

УДК 547.51 : 547.912

СЕСКВИТЕРПАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

Г. Р. Каграманова, С. Д. Пустильникова, Т. И. Пижк,
Ю. В. Денисов, Ал. А. Петров

В последние годы появилось много работ, посвященных исследованию и идентификации в нефтях и горючих сланцах углеводородов, сохранивших черты строения исходных биологических веществ [1—7]. К таким соединениям относятся изопреноидные алканы, стераны и тритерпаны.

Настоящая работа посвящена исследованию двух бициклических углеводородов состава $C_{15}H_{28}$, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт). Нефть эта является по классификации, рассмотренной в [8], типичной нафтеновой (типа Б). Как показало дальнейшее исследование, выделенные углеводороды генетически связаны с тритерпеноидными углеводородами нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали фракцию с т.кип. 250—300°, из которой адсорбцией на силикагеле марки АСК были удалены ароматические углеводороды.

На рис. 1а приведена хроматограмма исследованной фракции, где на фоне «горба» рядом с изопреноидами C_{15} и C_{16} четко видны два пика, принадлежащие углеводородам, условно названным нами А и Б. Содержание

углеводородов А и Б в исследованной нефти составляет соответственно 0,53 и 0,37%. Т. кип. А и Б (по данным ГЖХ) составила 267 и 274° соответственно. Использование термической диффузии (80 час, температурный градиент 120°) позволило сконцентрировать исследуемые углеводороды в нижней части термодиффузионной колонки. Анализ выделенного концентрата проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД на капиллярной колонке 50 м × 25 м м с апбэзовым L при температуре 150° и давлении 0,8 атм, газ-носитель — водород. На

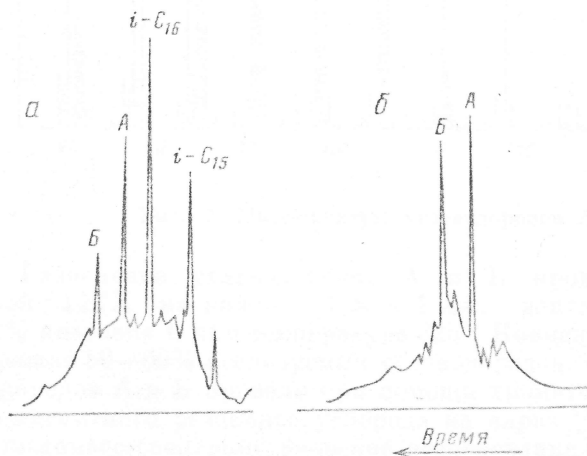


Рис. 1. Хроматограммы насыщенных углеводородов фракции 250—300° нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения:

