



На правах рукописи

ЧЕШКОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НЕФТЯНЫХ
ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛИПИДОВ
СОВРЕМЕННОГО ОСАДКА ПРИ ЕГО ТЕРМОЛИЗЕ**

02.00.13 - нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2009

Работа выполнена в лаборатории гетероорганических соединений нефти
Института химии нефти СО РАН

Научный руководитель - доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Сагаченко Татьяна Анатольевна

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор
Головко Анатолий Кузьмич

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Каюкова Галина Петровна

Ведущая организация - Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Защита состоится "17"июня 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти
СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 3,
конференц-зал.

Fax: (382-2) 49-14-57

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института
химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан "___" мая 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Для решения ряда важнейших вопросов фундаментальной и прикладной нефтехимии, связанных с развитием теории образования нефти и прогнозированием качества углеводородного сырья, большое значение имеет информация о составе органического вещества (ОВ) современных осадочных отложений и направлениях его превращений на различных стадиях нефтеобразования.

Среди компонентов ОВ современных осадков основное внимание исследователей уделяется липидам. Они участвуют в формировании керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений. В современных осадках липидная фракция находится в свободной и связанной формах. Последняя, в свою очередь, представлена липидами, сорбированными минеральной матрицей (карбонатные липиды, алюмосиликатные) и химически связанными с протокерогеном (гидролизированные).

В научных публикациях достаточно широко обсуждаются результаты исследования углеводородов липидного комплекса. Информация о природе гетероорганических соединений очень ограничена.

На сегодняшний день наиболее полно охарактеризованы гетероорганические соединения, главным образом кислородные, свободных липидов современных осадков. Большинство публикаций, посвященных связанным липидам, касается, в основном, функционального состава азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов. Для выявления закономерностей формирования гетероорганических соединений на разных стадиях нефтеобразования необходимо сопоставление химического состава и распределения этих соединений во всех формах липидов современных осадков. Особенно это касается ОВ озерных отложений, которые в последнее время достаточно широко и обоснованно рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских пород.

Среди природных факторов, контролирующих состав гетероатомных компонентов нефтей, основную роль играет катагенез. С целью углубления и расширения представлений о механизмах преобразования ОВ в природных процессах, ведущих к образованию нефти, проводят исследования по их моделированию в лабораторных условиях. Основная часть работ в этом направлении выполнена на керогенах, как основном источнике нефтяных соединений. Однако липидные вещества являются не только составной частью керогенов, но и сохраняются в виде битуминозных компонентов, которые в процессе протокатагенеза могут генерировать незрелые нефти.

Пути трансформации гетероатомных соединений этих липидов в процессе термического преобразования ОВ современных осадков в литературе практически не отражены.

Проведение таких экспериментов позволит оценить влияние температуры на распределение и состав азот-, серу- и кислородсодержащих соединений липидных компонентов современных осадочных отложений.

Цель работы: Изучение распределения и состава гетероорганических соединений в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа и их изменения в условиях термического воздействия.

Для достижения поставленной цели было необходимо

- изучить распределение и химический состав гетероорганических соединений в свободных и связанных липидах, а также нерастворимой части (протокероген) ОВ осадка;
- провести термолиз осадка в реакторе периодического действия в интервале температур 150–250 °С;
- изучить состав гетероорганических соединений свободных и связанных липидов в продуктах термолиза.

Научная новизна работы.

В рамках диссертационной работы **впервые** установлено, что

- гетероорганические соединения и свободных, и связанных (гидролизированных) липидов озерного осадка представлены смесью насыщенных азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов с преобладанием соединений кислорода.
- в обеих формах липидов присутствуют алифатические кислоты, спирты, амины, амиды и серосодержащие макромолекулы, в которых сера связывает нормальные и изопреноидные углеводороды, $\alpha\alpha$ -стераны и $\beta\beta$ -гопаны.
- в образовании сложноэфирных связей участвуют, главным образом, кислоты гидролизированных липидов и спирты протокерогена.
- особенностью гидролизированных липидов является повышенное содержание сульфидов, определяемых методом неводного потенциометрического титрования, повышенная доля низкомолекулярных алкановых углеводородов в составе неполярных соединений, отсутствие стеренов и гопенов.
- в условиях лабораторного термолиза современного осадка в интервале температур 150–250 °С в составе гетероорганических компонентов обеих форм липидов снижается доля алифатических соединений, среди которых сохраняются кислоты, эфиры и амиды, имеющие в молекуле 16 атомов углерода. Одновременно появляются соединения с циклической структурой, фрагментами которых являются бензольный, пиридиновый, лактамный и индольные циклы, а также группы $>NH$, $-OH$, $>C=O$. Вновь образующиеся компоненты имеют структуру, близкую к нефтяным соединениям, и могут выступать в качестве их предшественников.
- образование соединений, содержащих хинолиновые фрагменты, происходит уже при 150 °С. Появление фенолов, бензотиазолов и циклических амидов (лактамов) наблюдается при 200 °С. Соединения, содержащие индольный фрагмент, образуются только при 250 °С. Преобразование в условиях эксперимента серосодержащих макромолекул нативных липидов, преимущественно, сопровождается лишь образованием соединений, в составе которых присутствуют фрагменты насыщенных сульфидов и тиофеновое кольцо.

Практическая значимость полученных результатов

Полученные новые данные об особенностях распределения, группового и индивидуального состава азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа и направлениях их изменения в условиях, моделирующих процесс образования нефтяных компонентов, имеют значение для развития осадочно-миграционной теории происхождения нефти и прогноза качественного состава углеводородного сырья.

Защищаемые положения:

- Состав азот-, серу- и кислородсодержащих соединений в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа.
- Направления преобразования азот-, серу- и кислородсодержащих соединений свободных и связанных липидов в условиях лабораторного термолиза современного осадка.

Реализация работы. Работа выполнена в соответствии с научным направлением Института химии нефти СО РАН и является составной частью проектов фундаментальных исследований: «Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных природных объектов, глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов инициирования химических реакций» (2004-2006 гг.), «Разработка научных основ селективных превращений углеводородного сырья (природных газов, тяжелых и высокопарафинистых нефтей, природных битумов) в термokatалитических и сорбционных процессах по данным исследования особенностей химического состава и структуры его компонентов» (2007-2009гг.).

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на VI Межд. конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2006 г.), конференции молодых ученых по нефтехимии (к 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-нефтехимика проф. А.Ф. Платэ, Звенигород, 2006 г.), IV Межд. конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2007 г.), научной конференции «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2007, 2008 гг.), Всерос. семинаре «Актуальные проблемы органической геохимии», (Новосибирск, 2008 г.).

Публикации. По материалам работы опубликованы: 3 статьи, в том числе 1 в журнале, определенном перечнем ВАК, материалы 4 докладов и тезисы 2 докладов в трудах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка использованной литературы из 160 наименования, двух приложений. Работа изложена на 129 страницах, содержит 83 рисунка и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Общая характеристика липидов. Гетероатомные соединения липидов.

