

С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, С. А. ПЛЮСНИН,
А. Л. ВЕРЕЩАГИН, Н. М. ЛИНДИНАУ,
В. В. ТУТУРИНА

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПИРИДИНОВОМ ЭКСТРАКТЕ САПРОПЕЛИТА

S. YEVSTAFYEV, S. PLYSNIN,
A. VERESHCHAGIN, N. LINDINAU,
V. TUTURINA

POLYCYCLIC HYDROCARBONS IN PYRIDINE EXTRACT OF SAPROPELITE

Проблема изучения химического состава органического вещества (ОВ) углей тесно связана с геохимическими исследованиями, направленными на установление связи между составом углей и природой исходного материала растительного и животного происхождения с учетом условий его диагенетического и катагенетического преобразования.

Ввиду своей высокой информативности особый интерес с геохимической точки зрения представляют полициклические углеводороды (УВ), своеобразие строения которых связано с составом исходного материала. К таким соединениям относят тетра- и пентациклические УВ, биологическими предшественниками которых являлись природные стероиды и тритерпеноиды [1]. В ряде работ [1—3] указывается, что в процессе катагенетических преобразований в этих УВ протекают процессы эпимеризации отдельных хиральных центров без изменения основного углеродного скелета. Поэтому исследование подобных реликтовых структур способствует более глубокому изучению как химического строения, так и особенностей формирования ОВ углей.

В публикуемой статье представлены результаты изучения состава полициклических УВ, выделенных из пиридинового экстракта сапропелита.

Экстракции по методу Грефе подвергали пробу собственно сапропелита Будаговского месторождения. Результаты технического анализа пробы, %: W^a 0,8; A^d 10,5. Элементный состав, % *daf*: С 79,22; Н 9,55; S 0,67; N 1,54; O_d 9,02.

Выход пиридинового экстракта составил 6,1 % на условную органическую массу (УОМ). Экстракт содержал, %: масел 9,6, асфальтенов 20,9, преасфальтенов 69,5. Методом тонкослойной хроматографии на силикагеле L масла разделяли на фракции насыщенных, ароматических и гетероатомных соединений. Элюент — смесь ацетон—гексан в соотношении 1 : 4. Выход парафинафтеновой фракции, которую исследовали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, — 0,15 % на УОМ.

Хроматографирование проводили на приборе «Хром-5» в следующем режиме: стеклянная капиллярная колонка 40 м × 0,25 мм; неподвижная фаза SE-30; газ-носитель водород; давление на входе в колонку 1,1 кгс/см²; программирование температуры от 140 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин. Для изучения гексациклических УВ в парафинонафтеновой фракции предварительно концентрировали полицикланы путем удаления *n*-алканов кипячением пробы в растворе изооктана [4].

Масс-спектры были получены на приборе ЛКБ 2091-152 с компьютерной системой 2130 ГХ-МС для обработки данных. Использовали стеклянную капиллярную колонку с SE-30, 40 м × 0,25 мм. Энергия ионизации 70 эВ, ускоряющее напряжение 2330 В, температура источника 330 °С.

Качественная идентификация проведена сопоставлением с масс-спектральными характеристиками эталонных УВ, приведенными в литературе [4, 5].

Групповой состав парафинонафтеновой фракции, определенный посредством матричного масс-спектрального анализа, следующий, %: парафины 38,3; моноцикланы 11,5; бицикланы 4,0; трицикланы 24,1; тетрацикланы 9,1; пентацикланы 0,7; гексацикланы 0,8; алкилбензолы 11,5.