а — исходная фракция насыщенных углеводородов; б — то же

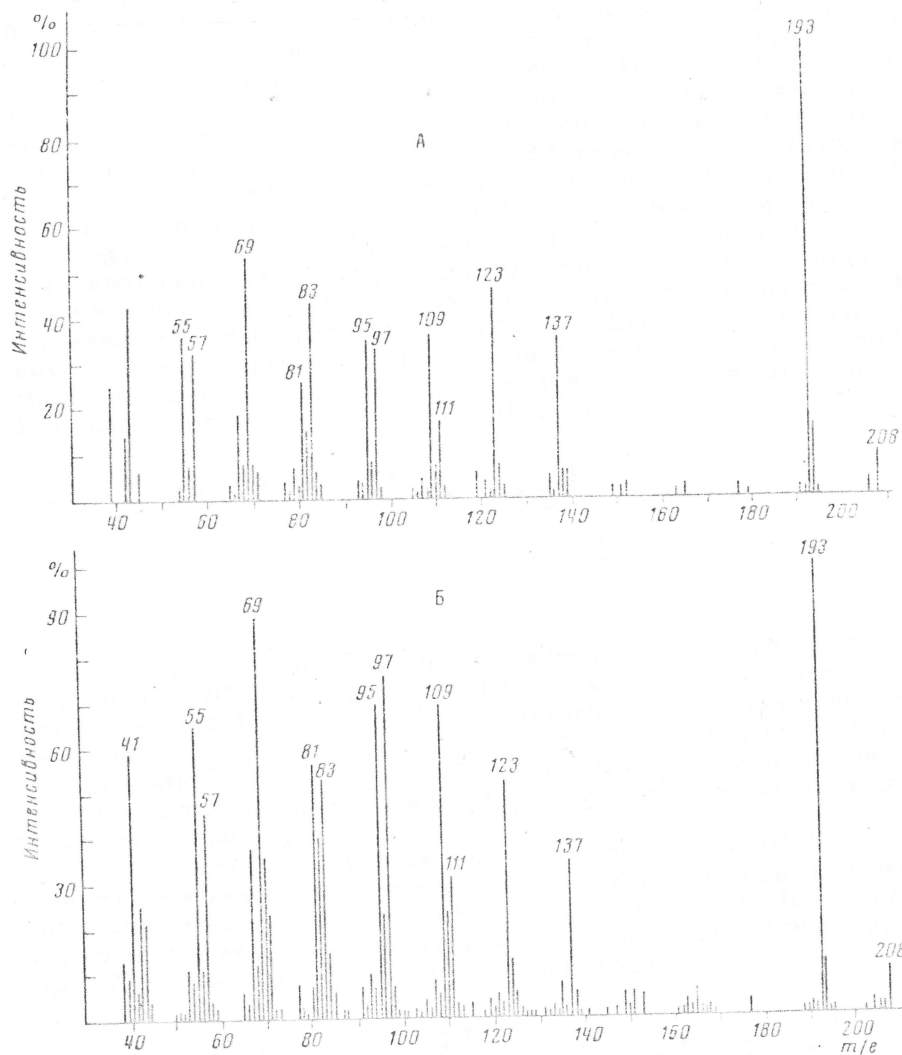
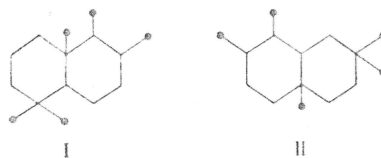


Рис. 2. Масс-спектры углеводородов А и Б

трата. Разделение углеводородов А и Б проводили методом препаративной ГЖХ на колонке $4 \text{ м} \times 4 \text{ мм}$, заполненной хромсорбом W с 12% апезона L при температуре 225° . Концентраты соединений А и Б содержали 50—60% исследуемых углеводородов. Определение строения углеводородов А и Б провели при помощи хроматомасс-спектрометрии и ядерно-магнитного резонанса углерода на ядрах ^{13}C .

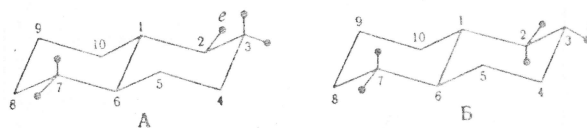
Хроматомасс-спектрометрическое исследование осуществляли на приборе LKB-2091 на капиллярной колонке с апезоном L эффективностью 30 тыс. т. т. Масс-спектры получены при 70 эВ и температуре ионного источника 250° . Масс-спектры хроматографических пиков, принадлежащих углеводородам А и Б, приведены на рис. 2. Оба исследуемых углеводорода близки по своему строению и имеют относительно слабые молекулярные ионы с m/e , равным 208, и максимальные ионы $M-15$ ($m/e = 193$). В спектрах отсутствуют фрагменты с массой, соответствующей $M-29$

и М-43. Все это подтверждает, что исследуемые углеводороды являются бициклоалканами, имеющими большое число метильных групп, часть которых ориентирована аксиально. В то же время углеводороды А и Б не имеют заместителей, больших, чем метил. Определенное при помощи ЯМР ^{13}C общее количество метильных групп оказалось равным пяти, что позволило предположить строение декалина для бициклической структуры этих соединений. Углеводороды А и Б не способны к дегидрированию (Pt/C , 310°), что свидетельствует о наличии в их структуре геминальных или ангулярных групп. Бендорайтис [3] при исследовании фракции 260—290° нефти Лома Новиа также обнаружил в значительных концентрациях два бициклических углеводорода, масс-спектры которых были весьма близки к масс-спектрам исследованных нами углеводородов А и Б. На основании масс-спектрального исследования Бендорайтис предложил для них следующее строение (I и II), полагая, что углеводороды эти могли образоваться в природных условиях путем деструкции такого пентациклического тритерпана, как олеанан ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}$):



Однако проведенное нами исследование строения углеводородов А и Б при помощи ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C не подтвердило для них структур I и II. В частности, было поставлено под сомнение наличие в этих соединениях ангулярной метильной группы. Вместе с тем данные ЯМР ^{13}C подтвердили близость строения А и Б и определили наличие в обоих соединениях пяти метильных, пяти метиленовых, трех метинных и двух четвертичных атомов углерода.

