

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_{40} изопренOIDного типа, представленные соединениями алифатического, алициклического и ароматического рядов.

Обсуждены связи между изопренOIDными углеводородами нефти и их возможными биоорганическими предшественниками. Показаны возможности использования изопренOIDных 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 изопренOIDы	984
III. Циклические изопренOIDы	987
IV. Ароматические изопренOIDы	997
V. Заключение	1002

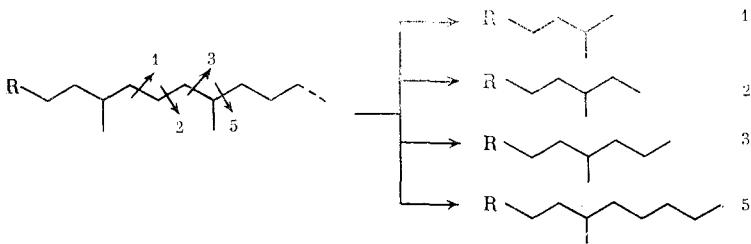
I. ВВЕДЕНИЕ

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



Отмеченная гомологичность заставляет нас отдать предпочтение термину изопреноидные 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 высокоеффективных капиллярных колонок, хроматомасс-спектрометрия (с компьютерной обработкой данных), масс-фрагментография и масс-хроматография, а также ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H и ^{13}C . Безусловно, особую роль сыграли многочисленные синтезы модельных углеводородов. Большинство рассмотренных далее соединений предварительно было получено в лабораториях. Изопреноидным соединениям нефти 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 изопреноидных углеводородов, рассмотренных ниже, можно найти в обзоре [4].

II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

Изопреноидные 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 изопреноиды нефти имеют как регулярные, так и нерегулярные углеродные цепи и число атомов углерода от девяти до сорока пяти.

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

1. Регулярные изопреноиды

Можно выделить следующие гомологические серии этих углеводородов: 2,6-диметилалканы (C_9 — C_{18}); 2,6,10-триметилалканы (C_{14} — C_{18}); 2,6,10,14-тетраметилалканы (C_{19} — C_{23}); 2,6,10,14,18-пентаметилалканы

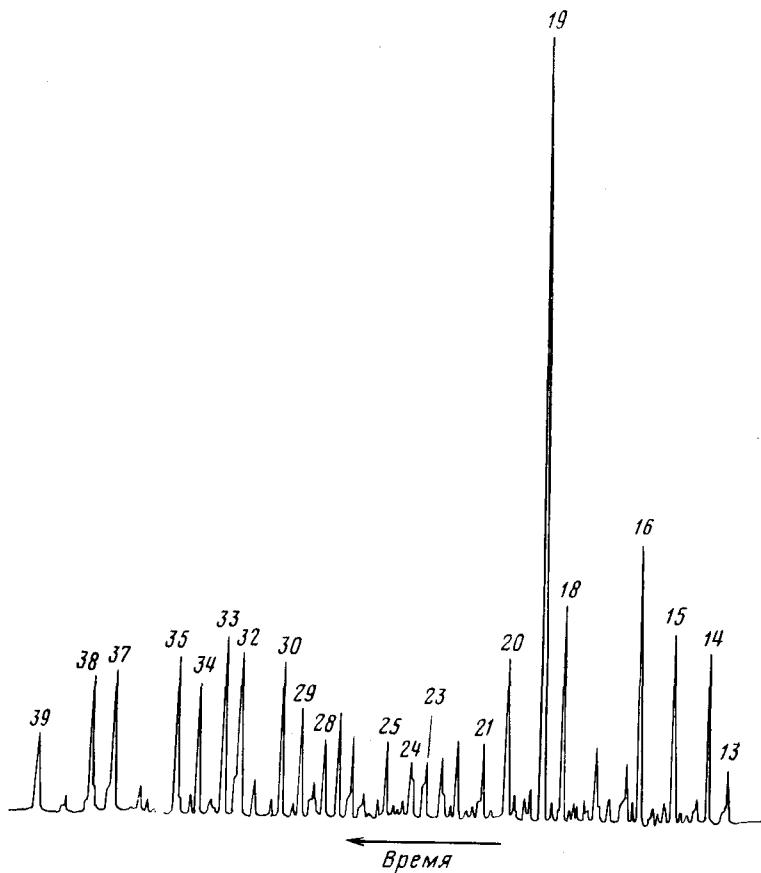
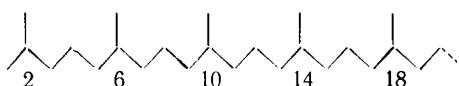


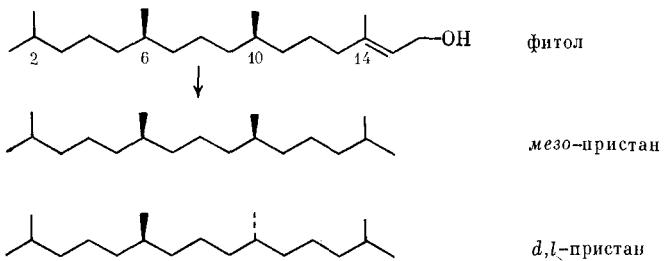
Рис. 1. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Северо-Толькинского месторождения; капиллярная колонка (80 м) с Апиезоном; линейное программирование температуры 4°/мин. Начало анализа 100°, конец 320° С; указано число атомов углерода в молекуле; C_{13} — C_{25} — изопреноидные алканы регулярного строения (2,6,10-триметилалканы, 2,6,10,14-тетраметилалканы и т. д.); C_{28} — C_{39} — нерегулярные изопреноиды (фрагмент «голова к голове»); 2,6,10,14,17,21,25,29-октаметилгентриаконтан (C_{39}); -октаметилтриаконтан (C_{38}); 2,6,10,14,17,21,25-гептаметилтриаконтан (C_{37}); ноанкозан (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_{30}) 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

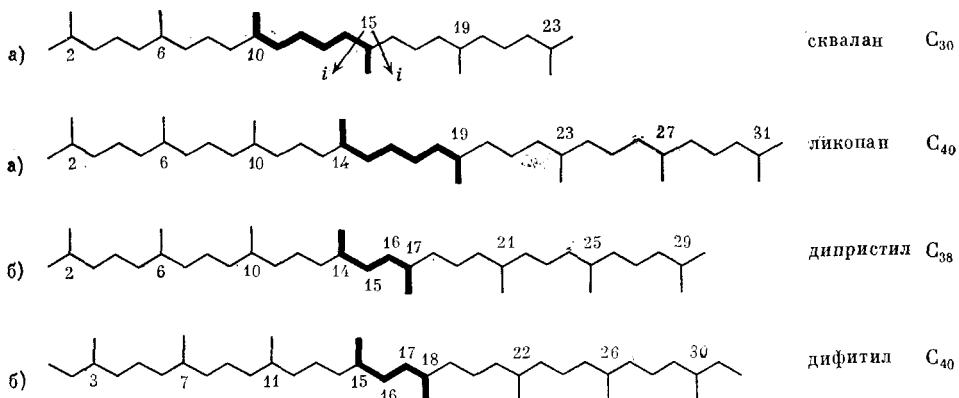


В работах [1—8] описана другая (минорная) серия регулярных изопреноидных алканов, принадлежащих к ряду 3,7-диметил-, 3,7,11-три- метил- и 3,7,11,15-тетраметилалканов. В оригинал [8] такие структуры названы «квазирегулярными».