Представлен обзор литературных данных о составе гетероорганических соединений в липидах морских и озерных осадков и направлениях их превращения на различных стадиях образования нефтей. Отмечено, что основной объем исследований выполнен на свободных липидах и касается, главным образом, кислородных соединений. Информация о гетероорганических соединениях связанных липидов ограничена. В литературе практически не отражены пути трансформации гетероатомных соединений липидов в процессе катагенетического преобразования ОВ современных осадков, играющем важную роль в формировании состава гетероатомных компонентов нефтей. Обобщение литературных данных позволило обосновать актуальность вопросов, решаемых в диссертации, сформулировать цели и задачи исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на осадке минерализованного озера Тухлое (Новосибирская область), отобранного по глубине иловой колонке 50–100 см, минерализация воды составляет 59,2 г/л. Осадок с содержанием карбонатов 10 % накапливался в восстановительных условиях слабого сероводородного заражения (содержание H_2S – 0,80 % на осадок). По содержанию $C_{орг.}$ и условиям накопления исследуемый осадок можно рассматривать как потенциально нефтематеринское континентальное отложение восстановительных фаций.

Изучение распределения и химического состава гетероорганических соединений в липидах проводили согласно схеме, отвечающей поставленным задачам (рис. 1). Свободные и связанные липиды выделяли методом экстракции с использованием смеси метанол-хлороформ (1:1). Для получения протокерогена осадок, после удаления липидов, последовательно обрабатывали соляной и плавиковой кислотами.

Концентрирование гетероорганических компонентов осуществляли с помощью жидкостной адсорбционной хроматографии. Для характеристики состава азот-, серу- и кислородсодержащих соединений использовали элементный анализ, неводное потенциометрическое титрование (ПТ), УФ-, ИК- и ЯМР (1H , ^{13}C)-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ХМС), обессеривание на Ni-Ренея, пиролиз. Неполярные компоненты анализировали методом ГЖХ.

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 4000–400 cm^{-1} . Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. УФ-спектры получали на спектрофотометре «Uvikon 943» в ультрафиолетовой

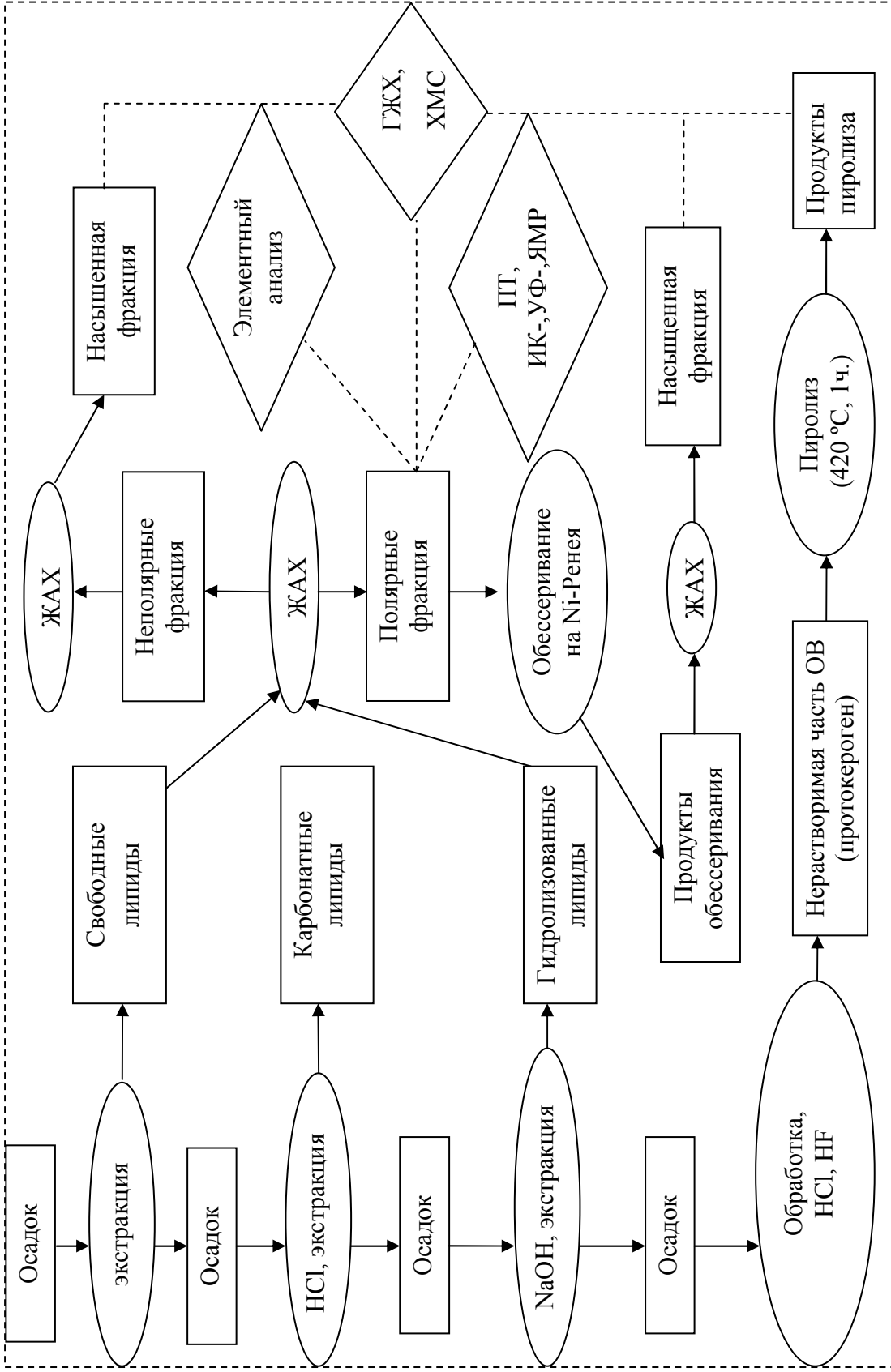


Рис. 1 - Схема исследования гетероорганических соединений современного осадка

(190–400 нм) и видимой областях (400–700нм). Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H записывали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300 фирмы Bruker (Германия).

ГЖХ-анализ выполняли на хроматографе модели 3700, оснащенном капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, толщина неподвижной фазы составляла 0,25 мкм. Температура термостата колонок программировалась в интервале от 100 до 290 °С со скоростью 5 °С в минуту. В качестве растворителя использовался бензол. Газ-носитель – гелий.

ХМС-анализ проводили на приборе "Shimadzu" QP 5050А с использованием колонки SPB-5 (Supelco) длиной 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм, толщина неподвижной фазы – 0,25 мкм. Хроматографирование выполнялось в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 5 °С в минуту. Масс-спектрометр – квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ. Идентификацию соединений проводили по характеристичным ионам путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST v 2.0a и NIST 21, 107, WILEY 139, 229.