Экспериментальные данные, полученные методом ЯМР ^{13}C в сопоставлении с расчетными данными по химическим сдвигам для ряда пентаметил-декалинов, позволили предложить для углеводородов А и Б соответственно строение *транс*-2,3,3,7,7-пентаметил-*транс*-бицикло[4.4.0]декана и *цис*-3,2,2,7,7-пентаметил-*транс*-бицикло[4.4.0]декана



Расчетные и экспериментальные данные по химическим сдвигам этих углеводородов приведены в таблице.

Химические сдвиги рассчитаны на основе химических сдвигов незамещенного *транс*-бицикло[4.4.0]декана и метильных групп в его монометилпроизводных [11]. Обозначение параметров, как в [9]. Взаимодействие экваториальной метильной группы с $\text{C}_{(10)}$ принято равным $-3,8$ м. д. (а не $-2,8$ м. д., как в метилциклогексанах). Основой для этого являются химические сдвиги в метилдекалинах, значения которых опубликованы в [10, 11]. Разница в суммарных химических сдвигах соединений А и Б (15 м. д.) указывает на одно дополнительное бутановое взаимодействие в Б по сравнению с А, что находит подтверждение и в масс-спектрах (меньшая относительная интенсивность молекулярного пика Б).

Расчетные и экспериментальные химические сдвиги углеводородов А и Б (м. д. ТМС)

Угле- водо- род	Углеродный атом	Учитываемые параметры	Рас- чет	Экспе- римент
А	C ₍₁₎	$\beta_e, 2\gamma_e, 2\gamma_a, 2G_\gamma, \alpha_e\beta_e, 2\beta_e\gamma_a$	40,4	39,0
	C ₍₂₎	$\alpha_e, \beta_e, \beta_a, 2\alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	45,9	47,0
	C ₍₃₎	$\alpha_e, \alpha_a, \beta_e, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_a$	33,8	33,4
	C ₍₄₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta, \gamma_e$	41,9	42,3
	C ₍₅₎	$\gamma_a, \delta_e, G_\gamma, \gamma_g, \gamma_g', \gamma_e$	23,5	22,5
	C ₍₆₎	$\gamma_e, \beta_a, \beta_e, \delta_a, \delta_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	51,6	52,2
	C ₍₇₎	$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_a$	32,3	33,1
	C ₍₈₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta$	41,8	42,3
	C ₍₉₎	$\gamma_e, \gamma_a, G_\gamma$	22,8	22,4
	C ₍₁₀₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g'$	30,5	32,0
	CH ₃ e (C ₍₂₎)	$2\gamma_g$	14,2	13,1
	CH ₃ e (C ₍₃₎)	β, γ_g	30,5	30,7
	CH ₃ a (C ₍₃₎)	$\beta, \gamma_g, 2B$	18,2	19,5
	CH ₃ e (C ₍₇₎)	β	30,2	31,3
	CH ₃ a (C ₍₇₎)	$\beta + B$	19,8	20,2
		$\Sigma^{13}C$	477,4	481,0
Б	C ₍₁₎	$\beta_e, \beta_a, 2\gamma_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta, G_\gamma, \gamma_a, \beta_e\gamma_a$	48,3	47,1
	C ₍₂₎	$\alpha_e, \alpha_a, \beta_e, 2\alpha_e\beta_e, 2\alpha_a\beta_e, G_a$	35,4	36,4
	C ₍₃₎	$\alpha_e, \beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	42,4	42,8
	C ₍₄₎	$\beta_e, \gamma_a, \beta_e\gamma_a, G_\gamma, \gamma_e$	31,0	31,2
	C ₍₅₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g, \gamma_g', \gamma_e$	27,8	27,3
	C ₍₆₎	$\gamma_e, \beta_e, \beta_a, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta, \gamma_a, \delta_e, G_\gamma, \beta_e\gamma_a$	46,5	45,9
	C ₍₇₎	$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_a$	32,3	33,4
	C ₍₈₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta$	41,8	42,7
	C ₍₉₎	$\gamma_e, \gamma_a, G_\gamma$	22,8	22,6
	C ₍₁₀₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g, \gamma_g'$	27,7	27,3
	CH ₃ e (C ₍₂₎)	β, γ_g	27,4	27,0
	CH ₃ a (C ₍₂₎)	$\beta, 2B, \gamma_g$	13,1	13,8
	CH ₃ e (C ₍₃₎)	$2\gamma_g$	17,3	16,8
	CH ₃ e (C ₍₇₎)	β	30,2	31,0
	CH ₃ a (C ₍₇₎)	$\beta + B$	19,8	20,6
		$\Sigma^{13}C$	463,8	466,0

