Organic Geochemistry*. Bergen: J. Wiley, 1983. P. 710.
83. Mackenzie A., Hoffman C., Maxwell J.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1981. V. 45. P. 1345.
84. Зубенко В. Г., Воробьева Н. С., Земскова З. К. и др.//*Нефтехимия*. 1981. Т. 21. С. 323.
85. Зубенко В. Г., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Петров Ал. А.//*Там же*. 1986. Т. 20. С. 490.
86. Moldowan J., Fago F.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1986. V. 50. P. 343.
87. Riolo J., Albrecht P.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 2701.
88. Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J.//*Advances in Organic Geochemistry*. Org. Geochem. 1986. V. 10. P. 981.
89. Колесников А. Ю., Матвеева И. А., Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А.//*Нефтехимия*. 1986. Т. 26. С. 583; Hussler H., Albrecht P.//*Nature*. 1983. V. 304. P. 262.
90. Ludwig B., Hussler G., Albrecht P.//*Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. P. 3313.
91. Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., Ourisson G.//*J. Chem. Res.* 1977. P. 330.
92. Greiner A., Spyckerelle C., Albrecht P.//*Tetrahedron* 1976. V. 32. P. 257.
93. Wakeham S., Schaffner G., Geiger W.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1980. V. 44. P. 451.
94. Зубенко В. Г., Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А.//*Нефтехимия*. 1979. Т. 19. С. 833.
95. Schmitter J., Sucrow W., Arpino P.//*Geochim. cosmochim. acta*. 1982. V. 46. P. 2345.
96. Hussler G., Connan J., Albrecht P.//*Organ. Geochem.* 1984. V. 6. P. 39.
97. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Петров Ал. А.//*Нефтехимия*. 1983. Т. 23. С. 152.
98. Hussler G., Albrecht P., Ourisson G., Cesario M.//*Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 1179.

99. Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.
100. Valisolalao J., Perakis N., Chappe B., Albrecht P.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1183.
101. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
102. Петров Ал. А.//Геология нефти и газа. 1985. № 10. С. 29.
103. McKirdy D., Aldridge A., Ypma P.//Advances in Organic Geochemistry. Chichester: J. Wiley. 1983. P. 99.
104. Seifert W., Moldowan J.//Geochim. cosmochim. acta. 1978. V. 42. P. 77.

Институт геологии и разработки горючих  
ископаемых МНП и АН СССР