Глава 3. Состав гетероорганических соединений в липидах озерного осадка.

Общая липидная фракция исследуемого осадка составляет 0,52 % мас. Основной вклад в выход липидных соединений вносят свободные липиды (0,30 % мас.). На долю связанных липидов приходится 0,22 % мас., в том числе на долю карбонатных – 0,08, гидролизованных – 0,14 % мас. В работах, выполненных в ИХН СО РАН ранее, было установлено сходство состава углеводородных и гетероатомных соединений карбонатных и свободных липидов. В связи с этим карбонатные липиды мы не изучали.

Результаты хроматографического разделения свободных и гидролизованных липидов на полярные и неполярные компоненты показывают, что содержание полярных соединений в гидролизованных липидах выше (83,5 % мас.), чем в свободных (57,1 % мас.) (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика полярных компонентов липидов

Липиды	Выход, % отн.	Содержание, % мас.									
		С	Н	S _{общ}	N _{общ}	O(p)	S _c	N _{осн}	N _{сл.осн}	N _{нейт}	COOH ⁻
свободные	57,1	63,7	11,3	3,60	0,60	20,8	0,30	0,28	0,22	0,1	4,5
гидролизо- ванные	83,5	68,6	9,3	1,35	0,71	20,1	0,64	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

С_{общ}, S_c – общая, сульфидная сера соответственно, N_{общ}, N_{осн}, N_{сл.осн}, N_{нейт} – общий, основной, слабоосновной, нейтральный азот соответственно, O(p) – кислород по разности, н.о – не определено.

По совокупности данных элементного и функционального анализов полярные компоненты обеих форм липидов представлены сложной смесью азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов. В основной своей массе соединения исследованных липидов являются насыщенными структурами. Об этом свидетельствуют результаты ЯМР-спектроскопии. Так в спектрах ЯМР ^{13}C полярных фракций обеих форм липидов проявляются интенсивные сигналы в

области 11–40 м.д., а в спектрах ЯМР ^1H – интенсивные сигналы в области 0,87–1,25 м.д., соответствующие поглощению метильных и метиленовых групп в парафиновых и/или нафтено-парафиновых фрагментах молекул. Наличие сигналов 127,9 и 129,9 м.д в спектре ЯМР ^{13}C и сигнала 5,35 м.д в спектре ЯМР ^1H , а также ряда полос в области 240–250 нм электронного спектра указывает на то, что в составе полярных компонентов липидов могут присутствовать соединения, содержащие двойные связи, не сопряженные с бензольным циклом.

Кислородсодержащие соединения (КС). Кислородные компоненты являются преобладающим типом соединений в составе полярных фракций обеих форм липидов (табл. 1). По совокупности спектральных данных среди КС свободных липидов присутствуют алифатические спирты, кислоты и сложные эфиры. Основными представителями КС гидролизованных липидов являются спирты и кислоты – основные продукты разрушения сложноэфирных связей. На наличие кислот указывают сигналы карбоксильной группы (168–173 м.д.) в спектре ЯМР ^{13}C , на наличие спиртов – сигналы $-\text{CH}_2-\text{OH}$ группы в области 62–77 м.д. этого же спектра, а также сигналы в области 3,3–3,6 м.д. в спектре ЯМР ^1H . О присутствии в смеси сложных эфиров могут свидетельствовать сигналы в области 4,2–4,4 м.д. ($-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})-$) и сигнал 2,3 м.д. ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$) в спектре ЯМР ^1H . В ИК-спектрах полярных фракций липидов фиксируются полосы поглощения карбонильных групп при 1724 и 1740 cm^{-1} , что является дополнительным подтверждением наличия кислот и сложных эфиров, соответственно. Методом ПТ определяются карбоксильные группы.

По данным ХМС в составе КС свободных липидов преобладают эфиры, в гидролизованных – кислоты. Среди сложных эфиров идентифицированы, главным образом, метиловые эфиры насыщенных, моно- и диненасыщенных жирных кислот состава $\text{C}_{11}-\text{C}_{27}$, имеющие четное и нечетное число атомов углерода в молекуле (табл. 2)

Таблица 2 – Сложные эфиры свободных липидов (m/z 59, 74 и 87)

№	Число атомов углерода в структуре	Идентифицированные соединения
1	11	Метиловый эфир декановой кислоты
2	17	Метиловый эфир гексадекановой кислоты
3	19	Метиловый эфир 9,12-октадекандиеновой кислоты
4	19	Метиловый эфир 9-октадеценовой кислоты
5	19	Метиловый эфир 11-октадеценовой кислоты
6	19	Метиловый эфир октадекановой кислоты
7	19	2,3-Дигидроксипропиловый эфир гексадекановой кислоты
8	21	Метиловый эфир эйкозановой кислоты
9	23	Метиловый эфир докозановой кислоты
10	25	Метиловый эфир тетракозановой кислоты
11	27	Метиловый эфир гексакозановой кислоты

Кислоты как свободных, так и гидролизованных липидов представлены соединениями C_{12} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{18} . Кислота C_{18} присутствует и в насыщенной, и в мононенасыщенной формах ($C_{18:1}$) (рис. 2).

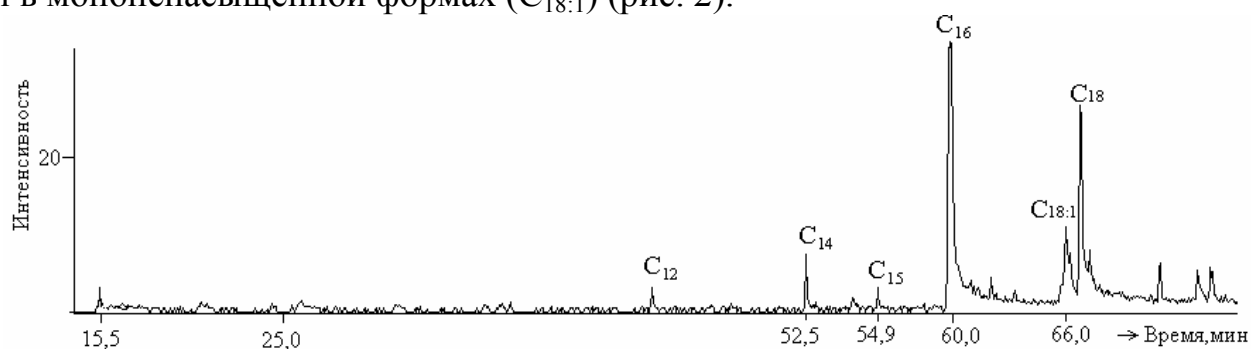


Рис. 2 – Масс-фрагментограмма свободных липидов по иону с m/z 60 (алифатические кислоты)

Спирты обеих форм липидов содержат в своем составе соединения C_{11} , C_{14} , C_{15} . Помимо указанных насыщенных соединений, в свободных липидах установлен мононенасыщенный 9-октадецен-1-ол ($C_{18:1}$).