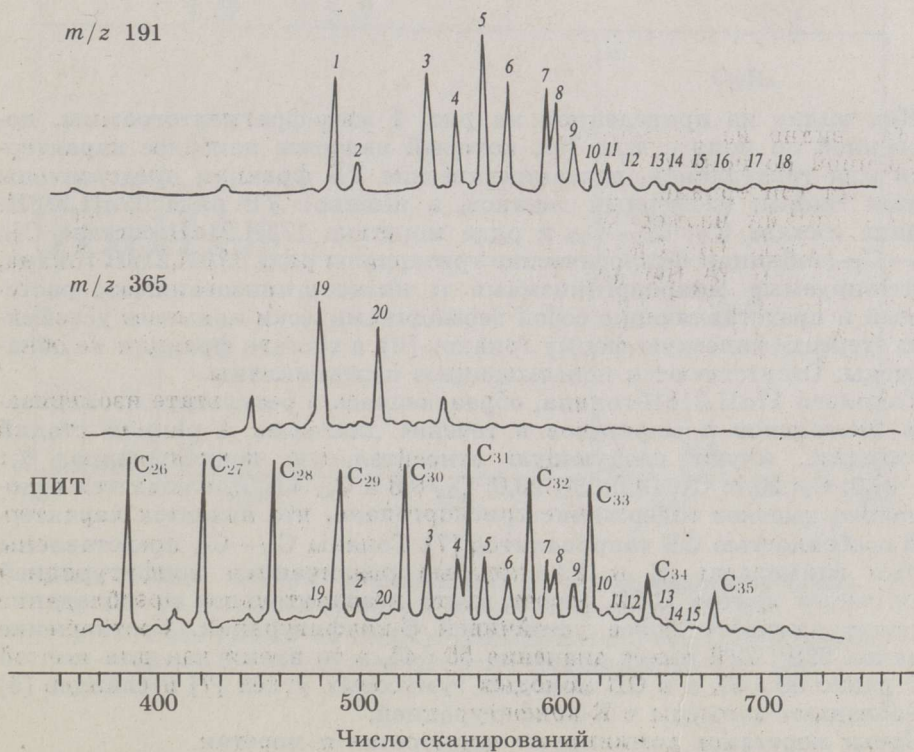


Рис. 1. Масс-фрагментограммы парафинонафтеновой фракции, построенные по полному ионному току (ПИТ) и ионам с m/z 191 и 365. C₂₆—C₃₅ — *n*-парафины

Fig. 1. Mass fragmentograms of the paraffin-naphthene fraction constructed from total ionic current (ПИТ) and from ions m/z 191 and 365. C₂₆—C₃₅ — *n*-paraffins

Полициклические УВ, идентифицированные в пиридиновом экстракте
 Polycyclic hydrocarbons as identified in a pyridine extract

Номер пика на рис. 1	Формула соединения	Название
1	C ₂₇ H ₄₆	17 α H,21 β H-Трисноргопан
2	C ₂₇ H ₄₆	17 β H,21 α H-Триснорморетан
3	C ₂₉ H ₅₀	17 α H,21 β H-Норгопан (адиантан)
4	C ₂₉ H ₅₀	17 β H,21 α H-Норморетан
5	C ₃₀ H ₅₂	17 α H,21 β H-Гопан
6	C ₃₀ H ₅₂	17 β H,21 α H-Моретан
7	C ₃₁ H ₅₄	17 α H,21 β H-22S-Гомогопан
8	C ₃₁ H ₅₄	17 α H,21 β H-22R-Гомогопан
9	C ₃₁ H ₅₄	17 β H,21 α H-Гомоморетан
10	C ₃₂ H ₅₆	17 α H,21 β H-22S-Бисгомогопан
11	C ₃₂ H ₅₆	17 α H,21 β H,22R-Бисгомогопан
12	C ₃₂ H ₅₆	17 β H,21 α H-Бисгомоморетан
13	C ₃₃ H ₅₈	17 α H,21 β H,22S-Трисгомогопан
14	C ₃₃ H ₅₈	17 α H,21 β H,22R-Трисгомогопан
15	C ₃₃ H ₅₈	17 β H,21 α H-Трисгомоморетан
16	C ₃₂ H ₄₈	20,21(22-Метил)-бензотрисноргопан
17	C ₃₃ H ₅₀	25-Метил-20,21(22-метил)-бензотрисноргопан
18	C ₃₄ H ₅₂	25-Этил-20,21(22-метил)-бензотрисноргопан
19	C ₂₉ H ₄₆	Моноароматический 8,14-секоадиантан
20	C ₃₀ H ₄₈	Моноароматический 8,14-секогопан