Рассмотрим теперь возможные пути образования А и Б в природе. По всей вероятности, как это и указано в [3], источником образования углеводородов А и Б являются тритерпеноидные соединения. Однако кроме олеанана существует большая группа углеводородов, спиртов, кислот и кетонов, имеющих весьма близкое строение.

Характерным фрагментом, образующимся при деструкции таких соединений, как олеанан, урсан, лупан, гоан, тараксеран, γ-церан и т. д.,

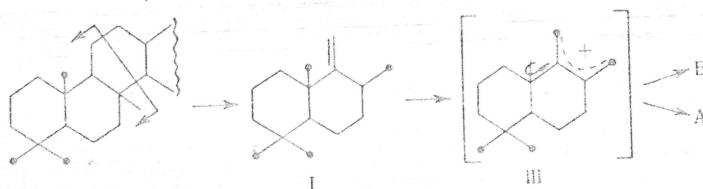
Расчетные и экспериментальные химические сдвиги углеводородов А и Б (м. д. ТМС)

Угле- водо- род	Углеродный атом	Учитываемые параметры	Рас- чет	Экспе- римент
А	C ₍₁₎	$\beta_e, 2\gamma_e, 2\gamma_a, 2G_\gamma, \alpha_e\beta_e, 2\beta_e\gamma_a$	40,4	39,0
	C ₍₂₎	$\alpha_e, \beta_e, \beta_a, 2\alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	45,9	47,0
	C ₍₃₎	$\alpha_e, \alpha_a, \beta_e, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_\alpha$	33,8	33,4
	C ₍₄₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta, \gamma_e$	41,9	42,3
	C ₍₅₎	$\gamma_a, \delta_e, G_\gamma, \gamma_g, \gamma_g', \gamma_e$	23,5	22,5
	C ₍₆₎	$\gamma_e, \beta_a, \beta_e, \delta_a, \delta_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	51,6	52,2
	C ₍₇₎	$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_\alpha$	32,3	33,1
	C ₍₈₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta$	41,8	42,3
	C ₍₉₎	$\gamma_e, \gamma_a, G_\gamma$	22,8	22,4
	C ₍₁₀₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g'$	30,5	32,0
	CH ₃ e (C ₍₂₎)	$2\gamma_g$	14,2	13,1
	CH ₃ e (C ₍₃₎)	β, γ_g	30,5	30,7
	CH ₃ a (C ₍₃₎)	$\beta, \gamma_g, 2B$	18,2	19,5
	CH ₃ e (C ₍₇₎)	β	30,2	31,3
	CH ₃ a (C ₍₇₎)	$\beta + B$	19,8	20,2
		$\Sigma^{13}C$	477,4	481,0
Б	C ₍₁₎	$\beta_e, \beta_a, 2\gamma_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta, G_\gamma, \gamma_a, \beta_e\gamma_a$	48,3	47,1
	C ₍₂₎	$\alpha_e, \alpha_a, \beta_e, 2\alpha_e\beta_e, 2\alpha_a\beta_e, G_\alpha$	35,4	36,4
	C ₍₃₎	$\alpha_e, \beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta$	42,4	42,8
	C ₍₄₎	$\beta_e, \gamma_a, \beta_e\gamma_a, G_\gamma, \gamma_e$	31,0	31,2
	C ₍₅₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g, \gamma_g', \gamma_e$	27,8	27,3
	C ₍₆₎	$\gamma_e, \beta_e, \beta_a, \alpha_e\beta_e, \alpha_e\beta_a, G_\beta, \gamma_a, \delta_e, G_\gamma, \beta_e\gamma_a$	46,5	45,9
	C ₍₇₎	$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_a\beta_e, \alpha_e\beta_e, G_\alpha$	32,3	33,4
	C ₍₈₎	$\beta_e, \beta_a, \beta_a\gamma_e, G_\beta$	41,8	42,7
	C ₍₉₎	$\gamma_e, \gamma_a, G_\gamma$	22,8	22,6
	C ₍₁₀₎	$\delta_e, \delta_a, \gamma_g, \gamma_g'$	27,7	27,3
	CH ₃ e (C ₍₂₎)	β, γ_g	27,4	27,0
	CH ₃ a (C ₍₂₎)	$\beta, 2B, \gamma_g$	13,1	13,8
	CH ₃ e (C ₍₃₎)	$2\gamma_g$	17,3	16,8
	CH ₃ e (C ₍₇₎)	β	30,2	31,0
	CH ₃ a (C ₍₇₎)	$\beta + B$	19,8	20,6
		$\Sigma^{13}C$	463,8	466,0