Азотсодержащие соединения (АС). Согласно данным табл. 1, в составе АС свободных липидов присутствуют сильноосновные, слабоосновные и нейтральные вещества. По характеру кривой ПТ с добавкой модельного соединения (хинолин) сильные основания представлены насыщенными аминами (алифатическими и/или гетероциклическими). В смеси с хинолином на кривой титрования проявляется дополнительный излом, соответствующий количеству добавленного ароматического основания. Определить функциональный состав АС гидролизованных липидов не удалось. На кривой титрования нет четкого проявления скачков потенциала, которые могли бы говорить о том, какие типы азотистых оснований (АО) присутствуют в смеси. Вероятнее всего, это связано с достаточно высокой молекулярной массой АС гидролизованных липидов и, как следствие, сложностью их состава.

По совокупности данных ИК- и ЯМР-спектроскопии в составе АС свободных и гидролизованных липидов присутствуют алифатические амины, содержащие в структуре молекул только вторичные и/или третичные аминогруппы. В спектрах ЯМР 1H полярных соединений липидов наблюдается сигнал в области 2,12–2,17 м.д., который соответствует протону метильной группы во вторичных и/или третичных аминах, а в ИК-спектрах – полоса деформационных колебаний NH-группы вторичных аминов (1550 см^{-1}).

В обеих формах липидов присутствуют алифатические амиды. На это указывает поглощение $-C=O$ ($1689\text{--}1660\text{ см}^{-1}$) и связи $C-N$ (1420 см^{-1}) амидов в ИК-спектрах и сигнал протона амидной группы при 1,6 м.д. в спектрах ЯМР 1H .

Наличие ряда полос в области 408–696 нм электронного спектра полярных соединений свободных липидов позволяет полагать, что в составе их АС содержатся тетрапиррольные пигменты, относящиеся к нейтральным веществам. В гидролизованных липидах такие соединения не установлены.

По отношению к КС азотсодержащие компоненты находятся в подчиненных концентрациях, что осложнило определение индивидуального состава соединений азота методом ХМС. АО удалось установить лишь в

свободных липидах. В их составе идентифицированы насыщенные амины (m/z 86), представленные циклической (4,5-дигидро-5-пропил-1Н-пиразол) и алифатической (н-дибутиламин) структурами. Среди слабых АО обеих форм липидов присутствуют тетрадеканамид, гексадеканамид и октадеканамид (m/z 59, 72).

Серосодержащие соединения (СС). Содержание серы в полярных фракциях гидролизованных липидов ниже (1,5 мас. %), чем в свободных (3,6 мас. %) (табл. 1). Различие наблюдается и в содержании относительно низкомолекулярных сульфидов, определяемых методом неводного ПТ. На их долю в составе СС свободных липидов приходится 8,3, а в составе связанных липидов – 42,6 % отн. Однако определить индивидуальный состав СС как свободных, так и связанных липидов нам не удалось, так как, по литературным данным, сера в структурах ОВ современного осадка содержится в виде сульфидных и/или полисульфидных мостиков, преимущественно, в межмолекулярных связях.

Для характеристики таких серосвязанных структур широко используется восстановительное обессеривание на Ni-Ренея с последующим выделением и анализом получаемых продуктов. Мы провели сравнительный анализ индивидуального состава насыщенных углеводов, выделенных методом жидкостно-адсорбционной хроматографии из неполярных соединений (фракция А) и продукта обессеривания полярных соединений исследуемых липидов (фракция Б). По данным ГЖХ и ХМС несвязанные (А) и серосвязанные (Б) насыщенные углеводороды свободных и гидролизованных липидов представлены нормальными (m/z 57) и изопреноидными (m/z 113) алканами, стерановыми (m/z 217) и терпановыми (m/z 191) структурами.

В обеих формах липидов серосвязанные алканы отличаются от несвязанных пониженной долей н-алканов и повышенной долей изопреноидов. При наличии во фракциях А свободных и гидролизованных липидов бимодального распределения н-алканов от C_{13} до C_{35} , в гидролизованных липидах ниже доля высокомолекулярных гомологов (величина отношения $\Sigma(C_{25}-C_{31})/\Sigma(C_{13}-C_{35})$ в свободных липидах составляет 0,62; в гидролизованных липидах – 0,48). В составе серосвязанных изопреноидов обеих форм липидов возрастает относительное содержание фитана, появляются фитен и 5-октадецен ($C_{18:1}$). Эти углеводороды могут быть структурным фрагментом сложных макромолекул, образующихся в результате внедрения серы в фитадиены - производные фитольной цепи хлорофилла водорослей или воска растений. Установленный характер распределения ациклических углеводов подтверждает сделанный ранее вывод, что осернение изопреноидов происходит более активно по сравнению с н-алканами.

Во фракции Б гидролизованных липидов, помимо указанных соединений, установлен 4-метилгептадекан. Его появление может свидетельствовать о том, что в составе СС связанных липидов присутствуют алкилтиациклановые структуры, которые в условиях обессеривания разрушаются с образованием идентифицированного углеводорода. Наличием тиацикланов можно объяснить и большее содержание относительно низкомолекулярных сульфидов в гидролизованных липидах по сравнению со свободными.

Анализ полициклических углеводов, проведенный методом ХМС, показал присутствие в составе фракций А и Б обеих форм липидов регулярных стеранов состава C_{27} – C_{29} . Стерановые углеводороды во фракциях А представлены рядом регулярных стеранов конфигурации $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ 20R,S и $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ 20R,S, то есть $\alpha\alpha\alpha$ 20R,S и $\alpha\beta\beta$ 20R,S – стеранов состава C_{27} – C_{29} . Для углеводов фракций А исследуемых липидов характерна повышенная концентрация $\alpha\beta\beta$ 20R,S – стеранов. В отличие от свободных, во фракции А гидролизованных липидов уменьшается доля низкомолекулярных гомологов, в составе которых снижается относительное содержание прегнана (C_{21}) и исчезает 20-метилпрегнан C_{22} . Для серосвязанных углеводов (фракции Б) обеих форм липидов установлен один и тот же состав регулярных стеранов C_{27} – C_{29} , среди которых преобладают $\alpha\alpha\alpha$ 20R,S – стераны. Особенностью стерановых углеводов фракций Б является отсутствие низкомолекулярных гомологов состава $C_{21,22}$, идентифицированных во фракциях несвязанных углеводов. Анализ вышеприведенных данных позволяет сделать вывод, что в процесс осернения в первую очередь вступают высокомолекулярные стераны $\alpha\alpha\alpha$ -конфигурации.