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

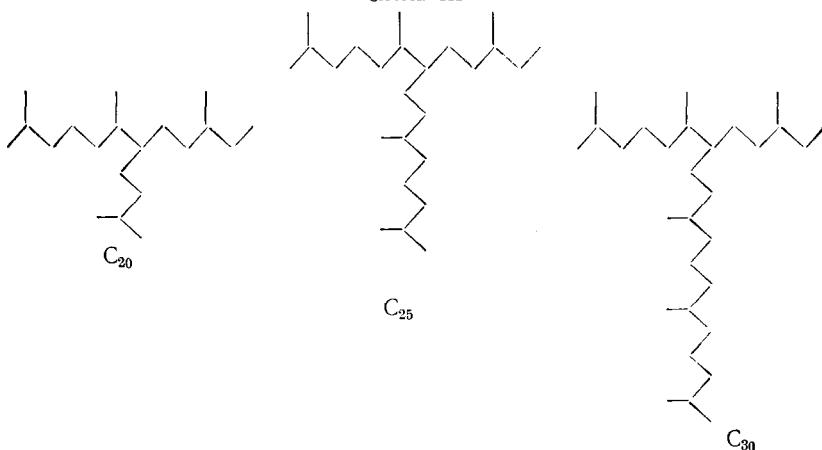


Деструкция алифатической цепи нерегулярных изопреноидов может привести к появлению двух серий гомологов: 1) нерегулярных, если при деструкции сохраняется нерегулярное звено, например, 2,6,10,15-тетраметилалканов из сквалана и 2,6,10,14,17-пентаметилалканов из дипристила; 2) так называемых псевдорегулярных [12], в тех случаях, когда разрыв связи затрагивает нерегулярное звено. В частности, при деструкции сквалана по направлениям (i) получаются «запрещенные» регулярные 2,6,10-триметилтетрадекан (C₁₇) и 2,6,10-триметилгексадекан (C₁₉).

Гомологическая серия нерегулярных изопреноидных алканов состава C₂₈—C₃₉ (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 C(1) регулярных изопреноидов (пристана, фитана и пр.) с последующим купелированием радикалов (образующиеся связи 15—16 в дипристиле и 16—17 в дифитиле).

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

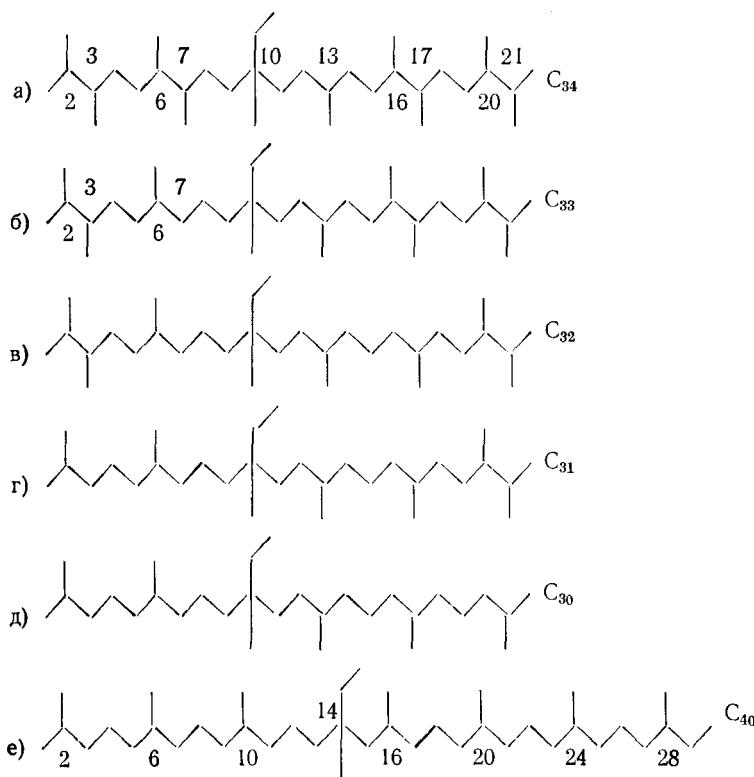
Схема III



Интересно, что углеводороды эти представлены только соединениями состава C₂₀, C₂₅ и C₃₀, т. е. являются дитерпеноидами, сестертерпеноидами и тритерпеноидами.

Своебразна группа нефтяных изопреноидов, имеющих в своем составе геминальную метилэтильную группировку [19—22]. Здесь заслуживают внимания ботриококсан (C₃₄) и его более низкомолекулярные гомологи (C₃₃—C₃₀), а также изоликопан (C₄₀) (схема IV).

Схема IV



III. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

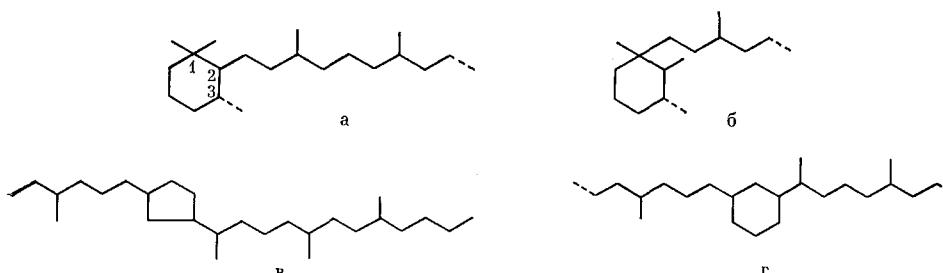
Насыщенные циклические изопреноиды нефтий характерны различным числомциклов в молекуле (от одного до шести). Соединения эти составляют основу реликтовых углеводородов (биомаркеров) нефтий.