Как видно из приведенной на рис. 1 масс-фрагментограммы, построенной по иону с m/z 191, который является наиболее характерным для тритерпанов, пентациклические УВ фракции представлены двумя типами изомерных гопанов, а именно: УВ ряда 17 α H,21 β H-гопана состава C₂₇, C₂₉—C₃₃ и ряда моретана 17 β H,21 α H состава C₂₇, C₂₉—C₃₃ (таблица). Биологические тритерпаны ряда 17 β H,21 β H-гопана, синтезируемые микроорганизмами и низкоорганизованными растениями и представляющие собой термодинамически наименее устойчивую стереохимическую форму гопанов [6], в составе фракции не обнаружены. Отсутствуют и ненасыщенные пентацикланы.

Гомологи 17 α H,21 β H-гопана, образующиеся в результате изомеризации биогопанов и моретанов в течение диагенеза и ранних стадий катагенеза, имеют следующую относительную концентрацию, %: C₂₇ 19,0; C₂₉ 20,7; C₃₀ 14,0; C₃₁ 23,0; C₃₂ 8,8 и C₃₃ 4,5. Наблюдается относительно высокое содержание трисноргопана, что является характерной особенностью ОВ сапропелитов [7]. Гопаны C₃₁—C₃₃ представлены двумя эписомерами (S и R), которые различаются конфигурацией хирального центра С-22. Имеет место незначительное преобладание термодинамически более устойчивой S-конфигурации. Соотношение гопанов 22S : 22R имеет значение 55 : 45, в то время как для нефтей оно равно 60 : 40, а в ОВ молодых гумусовых углей [7] и сланцев [5] преобладают эписомеры с R-конфигурацией.

Среди моретанов доминируют нормморетан и моретан.

На масс-фрагментограмме, построенной по m/z 191, в высокомолекулярной области присутствуют три четко различаемых пика 16—18. На основании сравнения полученных нами масс-спектров (рис. 2) с масс-спектрами, приведенными в [8], эти УВ были отнесены к гомологическому ряду гексациклических УВ состава C₃₂—C₃₄ — алкилбензотрисноргопанам.