Полициклические углеводороды терпанового ряда представлены в составе фракций А как свободных, так и гидролизованных липидов трициклическими (хейлантаны), тетрациклическими и $17\alpha 21\beta(C_{29}, C_{30}, C_{31} S,R)$ пентациклическими (гопаны) структурами. Отличительной особенностью углеводов фракции А гидролизованных липидов является отсутствие гопанов биологической формы $17\beta(H),21\beta(H)$ состава $C_{29}, C_{31} S,R$ и моретана – $17\beta 21\alpha C_{30}$. В составе их пентациклических углеводов появляются гопаны $17\alpha 21\beta(C_{32}, C_{33} S,R)$ и исчезает мононенасыщенный $17\alpha 21\beta C_{30}$ гоп-17-21-ен.

Среди серосвязанных углеводов (фракции Б) обеих форм липидов присутствуют трициклические (хейлантаны), тетрациклические терпаны и следующие гопаны: $17\beta 21\alpha C_{27}$, $17\beta 21\beta C_{29}$, $17\alpha 21\beta C_{30}$, $17\beta 21\beta(C_{31} C_{32} S,R)$. Для свободных липидов содержание всех типов углеводов во фракции Б выше, чем во фракции А. При этом концентрация пентациклических структур увеличивается, преимущественно, за счет гомологов биологической формы $17\beta(H),21\beta(H)$.

В отличие от свободных, во фракции Б гидролизованных липидов отсутствуют хейлантаны $C_{20}H_{36}$, $C_{22}H_{40}$, $C_{25}H_{46}$, тетрациклические терпаны, пентациклические углеводороды $17\alpha 21\beta C_{27}$, $17\beta 21\alpha C_{30}$, $17\beta 21\beta C_{30}$, $17\alpha 21\beta C_{31} S,R$, и мононенасыщенный $17\alpha 21\beta$ гоп-28-30-ен C_{29} . От углеводов фракции А серосвязанные углеводороды гидролизованных липидов отличаются появлением гомологов биологической формы $17\beta 21\beta(C_{31}, C_{32} S,R)$. Биологические β -гопаны характеризуются термодинамической неустойчивостью, что определяет их участие в процессах осернения липидных веществ.

Гетероорганические соединения протокерогена. Для выявления структур, которые участвуют в образовании сложноэфирных связей между гидролизованными липидами и протокерогеном, был изучен химический состав последнего с применением пиролиза (рис. 1). ХМС-исследованием

установлено, что основными продуктами пиролиза протокерогена являются насыщенные и ненасыщенные алифатические спирты, кислоты, фенолы, нормальные алканы и алкены, алкилтиофены. Спирты и кислоты – наиболее вероятные соединения, которые могут участвовать в образовании сложноэфирных связей с кислотами и спиртами гидролизованных липидов.

В составе спиртов протокерогена присутствуют соединения C₈–C₂₀, представленные насыщенными и ненасыщенными первичными и вторичными структурами с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле (табл.3).

Таблица 3 – Спирты пиролизата протокерогена (m/z 45, 57 и 59)

№	Число атомов углерода в структуре	Идентифицированные соединения
1	8	2-октен-1-ол
2	9	3-нонен-2-ол
3	10	3-децен-2-ол
4	9	1-нонанол
5	9	4-метил-2пропил-1-пентанол
6	12	2-бутил-1-октанол
7	10	1-деканол
8	12	1-додеканол
9	13	1-тридеканол
10	14	1-тетрадеканол
11	11	4,8-диметил-1-нонанол
12	16	1-гексадеканол
13	20	1-эйкозанол

Среди кислот пиролизата установлены бутановая, 3-метилбутановая и 7-октенная кислоты. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что в образовании сложноэфирных связей участвуют, главным образом, кислоты гидролизованных липидов и спирты протокерогена.

Таким образом, гетероорганические соединения свободных и связанных липидов исследуемого осадка представлены алифатическими аминами, амидами, спиртами, сложными эфирами и тетрапиррольными пигментами, а также серосвязанными макромолекулами, основными структурными фрагментами которых являются нормальные и изопреноидные углеводороды, $\alpha\alpha$ -стераны и $\beta\beta$ -гопаны.

Сопоставление полученных результатов с опубликованными в литературе данными о составе гетероорганических соединений нефтей показывает, что только алифатические кислоты присутствуют и в липидах осадка, и в нефтях. Следовательно, гетероорганические соединения осадка претерпевают значительные изменения в процессе формирования нефтяных систем. Среди природных факторов, контролирующих состав гетероатомных компонентов нефтей, важную роль отводят процессам катагенеза.

Глава 4. Превращения гетероорганических соединений липидов в процессе термолиза современного осадка

В главе приводятся результаты экспериментов, моделирующих преобразование ОВ современного осадка в процессе термического созревания. Наиболее адекватным природному процессу генерации нефти является лабораторный процесс гидротермального превращения ОВ. Эксперимент осуществляли в автоклаве из нержавеющей стали в интервале температур 150–250 °С в присутствии воды, минеральный состав которой соответствует составу озерных вод. Из автоклава предварительно удаляли кислород путем пропускания инертного газа (азот). Образующиеся в процессе водного пиролиза жидкие нефтеподобные продукты подвергали детальному анализу (рис. 1). Выбранный температурный режим укладывается в диапазон температур, характерный для образования большинства нефтей.

Как следует из данных табл. 4, в процессе термолиза образуется дополнительное количество свободных липидов и практически не меняется выход гидролизованных липидов (0,140 % мас. в нативных липидах и 0,125 % мас. в липидах, преобразованных при 250 °С). Однако уже при 150 °С в составе обеих форм липидов изменяется соотношение между относительным содержанием полярных и неполярных компонентов (табл. 4). Так доля полярной фракции в свободных липидах возрастает с 60 до 85, а в гидролизованных уменьшается с 85,7 до 53,8 % отн. При дальнейшем увеличении температуры эксперимента относительное содержание полярных соединений изменяется незначительно (табл. 4). Термическое преобразование осадка сопровождается изменением состава органических соединений. Уже при 150 °С в полярной фракции свободных липидов заметно возрастает концентрация С и снижается концентрация Н (табл. 4). Наблюдаемое снижение атомного соотношения Н/С обусловлено процессами циклизации и ароматизации органических соединений, которые протекают при термолизе осадка. Об этом свидетельствуют спектральные данные, полученные для полярных компонентов обеих форм липидов.

В спектрах ЯМР ^1H полярных фракций появляются сигналы в области 2,00–2,18 м.д. и при 7,50–7,70 м.д, которые отвечают, соответственно, поглощению атомов водорода в нафтеновых и ароматических структурах. На образование последних указывают также сигналы ароматических атомов углерода (130–135 м.д.) в спектрах ЯМР ^{13}C этих фракций и полосы поглощения связей $\text{C}=\text{C}$ (1600 см^{-1}) и $\text{C}-\text{H}$ ($3070, 770-735\text{ см}^{-1}$) ароматического кольца в ИК-спектрах полярных фракций продуктов термолиза.