1. Монокиклические изопреноиды

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

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

Схема V

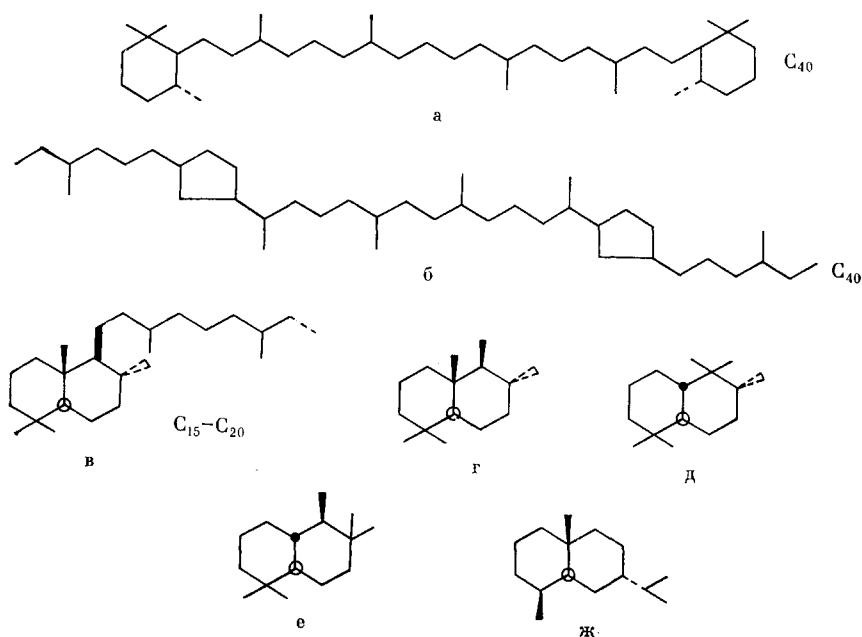


Имеются указания на наличие в нефтях монокиклических изопреноидов с длинными изопреноидными цепями как нерегулярного (V_b), так и регулярного (V_g) типов [9]. Углеводород (V_g) следует рассматривать как насыщенное соединение, соответствующее продукту димеризации фитадиена по реакции Дильса — Альдера.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

2. Бициклические изопреноиды

Среди бициклических изопреноидов с изолированными кольцами, кроме пергидро- β -каротана (VII_a), в нефтях определены также бициклические пятичленные цикланы с изолированными кольцами и изопреноидными цепями (VII_b). Более значительна группа бициклических изопреноидов с конденсированными кольцами (схема VI).

Схема VI



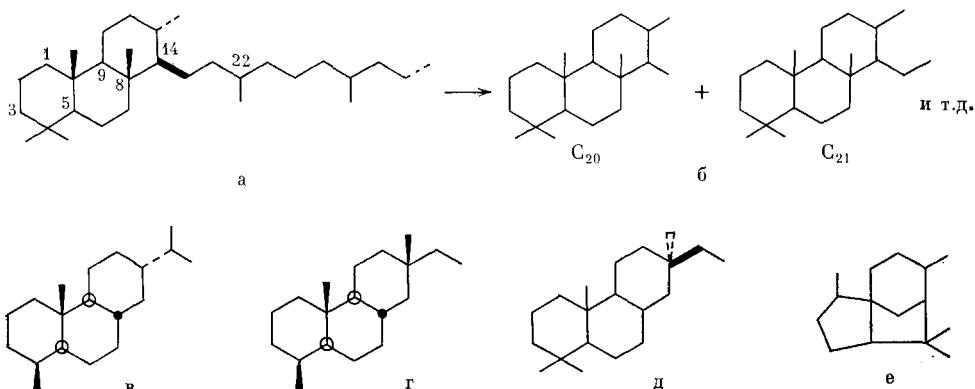
Из этой группы соединений в нефтях определены как углеводороды со скелетом 8β -Н-дримана¹ (VIIг), так и продукты их 1,2-перегруппировки — структуры (VIIд) и (VIIе) [26—28]. Родоначальником этой группы соединений, вероятно, является углеводород состава C_{20} — лабдан (VIIв); при деструкции его цепи возникает гомологическая серия тетраметилалкилдекалинов. Иное строение имеет эйдасман (кадинан) (VIIж), присутствующий лишь в виде «чистого» сесквитерпана.

3. Трициклические изопреноиды

Наиболее интересными представителями трициклических изопреноидов нефти несомненно являются углеводороды гомологической серии пентаметилалкилпергидрофенантренов, 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. [29—32].

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

Схема VII.



Идентификацию углеводородов (VIIа, б) удобно проводить путем масс-спектрометрии 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. Особенна велика роль стерановых углеводородов (схема VIII), поскольку эти соединения чрезвычайно информативны при решении ряда геохимических задач (об этом будет сказано далее).

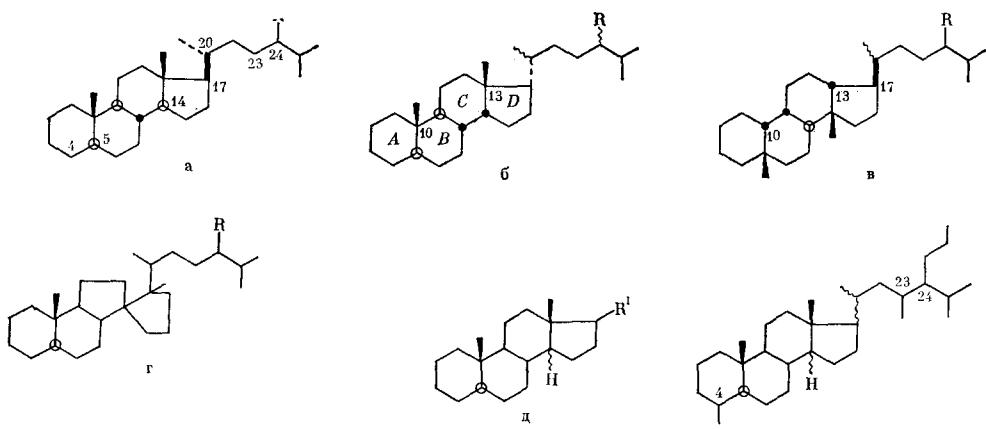
Кроме того, образующиеся из химически достаточно лабильных стероидов, стераны претерпевают в земной коре ряд интересных структурных и стереохимических превращений, приводящих к получению серии углеводородов, не имеющих аналогов в живой природе и присутствующих лишь в нефтях. Например, изостераны ($14\beta,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

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

¹ Здесь и далее обозначения β и α указывают на ориентацию атома водорода.

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

Схема VIII



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

Концентрация стереохимически измененных $5\alpha,14\beta,17\beta,20S$ - и $20R$ -эпимеров (VIII b) 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 К) [1, 35]. Эпимеризация $5\alpha,14\alpha,17\alpha,20R$ -стеранов с образованием $5\alpha,14\beta,17\beta,20S$ - и $20R$ -эпимеров термодинамически весьма выгодна, так как изменение *транс*-сочленения колец *C/D* на *цикло*-сочленение снимает все напряжения, свойственные ангулярнозамещенным метил-*транс*-гидриандам. Протекающая одновременно эпимеризация хирального центра С(17) снимает заслонение атомов водорода при С(17) — С(20) и ангулярного метила (при С(13)). В то же время четвертичные атомы углерода С(10) и С(13) остаются без изменений, что и сохраняет высокую оптическую активность образующихся нефтяных изостеранов. Кроме эпимеризации центров С(14) и С(17) протекает также эпимеризация С(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 (VIII b) характерны своей $10\alpha,13\beta,17\alpha$ -конфигурацией и также существуют в виде пар $20S$ - и $20R$ -эпимеров (углеводороды эти называют иногда 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 нефтей³. Кроме уже рассмотренных

² Петров А. А. //Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50.