В масс-спектрах исследуемых соединений максимальным является

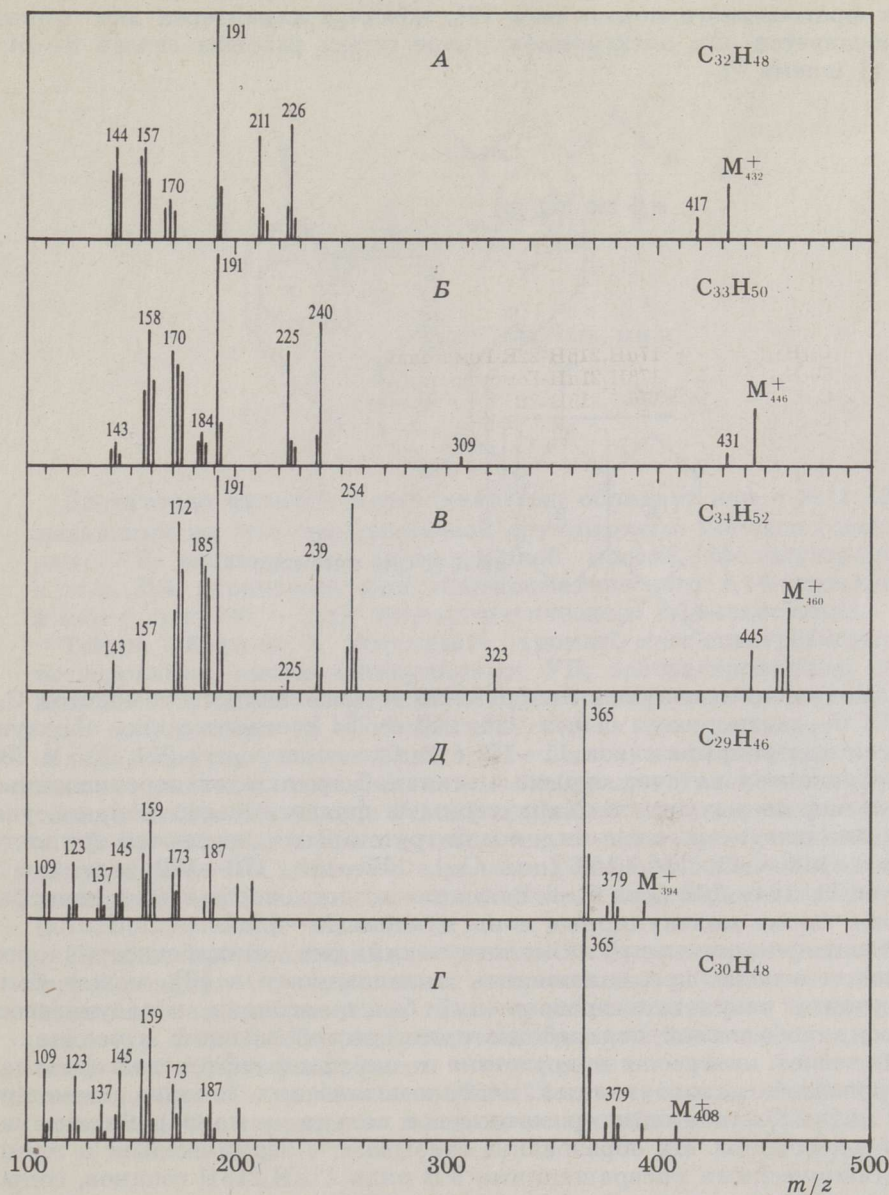
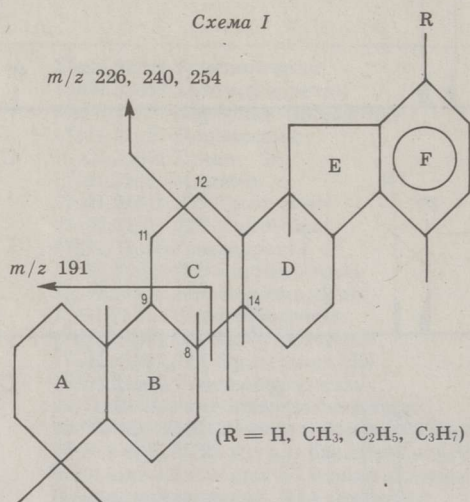


Рис. 2. Масс-спектры 25-алкил-20,21(22-метил)-бензотрисноргопанов (А—В) и моноароматических 8,14-секогопанов (Г, Д)

Fig. 2. Mass spectra of 25-alkyl-20,21(22-methyl)-benzotriscnorhopanes — (А, В, В) and of monoaromatic 8,14-secohopanes (Г, Д)

пик фрагментного иона с m/z 191, который характерен для гопанов и образуется при электронном ударе путем разрыва связей 8—14 и 9—11 (схема I).

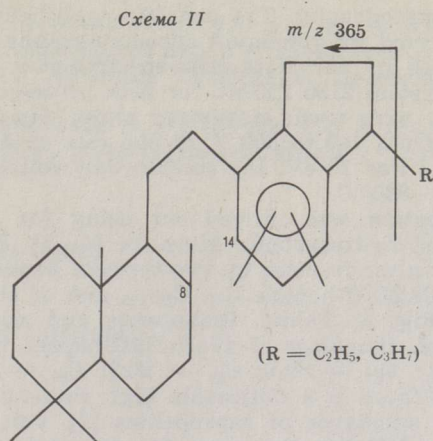


Относительно высокую интенсивность в масс-спектрах гомологов C_{32} , C_{33} и C_{34} имеют ионы с m/z 226, 240 и 254 соответственно, образующиеся при разрыве связи 11—12, а также ионы с m/z 211, 255 и 239, образующиеся за счет отрыва метильной группы от перечисленных выше первичных ионов. Характерными фрагментными ионами, указывающими на наличие индановой группировки, являются триплеты с m/z 143—145, 156—158 (для C_{32}), 157—159, 170—172 (для C_{33}) и 171—173, 184—186 (для C_{34}). Высокую интенсивность в масс-спектрах имеют также молекулярные ионы и ионы $(M-15)^+$.