Исследование гетероатомных соединений преобразованных липидов позволило установить те изменения, которые происходят в их распределении и составе в процессе термического созревания ОВ осадка.

Кислородсодержащие соединения. С ростом температуры термолиза в составе полярных фракций липидов снижается общее содержание КС (табл. 4), главным образом, за счет уменьшения доли алифатических кислот в обеих формах липидов и сложных эфиров в свободных липидах.

Таблица 4 – Характеристика нативных и преобразованных свободных липидов

Продукт, (температура термолиза)	Выход, % мас.	Выход полярных соединений из липидов, % мас. / % отн.	Содержание в полярных липидных компонентах, % мас.						
			С	Н	Н/С, ат.	O(p)	S _{общ.}	N _{общ.}	N _{осн.}
Нативные липиды	0,29	0,17 / 60	63,7	11,3	2,13	20,8	3,6	0,6	0,28
Преобразованные липиды, (150 °С)	0,24	0,20 / 85	69,0	10,2	1,77	18,9	1,2	0,8	0,47
Преобразованные липиды, (200 °С)	0,55	0,46 / 84	69,6	9,7	1,67	17,5	1,9	1,3	0,74
Преобразованные липиды, (250 °С)	1,81	1,53 / 85	69,6	9,7	1,67	16,0	2,0	2,7	1,76

Уже в ИК-спектрах полярных фракций свободных липидов, преобразованных при 150 °С, не проявляются полосы поглощения карбонильной группы эфиров (1740 см⁻¹). С повышением температуры термолиза в спектрах ЯМР ¹H уменьшается интенсивность сигналов в области 4,2–4,4 м.д. и интенсивность сигнала при 2,3 м.д., относящихся, соответственно, к фрагментам (CH₂-OC(O)-) и (-CH₂C(O)-) сложных эфиров. В ИК-спектрах полярных фракций обеих форм липидов снижается интенсивность поглощения карбонильной группы алифатических кислот (при 1729 см⁻¹) и исчезают ее сигналы в области 168–173 м.д. спектра ЯМР ¹³C. Уменьшение относительного содержания алифатических кислот и сложных эфиров, вероятнее всего, связано с протеканием в условиях эксперимента реакций декарбоксилирования и гидролиза.

По данным ХМС в липидах осадка, термолизованного при 150 °С, не определяются кислоты – C₁₂, C₁₅, C₁₈, C_{18:1}. В липидах, преобразованных при 250 °С, найдена только пальмитиновая кислота. Сохранность кислоты C₁₆ объясняется ее высоким содержанием, как в водорослях, так и в липидах высших растений, составляющих основу ОВ современных осадочных отложений.

Результаты ХМС-исследования показывают, что в процессе термолиза происходит не только разрушение сложноэфирных связей в свободных липидах, но и появление сложных эфиров в гидролизованных липидах. Эти изменения наблюдаются уже при 150 °С. В масс-фрагментограммах полярных фракций обеих форм липидов обнаружены метиловые эфиры алифатических кислот. Во всех продуктах преобразования свободных липидов они представлены только метиловыми эфирами гексадекановой и октадекановой кислот, то есть тех кислот, которые сохраняются в процессе лабораторного термолиза осадка. Можно предположить, что идентифицированные сложные эфиры, так же как и кислоты, широко распространены в исходном ОВ. Появление в преобразованных формах гидролизованных липидов метиловых эфиров миристиновой, гексадекановой, октадекановой и 9-октадеценновой кислот может быть связано с разрушением высокомолекулярных полимерных соединений, входящих в состав ОВ современных осадков. В процессе

термолиза полимеры образуют макромолекулы, содержащие в своей структуре сложноэфирную группу. При выделении гидролизованных липидов они могут участвовать в реакции переэтерификации (алкоголиз) с образованием метиловых эфиров жирных кислот. Такие эфиры, являясь более низкомолекулярными, идентифицируются методом ХМС.

Определить изменения в составе спиртов оказалось затруднительным из-за наложения при хроматографировании времени выхода соответствующих спиртов и времени выхода соединений, образующихся в процессе термолиза. По данным ХМС достоверно установлено только, что при 150 и 200 °С в составе спиртов исчезает ненасыщенный 9-октадецен-1-ол, а при 250 °С – все спирты, идентифицированные в исходных липидах.

В отличие от полярных фракций нативных липидов, в ИК-спектрах полярных фракций свободных и гидролизованных липидов преобразованного осадка фиксируются полосы поглощения карбонильной группы ароматических кислот (1718–1710 см⁻¹), ароматических эфиров (1287–1274 см⁻¹), ароматических кетонов (1673 см⁻¹) и гидроксильной группы фенолов (3386 см⁻¹ – валентные колебания ассоциированной группы, 1419 см⁻¹ – колебания группы С–О–Н). Исследования, выполненные методом ХМС, позволили установить, что ароматические КС представлены структурами, содержащими в молекуле как одну, так и несколько функциональных групп. Так в полифункциональных структурах различно сочетаются гидроксильная группа, карбонильная группа эфиров и кетонов. Среди полифункциональных соединений свободных и гидролизованных липидов могут присутствовать (рис. 3): 2-гидрокси-4-метоксибензофенон (I), 2-этилгексилловый эфир-3-(4-метоксифенил)проп-2-еновой кислоты (II), 2-этилундекановый эфир-3-(4-метоксифенил)проп-2-еновой кислоты (III), 1-(4-третбутил-*o*-толилокси)-этанол (IV), 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-этанон (V), 1-(4-гидрокси-3-метокси)-бензальдегид (VI). Среди монофункциональных соединений идентифицированы 4,5,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол (VII), 2,6-ди-трет-бутилфенол (VIII).