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

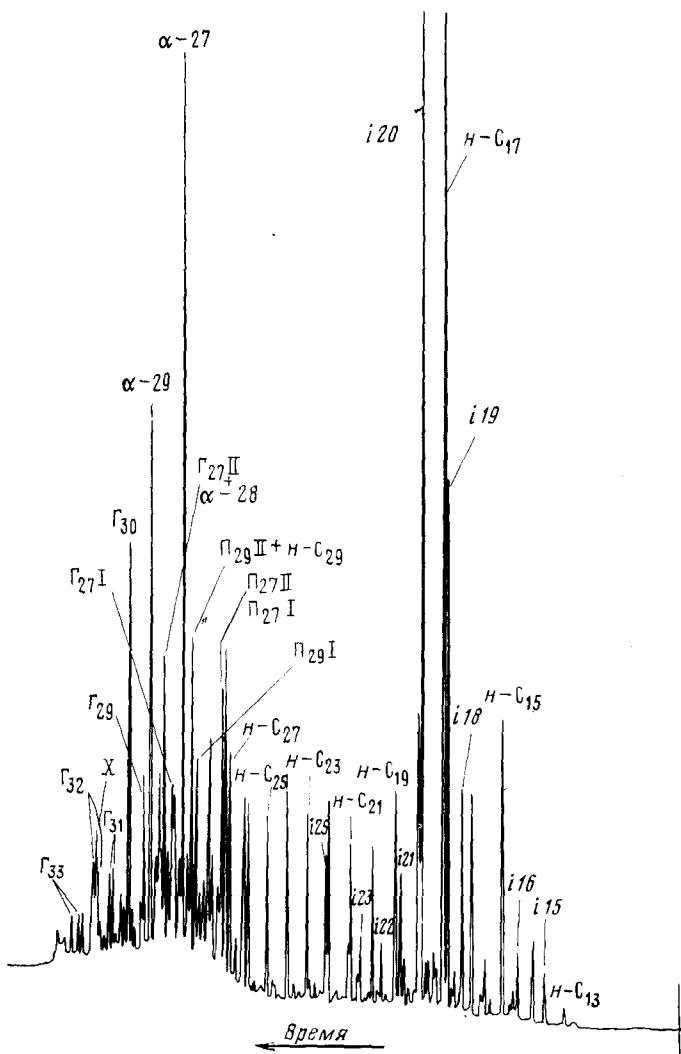


Рис. 2. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Восточно-Выступовичского месторождения; условия анализа те же, что на рис. 1; α — нормальные алканы; i — изопреноидные алканы; α -27, α -28, α -29 — регулярные стераны ($5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20R$); $\Pi_{27}, \Pi_{28}, \Pi_{29}$ — перегруппированные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

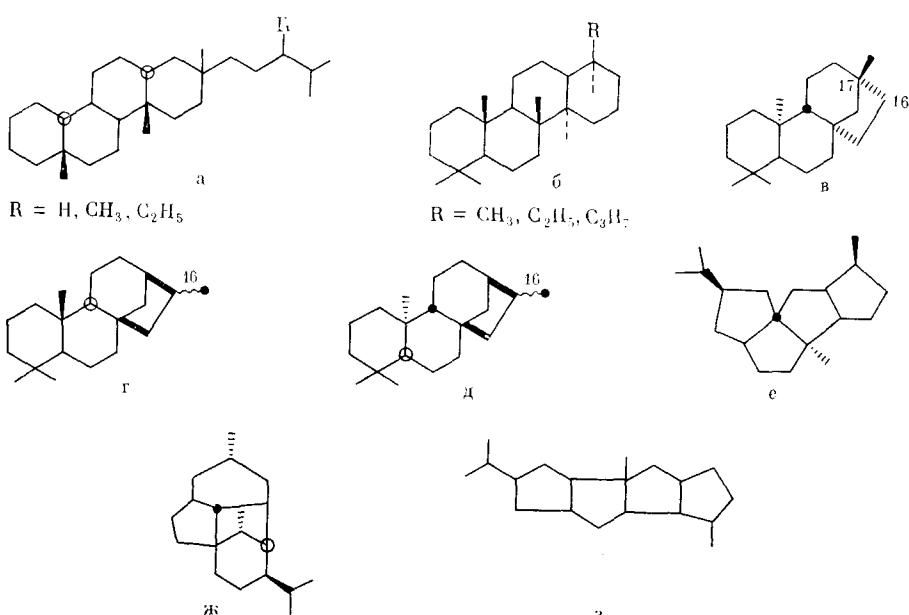
стеранов, в нефтях определены также спиростераны (VIIIг), а также стераны с более короткими заместителями при С(17) — андростан и прегнан (VIIIд) [42]. Кроме того, в нефтях найдена серия стеранов состава C_{30} (VIIIе), имеющих или пропильный заместитель при С(24) или метильные заместители при С(4),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

Спиростераны образуются путем кислотной перегруппировки стеренов 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-метилстераанов соответственно $m/z = 231$ и 273).

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

ны (IXa) и 17,21-секогопаны (IXб) [1, 29, 44]. (Точкой отмечены четвертичный и третичный атомы углерода, имеющие сильный слабопольный сдвиг в спектрах ЯМР ^{13}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 (16α - и 16β -).

Недавно [46] была рассмотрена любопытная группа тетрациклических углеводородов состава 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}C (65—66 м. д. от ТМС). Углеводороды (IXе — з) образуются, вероятнее всего, путем микробиологической C_5 -циклизации непредельных моноциклических изопренOIDов, 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 изопренOIDы

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

а) углеводороды со скелетом пергидропицена (все циклы шестичленные);

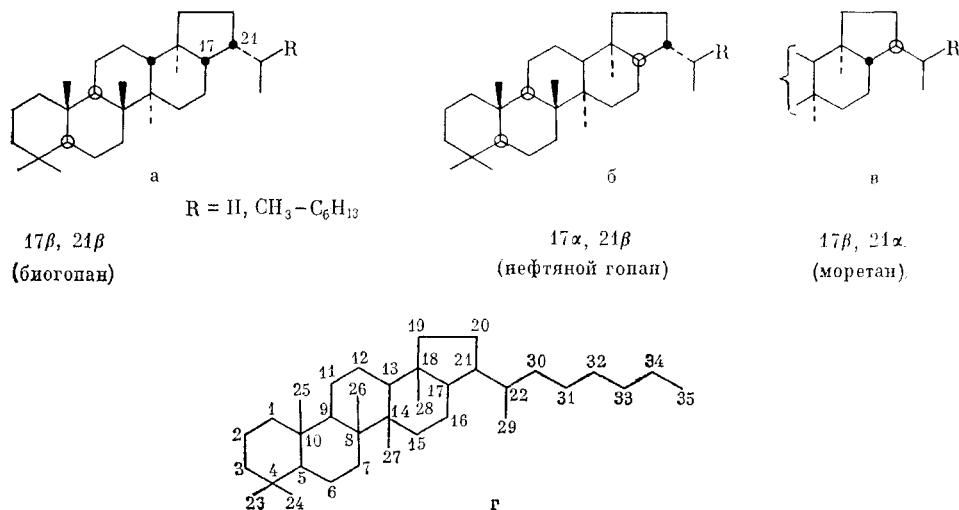
б) углеводороды со скелетом циклопентанопергидрохризена. В нефтях значительно больше распространены углеводороды второго типа.