Идентифицированный гомологический ряд алкилбензотрисноргопанов, согласно предположению, высказанному в [8], может быть получен в результате превращений бактериогопана, образующегося при микробной переработке органической материи в осадках.

Не менее интересно присутствие в парафинафтеновой фракции сапропелита малоизученных моноароматических гопанов, имеющих три нафтеновых и одно ароматическое кольцо — моноароматических 8,14-секогопанов. Их образование связывают с термическими и термокаталитическими превращениями УВ ряда $17\alpha H, 21\beta H$ -гопанов, сопровождающимися дегидрированием и разрывом наименее устойчивой связи 8—14. Исследованию состава этих соединений посвящены единичные работы [9, 10].

Как видно из приведенной на рис. 1 масс-фрагментограммы, детектирование по характерному для рассматриваемых секогопанов фрагментному иону с m/z 365 позволило выделить четыре пика, для двух из которых удалось получить масс-спектры в достаточно чистом виде (рис. 2). Максимальную интенсивность в масс-спектрах имеет ион с m/z 365, образующийся при отрыве алкильной группы (схема II).



Достаточно высокой интенсивностью обладает ион с m/z 159, указывающий на наличие индановой группировки. Согласно масс-спектрам, УВ различаются молекулярной массой. Молекулярный ион с m/z 394 характерен для моноароматического 8,14-секоадиянтана, а ион с m/z 408 — для моноароматического 8,14-секогопана.

Таким образом, в результате хромато-масс-спектрометрического исследования высокомолекулярных УВ, экстрагированных пиридином из собственно сапропелита Будаговского месторождения, получена информация об особенностях состава тритерпановых УВ. Преобладающее содержание 17 α H,21 β H-гопанов, низкое содержание мортанов и высокая относительная концентрация трисноргопана, адиянтана, а также эпимеров с S-конфигурацией хирального центра у C-22 в УВ C₃₁—C₃₃ указывают на высокую степень преобразованности ОВ сапропелита. По аналогии с углями [3] ОВ собственно сапропелита находится на стадии катагенетической преобразованности Д—Г₁ (длиннопламенная—газовая-1).

Процесс преобразования исходных биоорганических молекул при формировании ОВ сапропелита сопровождался одновременным образованием как насыщенных, так и моноароматических тритерпановых структур. В составе пиридинового экстракта будаговского сапропелита впервые идентифицированы моноароматические 8,14-секогопаны состава C₂₉—C₃₀ и 25-алкил-20,21(22-метил)-бензотрисноргопаны состава C₃₂—C₃₄, структурно и генетически связанные с УВ ряда гопана.

SUMMARY

Polycyclic hydrocarbons, whose peculiar structure is attributed to the composition of initial coal-forming material, are due to their high informativity, of particular interest for the geochemical investigation of coal extracts composition [1—3]. Investigation of such relic structures contributes to an in-depth study of both the chemical structure and the formation features of the organic substance of coals.

This paper presents some results derived from the studies of the composition of polycyclic hydrocarbons separated from a pyridine extract of sapropelite. The Grefe method was used to extract a sample of sapropelite from the Budagovsky deposit. The results of technical analysis are, %: W^a 0.8; A^d 10.5. The elementary composition, % daf, is: C 79.22; H 9.55; S 0.67; N 1.54; O₂ 9.02.

The output of pyridine extract was 6.1 % on organic matter (OM). Extracted oils (output 9.6 %) were separated into chemical group compounds on silica-

gel L by thin-layer chromatography. The paraffin-naphthene fraction (output 0.15 % per OM) was analyzed by gas-liquid chromatography on "Crom-5" and components were identified by chromatomass-spectrometry on ЖКБ 2091-152, supplied with computer system 2130 ГХ-МС for data processing. Glass columns of the size 40×0.25 mm were used; stationary phase was SE-30; the temperature was programmed from 140 to 300 °C at the rate of 4 K/min. The ionization energy of electrons was 70 eV, the accelerating voltage — 2330 V, and the source temperature — 330 °C.