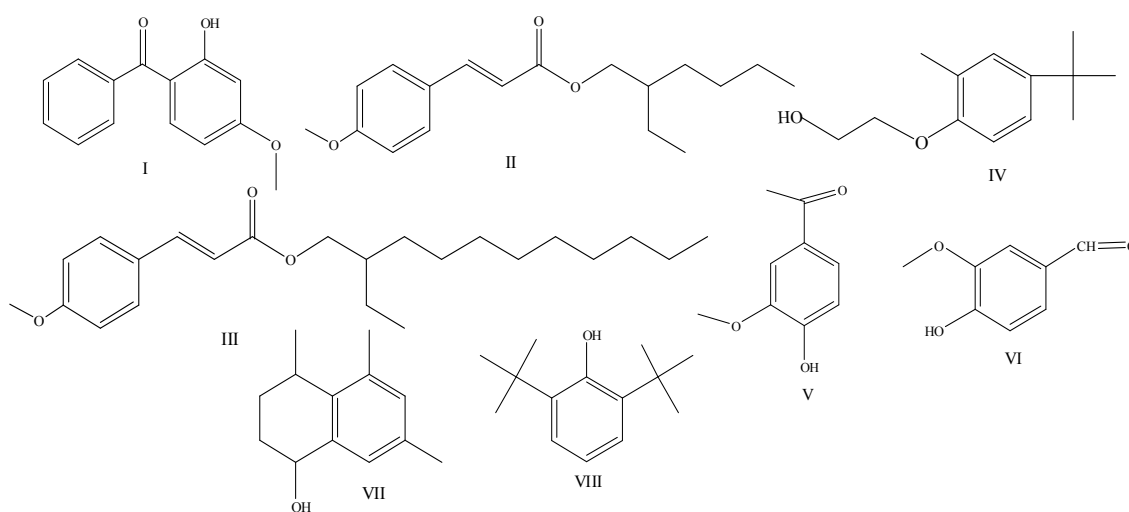


Рис.3 Кислородные соединения, идентифицированные в липидах после термолиза осадка

Появление структур I – III фиксируется в продуктах термолиза при 150 °С, структур IV, VII, VIII – в продуктах термолиза при 200 °С. Структуры V, VI появляются только в продуктах термолиза при 250 °С.

Азотсодержащие соединения. На примере свободных липидов показано, что, в отличие от КС, количество азоторганических компонентов в составе липидов с ростом температуры термолиза увеличивается (табл. 4). По данным функционального анализа в смеси возрастает абсолютное содержание как основных, так и неосновных форм азота. Отмеченное увеличение концентрации АС может быть связано с их дополнительным образованием, в частности, в результате взаимодействия алифатических кислот и сложных эфиров исходных липидов с аммиаком, который выделяется в процессе термического разложения аминокислот, присутствующих в исходном ОВ, и/или гидролиза алифатических амидов. В качестве дополнительного источника АС может выступать и протокероген, представляющий собой макромолекулу, в которой циклические ядра связаны как алифатическими цепочками, так и посредством гетероатомов. В таких связях могут участвовать первичные, вторичные и третичные аминогруппы и амидная группа. С ростом содержания АС, вероятнее всего, связано увеличение относительного содержания полярных компонентов в свободных липидах продуктов термического преобразования осадка.

Изменения в качественном составе АС наиболее ярко выражены для АО. Так на кривой ПТ полярных фракций свободных липидов преобразованного осадка исчезает скачок, соответствующий насыщенным соединениям, и появляется скачок, указывающий на наличие в смеси ароматических аминов типа производных пиридина и анилина. Набор характеристических полос поглощения в ИК-спектрах полярных фракций обеих форм липидов (1590, 1500 и 1320 см⁻¹) и сигналов протонов в спектрах ЯМР ¹H (3.80, 3.90, 3.95 м.д.) подтверждает присутствие соединений, структурными фрагментами которых являются пиридиновое кольцо и аминогруппа, связанная с ароматическим циклом.

Тетрапиррольные пигменты определены только в продуктах термолиза свободных липидов при температуре 150 °С.

По данным ХМС изменения в составе азоторганических компонентов, прежде всего, связаны с исчезновением алифатических аминов в свободных липидах. Идентифицированные в нативных липидах алифатические амиды С₁₆, С₁₈ определяются и в продуктах преобразования при 150 и 200 °С. В продуктах термолиза осадка при 250 °С установлен только амид С₁₆. Сохранившийся амид по числу атомов углерода в молекуле соответствует сохраняющимся при термолизе алифатической кислоте и сложному эфиру. Поэтому можно предположить, что такой амид также широко распространен в исходном ОВ. Не исключено и вторичное происхождение алифатических амидов.

В составе АС преобразованных липидов установлены также циклические соединения, структурными фрагментами которых являются бензольный, пиридиновый, лактамный, индольный циклы, а также группы >NH, -OH, >C=O.

Среди таких соединений могут присутствовать (рис. 4): 4-амино-2-этил-3-бутилхинолин (IX), 4-амино-2-этил-6-гидроксиэтил-3-бутилхинолин (X), 4-амино-2-этил-6-гидроксиэтил-3-гептилхинолина (XI), а также

N-(3-метоксипропил)-3,4,5-триметоксибензиламин (XII), 3-гидрокси-N-(2-оксопиперидин-3-ил)бутиламин (XIII), 3-изобутилгексагидропирроло[1,2-a]пиразин-1,4-дион (XIV), 3,6-дибензил-5-гидрокси-1,6-дигидропиразин-2(3H)-он (XV), 1H-индол-3-карбоксияльдегид (XVI) и 3-бензилгексагидропирроло[1,2-a]пиразин-1,4-дион (XVII). Кроме того, в продуктах термолитического разложения присутствуют соединения, содержащие в структуре только атом азота. Их представителями являются N-фенил-2-нафтиламин (XVIII) и 9H-пиридо[3,4-в]-1-метилиндол (XIX).

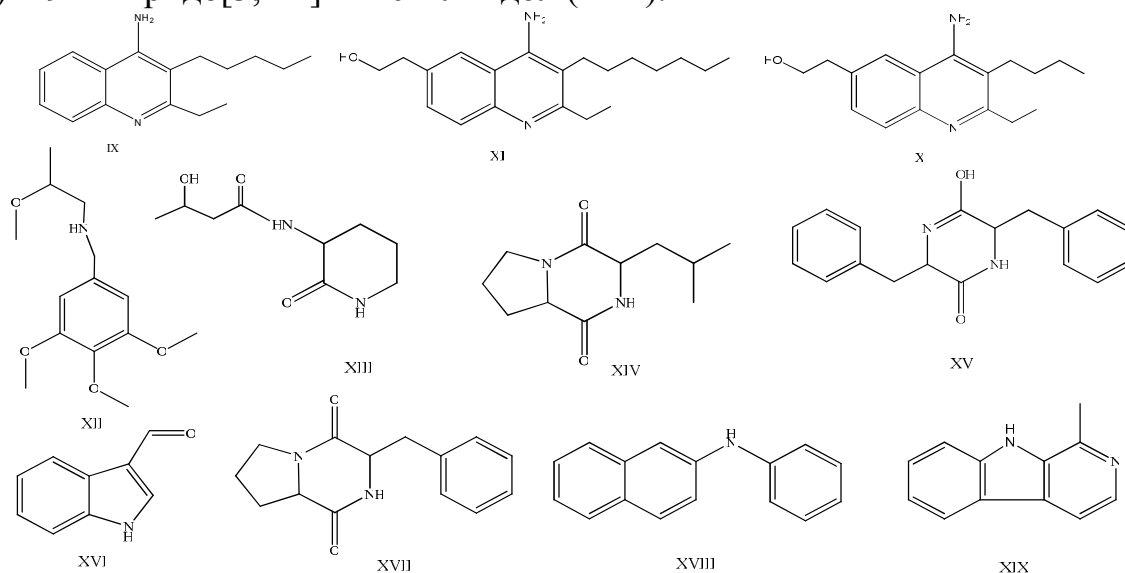


Рис.4 Азотистые соединения, идентифицированные в липидах после термолитического разложения осадка

Соединения IX – XI, XVI, XVII фиксируются в продуктах термолитического разложения при 150 °С, структуры XII-XV – в продуктах термолитического разложения при 200 °С. Структура XIX появляется только в продуктах термолитического разложения при 250 °С.