Рассмотрение пентациклических углеводородов мы начнем с важной гомологической серии 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 изопренOIDНЫХ биомаркеров (хемофоссилий) и в становлении органической геохимии как самостоятельной научной дисциплины не менее значительную роль сыграли работы школы известного английского геохимика-органика Эглинтона [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 (Хг) указана нумерация атомов углерода.

Схема X



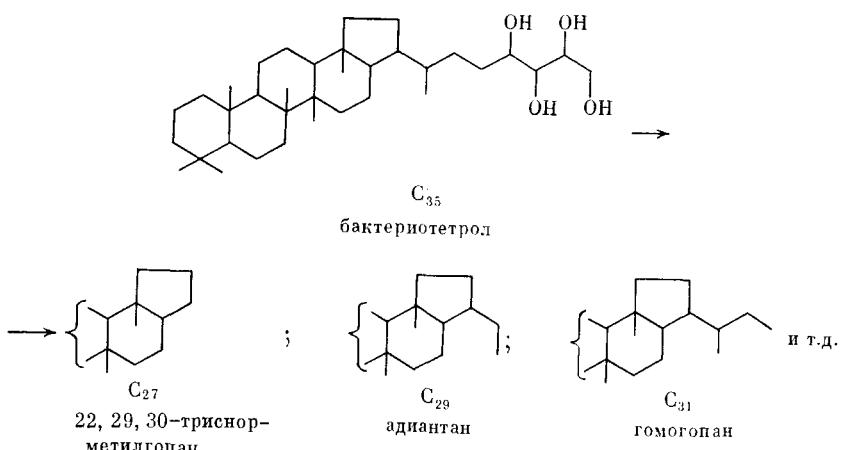
Главным моментом, определяющим энергетический выигрыш изомеризации 17 β ,21 β -эпимеров в 17 α ,21 β -эпимеры, снова является большая устойчивость цис-сочлененного ангуллярного метилгидриндана. Кроме того, изменение конфигурации хирального центра С(17) снимает напряжение, имеющее место в биогопане (17 β) 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_{35}) (схема XI).

При деструкции основной цели этого соединения возникает гомологический ряд гопанов состава C_{27} — C_{35} (за исключением, конечно, гопана состава C_{28}).

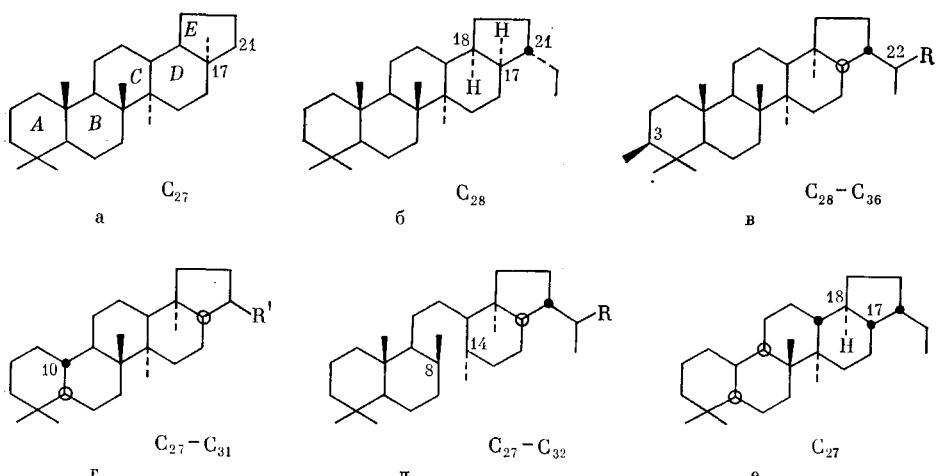
В работе [56] описана минорная серия гопанов большей молекулярной массы состава C_{36} — C_{40} . Алифатическая цепь в них не имеет дополн-

Схема XI



нительных разветвлений. Найдены также димерные формы гопанов и насыщенные содимеры гопенов и стеренов [57, 58]. Атом С(22) в углеводородах состава C_{31} и выше хирален и легко подвержен эпимеризации. Поэтому нефтяные гопаны $C_{31}—C_{35}$ выходят на хроматограммах в виде дублетов, состоящих из $22S$ - и $22R$ -эпимеров; $22R$ -конфигурация характерна для биогопана (понятно, что в биогопанах отсутствуют $22S$ -эпимеры). На рис. 3 приведена хроматограмма нефти Западно-Славянского месторождения (см. сноска²). Нефть эта исключительно богата гопанами. Хорошо видны пики гопанов $C_{27}—C_{35}$, в том числе и дублетные пики $17\alpha, 21\beta$ -гопанов состава $C_{31}—C_{35}$. 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_{27} . Перегруппировка протекает лишь с гопаном состава C_{27} , т. е. углеводородом, не имеющим заместителя при C(21). Структура (XIIб) — 28,30-биснорметилгопан была найдена впервые в Сивинской нефти (Пермское Приуралье) [1]. В отличие от остальных гопанов здесь отсутствует метиль-

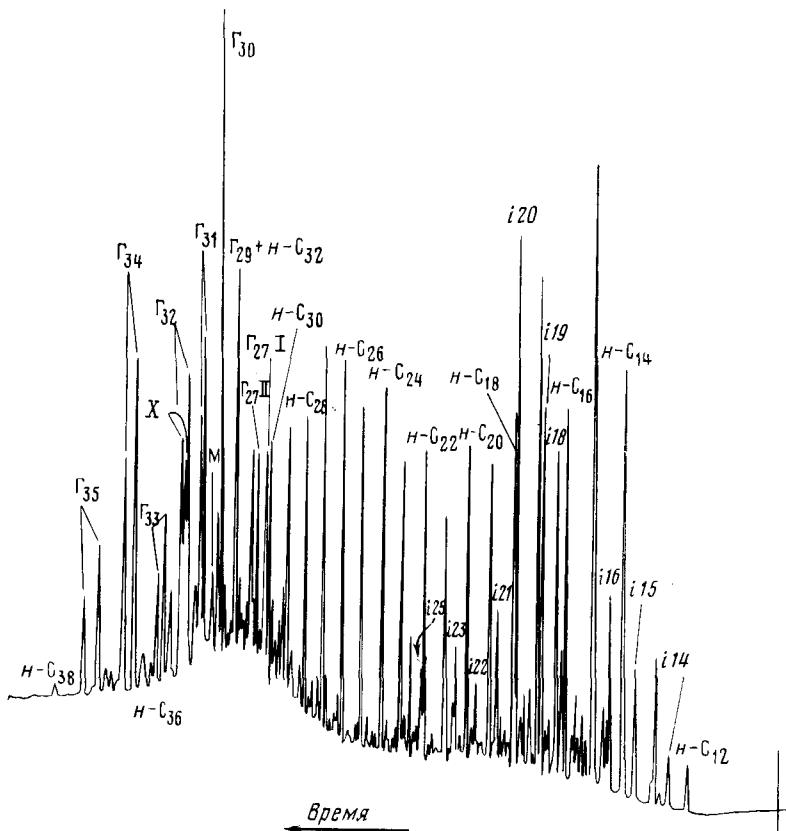


Рис. 3. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Западно-Славянского месторождения; условия хроматографирования те же, что на рис. 1; обозначения те же, что на рис. 2. М — моретан