Рассмотрим теперь возможные пути образования А и Б в природе. По всей вероятности, как это и указано в [3], источником образования углеводородов А и Б являются тритерпеноидные соединения. Однако кроме олеанана существует большая группа углеводородов, спиртов, кислот и кетонов, имеющих весьма близкое строение.

Характерным фрагментом, образующимся при деструкции таких соединений, как олеанан, урсан, лунан, гопан, тараксеран, γ-церан и т. д.,

является структура I, предложенная Бендорайтисом:



Однако наличие в этой структуре энергетически невыгодного 1,3-диаксиального взаимодействия между метильными группами у $C_{(1)}$ и $C_{(7)}$ вызывает перегруппировку, выражающуюся в 1,2-смещении углеродной метильной группы через стадию иона карбония III и образовании Б. Дальнейшая изомеризация приводит к возникновению еще более устойчивого углеводорода А. Эти перегруппировки будут осуществляться еще легче в тех случаях, когда фрагмент I, образующийся при распаде три-терпеноидов, является цикленом, легко образующим карбоний-ион (III), дальнейшее превращение которого в углеводороды А и Б идет, вероятнее всего, по согласованному механизму с последующим насыщением посредством гидридного переноса [12].

В заключение укажем, что углеводороды А и Б присутствуют не только в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения. В меньших концентрациях они находятся и в других исследованных нами нефтях [8].

ВЫВОДЫ

1. Выделены два сесквитерпеновых углеводорода состава $C_{15}H_{28}$ из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения методами термической диффузии и препаративной газовой хроматографии. Суммарная концентрация этих углеводородов в нефти достигает 0,9%.
2. Хроматомасс-спектрометрией и ЯМР на ядрах ^{13}C исследовано строение этих углеводородов. Установлено, что они являются *транс*-2,3,3,7,7-пентаметил-*транс*-бицикло[4.4.0]деканом и *цис*-3,2,2,7,7-пентаметил-*транс*-бицикло[4.4.0]деканом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. А. Петров, А. Л. Цедина, С. Д. Пустильникова, М. И. Красавченко, Н. Н. Абрютина, З. В. Якубсон. Нефтехимия, 13, 779, 1973.
2. М. И. Красавченко, А. А. Мизюнская, Н. В. Никитова, А. Л. Цедина, Ал. П. Петров. Нефтехимия, 9, 651, 1969.
3. J. G. Bendoraitis. Advances in organic geochemistry, 1973. Paris, 1974. РЖХим, 12И103, 1975.
4. A. L. Burlingame, P. Haug, T. Belsky, M. Calvin. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 54, 1406, 1965.
5. I. R. Hills, E. V. Whitehead. Nature, 209, 977, 1966.
6. I. R. Hills, E. V. Whitehead, D. E. Anders, I. I. Cummins, W. E. Robinson. Chem. Comm., 20, 752, 1966.
7. С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютина, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 15, 183, 1975.
8. Ал. А. Петров. Химия алканов, «Наука» М., 1974, стр. 193.
9. D. K. Dalling, D. M. Grant. J. Amer. Chem. Soc., 94, 5318, 1972.
10. D. K. Dalling, D. M. Grant, E. I. Paul. J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718, 1973.
11. Т. И. Пехж, А. Х. Лазт, И. А. Мусаев, Э. Х. Курацова, Н. И. Санин. Нефтехимия, 14, 4, 1974.
12. Ал. А. Петров. Каталитическая изомеризация углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 142.