Серосодержащие соединения. Уже при начальной температуре эксперимента в продуктах термолитического разложения происходит резкое снижение содержания общей серы (табл. 4), что обусловлено образованием H_2S в процессе деструкции серосодержащих макромолекул.

ИК-спектрах полярных фракций проявляются полосы поглощения связи S-C в серосодержащих структурах ($770-570\text{ см}^{-1}$) и полосы поглощения, характерные для насыщенных сульфидов ($652, 622, 579\text{ см}^{-1}$) и тиофеновых соединений ($1520, 1040\text{ см}^{-1}$). Не исключается присутствие в смеси сульфоксидов, так как поглощение при 1040 см^{-1} может принадлежать также и связи S=O.

В продуктах преобразования нам удалось идентифицировать лишь одно индивидуальное соединение. В составе гидролизованых липидов установлен бензотиазол (200 °С). Такой ограниченный набор идентифицированных соединений, вероятнее всего, связан с тем, что в условиях лабораторного эксперимента происходит частичная деструкция серосодержащих макромолекул, которая приводит к образованию лишь серосодержащих структурных фрагментов. Однако их размеры еще достаточно велики и не могут быть определены методом ХМС.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что среди гетероорганических соединений свободных и связанных (гидролизованных) липидов современного осадка континентального типа присутствуют насыщенные азот-, серу- и кислородсодержащие компоненты.
2. В обеих формах липидов преобладают соединения кислорода. В свободных липидах доминируют эфиры, в гидролизованных – кислоты. В образовании сложноэфирных связей участвуют, главным образом, кислоты гидролизованных липидов и спирты протокерогена.
3. Среди азотистых соединений установлены амины, амиды жирных кислот, тетрапиррольные пигменты. В свободных липидах присутствуют циклические и алифатические амины, алифатические амиды и тетрапиррольные пигменты, в гидролизованных – алифатические амины и амиды.
4. Сера в липидах современного осадка находится в макромолекулярных образованиях, основными структурными составляющими которых являются нормальные и изопреноидные углеводороды, а также полициклические нафтены – $\alpha\alpha$ -стераны и $\beta\beta$ -гопаны.
5. Особенностью гидролизованных липидов является повышенное содержание сульфидов, определяемых методом неводного потенциометрического титрования, повышенная доля низкомолекулярных алкановых углеводородов в составе неполярных соединений, отсутствие стеренов и гопенов.
6. Лабораторный термолиз современного осадка в интервале температур 150–250 °С приводит к снижению в составе гетероорганических компонентов липидов доли алифатических соединений и появлению циклических соединений, в структуре которых различно сочетаются бензольный, пиридиновый, лактамный, индольный циклы, а также группы >NH, -OH, >C=O.
7. За исключением алифатических кислот, фенолов и бензотиазолов, присутствие которых установлено в нефтях, вновь образующиеся компоненты имеют структуру, близкую к нефтяным соединениям и могут выступать в качестве их предшественников.
8. Образование соединений, содержащих хинолиновые фрагменты, происходит уже при 150 °С. Появление фенолов, бензотиазолов и циклических амидов (лактамов) наблюдается при 200 °С. Соединения, содержащие индольный фрагмент, образуются только при 250 °С.
9. Преобразование в условиях эксперимента серосодержащих макромолекул нативных липидов, преимущественно, сопровождается лишь образованием фрагментов, в составе которых присутствуют насыщенные сульфиды и тиофеновое кольцо.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Чешкова Т.В. Гетероорганические соединения гидролизованных липидов и керогена современных осадков / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Известия ВУЗов «Нефть и газ». – 2008. – №3. – С.72 – 79.
2. Cheshkova T. Transformation of Heteroatomic Compounds under the Conditions Simulating Catagenetic Maturation of Organic Matter in Recent

Sediments / Т. Cheshkova, Т. Sagachenko // Proceedings in Oilfield Chemistry. – 2009. – V 8. – P.275 – 287.

3. Чешкова Т.В. Гетероорганические соединения в липидах озерных осадков / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная // Известия ТПУ. – 2009. – Т 314 – №3. – С.111 – 117.

4. Чешкова Т.В. Гетероорганические соединения липидов современных осадков (на примере оз. Тухлое, Западная Сибирь) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Материалы докладов 6-й международной конференции «Химия нефти и газа», 5 – 9 сентября 2006 г., Томск, С. 128 – 129.

5. Чешкова Т.В. Распределение и состав гетероорганических соединений в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Труды научной конференции «Трофимуковские чтения -2007»г. Новосибирск, 2007 г, С.50 – 53.

6. Чешкова Т.В. Изменение состава кислородных соединений в процессе катагенетического созревания современного осадка / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Труды научной конференции «Трофимуковские чтения -2008» г. Новосибирск, 2008 г, С.125 – 129.

7. Чешкова Т.В. Серосвязанные структуры в свободных липидах современного осадка озера Тухлое (Западная Сибирь) / Т. В. Чешкова, Н.С. Бурдельная, Д.А. Бушнев // Информационные материалы 15-й научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Сыктывкар, 2006г., №15, С.189 – 191.

8. Чешкова Т.В. Гетероорганические соединения липидов современных осадков озера. Тухлое / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Тезисы докладов школы конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-нефтехимика проф. А.Ф.Платэ, 3 – 6 октября 2006г., Звенигород, С.91

9. Чешкова Т.В. Химический состав азотистых соединений в липидах современных осадков (На примере отложений озера Тухлое, Западная Сибирь) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко // Тезисы докладов IV Межд. конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 15 – 18 мая 2007 г., Томск, С. 191 – 193.

В заключение автор благодарит д-ра геолог.-минерал. наук Д.А. Бушнева, канд. геолог.-минерал. наук Н.С. Бурдельную и Н.А. Приезжеву (Институт геологии Коми НЦ УРО РАН), д-ра хим. наук В.Р. Антипенко, канд. хим. наук В.Д. Огородникова и В.В. Савельева (ИХН СО РАН) и член-корр. РАН, д-ра геолог.-минерал. наук В.А. Каширцева (ИНГГ СО РАН) за помощь в проведении аналитических исследований, консультации, замечания и полезные советы.

Автор выражает глубокую признательность за поддержку коллективу лаборатории гетероорганических соединений ИХН СО РАН и своим родителям.