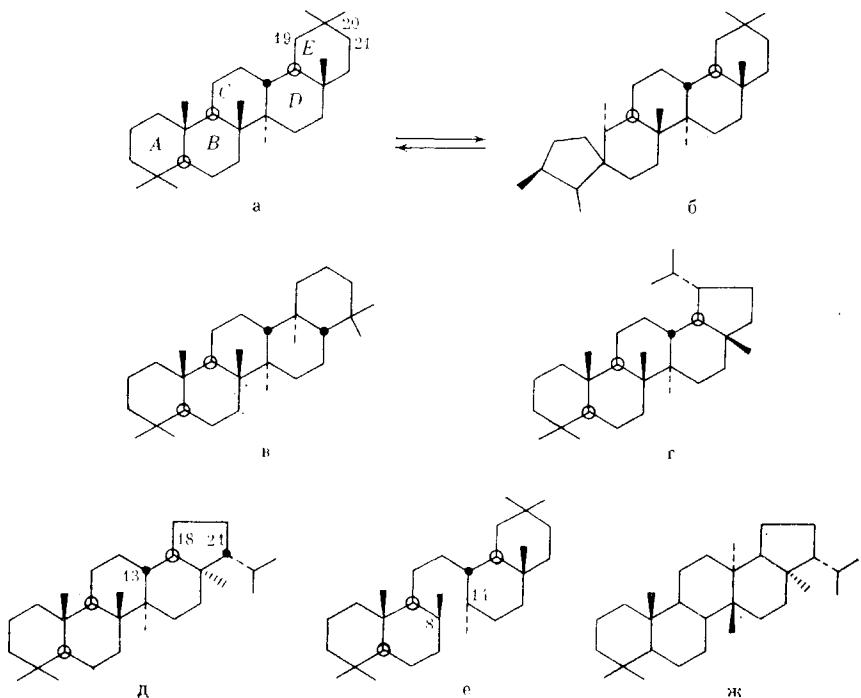
ный заместитель при C(18). Поскольку ангулярный метил (кольца D/E) отсутствует, то более устойчивой является уже система *транс*-сочленения колец D/E. В нефтях этот углеводород присутствует в виде двух эпимеров, имеющих следующее пространственное строение: 17 α ,18 α ,21 β и 17 β ,18 α ,21 α ; структуры (XIIв) — 3-метилгопаны, присутствующие в виде гомологической серии, имеют дополнительный метильный заместитель в кольце A. Основной фрагментный ион этой серии углеводородов: $m/z=205$. Хиральность атома C(22) появляется в данном случае, начиная с углеводородов состава C₃₂. Углеводороды гомологической серии (XIIг), напротив, характерны потерей метила при C(10). Хиральность C(22) начинается здесь с углеводородов состава C₃₀, основной осколочный ион в масс-спектрах: $m/z=177$. Углеводороды эти присутствуют, главным образом, в сильно биодеградированных нефтях.

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

Если происхождение гопанов связывается, главным образом, с деятельностью микроорганизмов, то в нефтях находятся и другие тритерпаны (состава C₃₀), 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

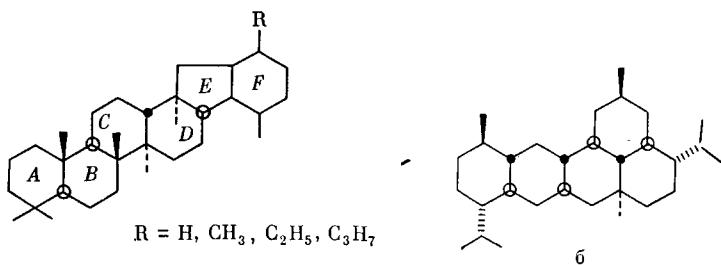


Углеводороды первой группы (XIIIa) и (XIIIb) (олеанан и спиротри-терпан) тесно связаны путем карбкатионной 1,2-перегруппировки. Близко к ним примыкает и лупан (XIIIc), образующийся путем сужения цикла E с образованием связи 19—21 и разрывом связи 20—21. Углеводород (XIIIb) — гаммацеран найден в больших количествах в нефтях континентального генезиса (Китай, Индонезия, Австралия). Углеводород (XIIId) — неогопан (изогопан) чаще присутствует в бурых углях, хотя в небольших количествах находится и в нефтях. Углеводород (XIXe) — 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 тритерпанды 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

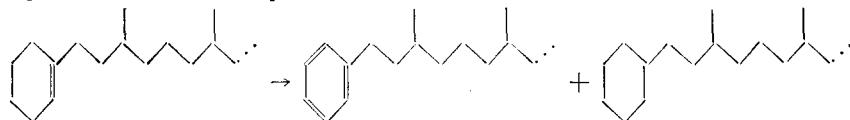


Образование углеводородов первой серии (XIVa) из бактериотетрола протекает одновременно с образованием близких по строению бензогопанов (ароматическое кольцо F). Подробнее эта реакция будет рассмотрена в следующем разделе.

Дикадинан (XIVб) может рассматриваться как продукт димеризации кадинена (эйдасмена). Наличие двух изопропильных групп не оставляет сомнений в его изопренOIDНОЙ природе. Дикадинан имеет некоторые черты строения, присущие рассмотренным выше тетрациклическим дитерпеноидам состава C_{19} .

IV. АРОМАТИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ

Ароматические изопренOIDНЫЕ 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.

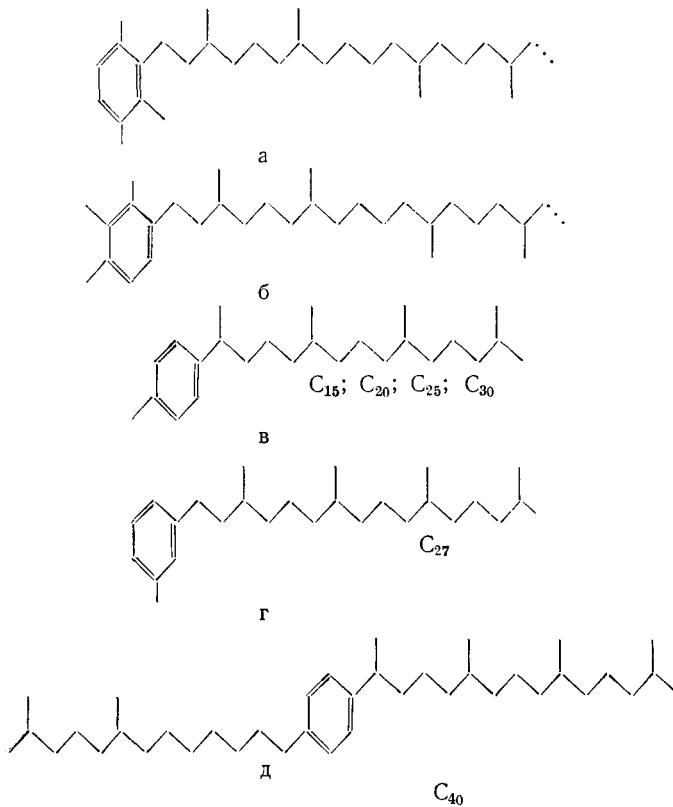


Однако характер рассматриваемых далее углеводородов не оставляет сомнений в изопренOIDНОЙ природе соединений, из которых они образовались. В целом, ароматические изопренOIDНЫЕ углеводороды, как это будет показано ниже, по своему строению весьма похожи (конечно за некоторыми исключениями) на свои алициклические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