A qualitative identification was carried out using for comparison mass-spectral characteristics of hydrocarbons given in [4—5]. Pentacyclic hydrocarbons were represented in the fraction by two types of hopane isomers: hydrocarbons of the series $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -hopane C_{27} , C_{29-33} and of the moretane series $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ C_{27} , C_{29-33} (Fig. 1; Table). Biohopanes and nonsaturated pentacyclanes were not detected. Homologs of $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -hopane have the following relative concentration, %: C_{27} — 19.0; C_{29} — 20.7; C_{30} — 14.0; C_{31} — 23.0; C_{32} — 8.8 and C_{33} — 4.5. There is a noticeable high content of trisnorhopane, characteristic to organic substance of sapropelites [7]. For hopanes $\text{C}_{31}-\text{C}_{33}$, the ratio of isomers 22S : 22R has the value 55 : 45, while for naphthas it is 60 : 40. In the organic substance of young humus coals [7] and shales [5] epimers with an R-configuration dominate.

Comparing mass spectra obtained (Fig. 2) with those given in [8], hydrocarbons 16—18 (Table) were attributed to the homologous series of hexacyclic hydrocarbons $\text{C}_{32}-\text{C}_{34}$, i. e. to alkylbenzotrisonorhopanes. Fragmentation of investigated compounds during an electronic impact is given in scheme.

Notable is the presence of monoaromatic 8,14-secohopanes C_{29} , C_{30} in the paraffin-naphthene fraction. Their existence is attributed to thermocatalytic transformations of hydrocarbons of the series $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -hopanes [9, 10]. For these compounds mass spectra (Fig. 2) were obtained in sufficiently pure form. The maximum intensity corresponds to the ion with m/z 365 that is formed as the alkyl group breaks off (scheme II).

Predominance of $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -hopanes, low content of moretanes, high concentration of trisnorhopane and adianthane as well as of epimers with an S-configuration chiral center C-22 in $\text{C}_{31}-\text{C}_{33}$ hydrocarbons, indicate the high degree of transformation of sapropelite organic substance. By analogy with coals [3], the organic substance of sapropelite proper is at the stage of catagenetic transformation grade Д—Г₁ (longflame—gaseous).

During the transformation of initial bioorganic molecules into the organic substance of sapropelite, simultaneously, both saturated and monoaromatic triterpane structures were formed. In the pyridine extract of sapropelite from the Budagovsky deposit monoaromatic 8,14-secohopanes $\text{C}_{29}-\text{C}_{30}$ and 25-alkyl-20,21(22-methyl)-benzotrisonorhopanes $\text{C}_{32}-\text{C}_{34}$, closely related, both structurally and genetically with hydrocarbons of the hopane series, were identified for the first time.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М., 1984.
2. Арефьев О. А., Забродина М. Н., Макушина В. М., Петров Ал. А. Реликтовые тетра- и пентациклические углеводороды в древних нефтях Сибирской платформы // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 3. С. 135—140.
3. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Пентациклические углеводороды $\text{C}_{27}-\text{C}_{32}$ в органическом веществе углей различных градаций катагенеза // Химия тв. топлива. 1982. № 1. С. 30—35.
4. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.
5. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НР Болгария) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. № 4. С. 245—253.
6. Петров Ал. А., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Карамонова Г. Р. Нефтяные стераны и тритерпаны // Нефтехимия. 1976. № 3. С. 411—420.
7. Изосимова А. Н., Чалая О. Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. — Новосибирск, 1989.

8. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Гексациклические моноароматические углеводороды нефти // Нефтехимия. 1983. № 2. С. 152—159.
9. Vondraitis Y. G. *Advances in Organic Geochemistry*. — Paris, 1973. P. 217—221.
10. Зубенко В. Г., Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А. Высококипящие ароматические углеводороды анастасьевской нефти // Нефтехимия. 1979. № 6. С. 833—838.

Иркутский политехнический институт

Irkutsk Polytechnical Institute

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
5.01.90

Presented by K. Urov

Received 5.01.90