Схема XV

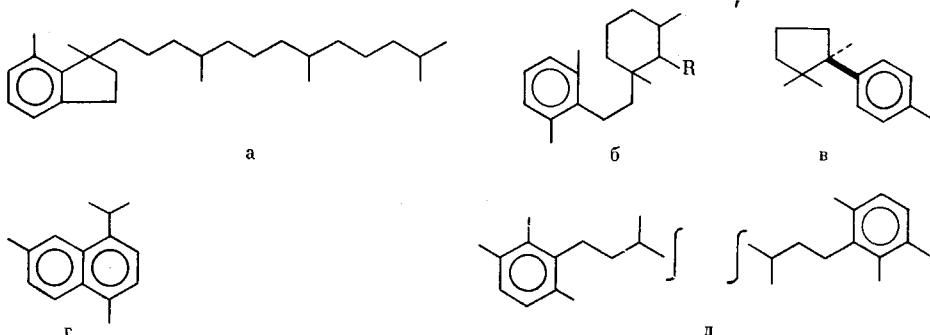


Строение углеводородов (XVa), а также отсутствие в этой серии гомологов C_{12} , C_{17} , C_{23} , C_{28} не оставляет сомнений в том, что мы имеем здесь дело с ароматическими произвольными каротана. В меньших концентрациях содержатся близкие по строению углеводороды серии (XVb). Кроме ароматических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

2. Бициклические углеводороды

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

Схема XVI

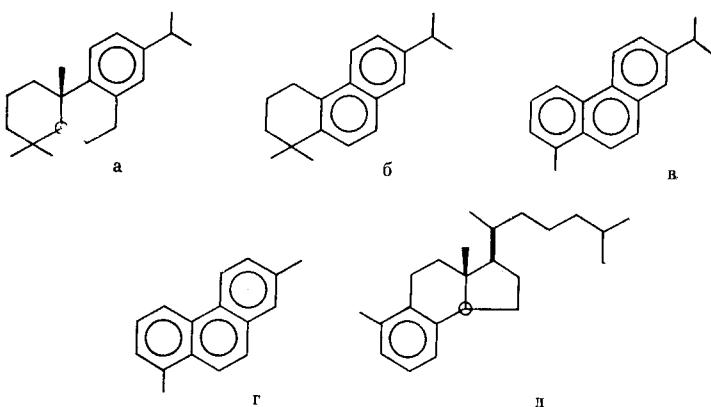


Описана также группа фенилэтилциклогексанов (XVIb), образовавшихся путем деструкции среднего кольца трициклических изопренOIDов (VIIa) [57]. Интересный углеводород — купарен (XVIc), представитель редко встречающейся группы ароматических сесквитерпеноидов [2]. Из производных нафтилина безусловно изопренOIDный характер имеет кадален (XVID) [76]. В работе [77] описан биароматический аналог β -каротана (XVID). Углеводород этот назван изорениератом.

3. Трициклические углеводороды

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

Схема XVII



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

4. Тетрациклические углеводороды

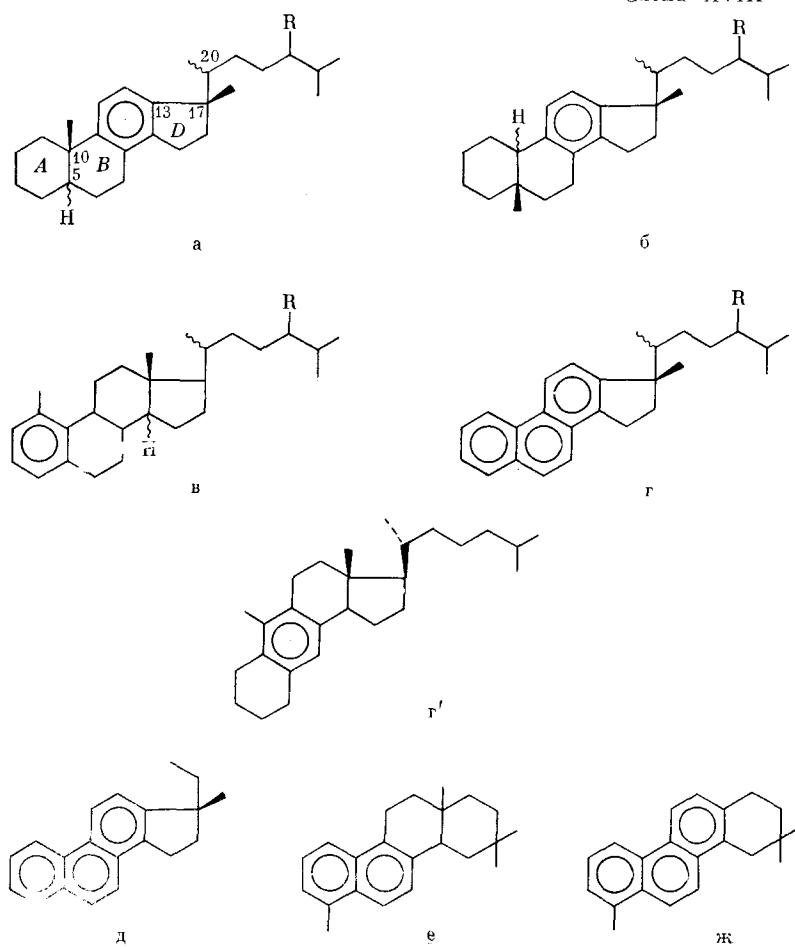
Данная группа соединений чрезвычайно распространена в нефтях, благодаря тому, что при взаимодействии стеролов с глинами, кроме насыщенных стеранов, образуются также и их ароматические аналоги, имеющие от одного до трех ароматических колец в молекуле [80, 81].

В научной литературе ароматическим стеранам нефти 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 ангильярный метил при С(13) мигрирует к атому С(17). При исчерпывающей ароматизации метил при С(10) чаще всего элиминируется. Монароматические 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

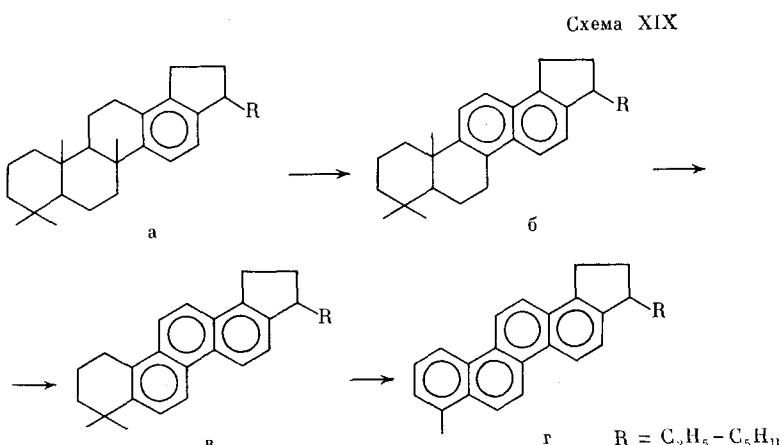


Моноароматические стераны (XVIIIa, присутствуют в виде 4-х эпимеров: $5\alpha,20R$; $5\alpha,20S$; $5\beta,20R$ и $5\beta,20S$. В отличие от насыщенных стеранов в данном случае (из-за искажения кольца *B*) более устойчивыми являются 5β -эпимеры [84]. В нефтях наиболее распространены структуры (XVIIIa,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

5. Пентациклические углеводороды

Образование пентациклических ароматических изопреноидов нефтий всецело связано с ароматизацией тритерпеноидов, особенно гопана и его гомологов.

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



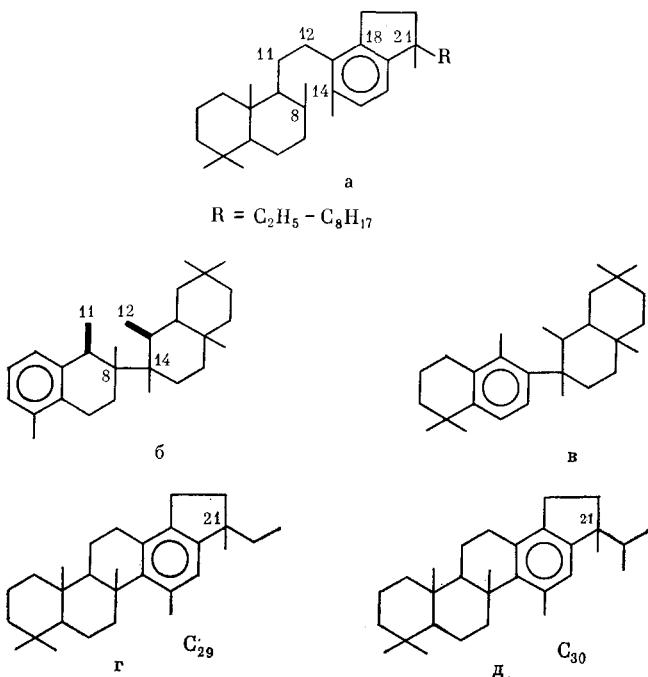
Обнаружена и другая группа ароматических углеводородов, образующихся из гопанов [94—96]. Показано, что ароматизация (кольца *D*) протекает с одновременным разрывом наиболее лабильной связи 8—14. В результате образуются тетрациклические моноароматические 8,14-секогопаны типа (XXa) (отметим интересную 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 (β -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 C(18) к атому C(21). Для масс-спектров этих углеводородов характерен интенсивный фрагментный ион с $m/z=363$, образующийся вследствие отрыва алифатического заместителя при C(21), подобно отрыву заместителя в моноароматических стеранах ($m/z=253$) или в секогопанах ($m/z=365$).

⁴ Стеран (XVIIIг') с ароматическим кольцом *B* принадлежит к редко встречающимся антрастероидам [89].

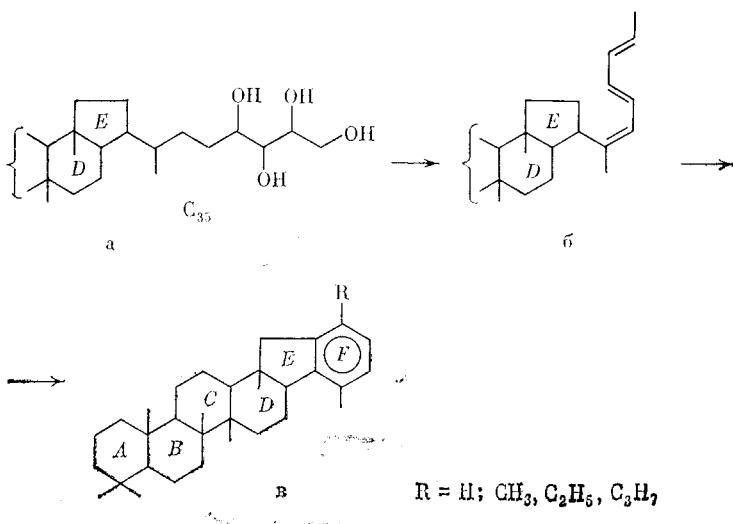
Схема XX



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 тетрола (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 гексациклики только состава C₃₂ — C₃₅.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Число изопренOIDНЫХ углеводородов 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 изопренOIDНЫХ 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 хемофоссилий. 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 изопренOIDНЫХ углеводородов в нефтях используются для определения типа органического вещества: морское (водорослевое, планктонное), континентальное, микробиологически 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 изопренOIDНЫХ с фрагментами «голова к голове» и пр. ИзопренOIDНЫЕ углеводороды нефти могут быть использованы и для определения палеообстановок 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 изопренOIDНЫХ, стеранов и гопанов является прекрасным «отпечатком пальцев» тех или иных нефтий [1, 2], позволяющим определять источники их образования и пути миграции нефтий 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 катаенно 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 изопреноидных углеводородов используется и в целях химической (геохимической) классификации нефти, а также для оценки степени микробиологической трансформации нефти [1, 2].

Таким образом, практическое значение изопреноидных углеводородов нефти (как и других биомаркеров) весьма существенно. Безусловно, это соединения с большими потенциальными возможностями и хороши-ми перспективами широкого практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. 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., Русланова Г. В., Петров А. 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 нефти 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 А. А.//Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 587.
13. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Головкина Л. С., Петров А. А.//Там же. 1987. Т. 27. С. 308.
14. Chapple 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 А. 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. Communns. 1980. P. 912.
20. Brassell S., Eglington 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 А. 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. Караганова Г. Р., Пустыльникова 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 А. 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 А. 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 А. А.//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 3. С. 135.
42. Кулиев А. М., Петров А. 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. Communns. 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. Р. 4609.
48. Van Dorsselaer A., Ensminger A., Spyckerelle Ch. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1974. Р. 1349.
49. Органическая геохимия / Под ред. Д. Эглинтона и М. Мэрфи. Л.: Недра, 1974. 487 с.
50. Brassell S., Eglington 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., Philip 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. Olerz H., Severin D., Windhager H. // *Brennst. Chem.* 1973. В. 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., Путильникова 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. Ekweozor 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., Eglington 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., Dessert 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. Schaeffle J., Ludwig B., Albrecht P., Ourisson G. // *Tetrahedron Lett.* 1977. Р. 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. Путильникова 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., Путильникова 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., Гордаадзе 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., Гордаадзе 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. Камыянов 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. Tucco B., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
102. Петров А. А./Геология нефти и газа. 1985. № 10. С. 29.
103. McKirdy D., Aldridge A., Yrma 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