

МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ АЛМАЗОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ (ОТ АДАМАНТАНОВ ДО ТЕТРАМАНТАНОВ) СОСТАВА C_{10} – C_{23} В НЕФТЯХ

© 2024 г. Г. Н. Гордадзе^{1,*}, М. В. Гируц¹, Г. А. Гаджиев¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 16 ноября 2023 г.

После доработки 13 февраля 2024 г.

Принята к публикации 18 апреля 2024 г.

В работе представлена методология получения и анализа углеводородов алмазоподобного строения (от адамантанов до тетрамантанов) состава C_{10} – C_{23} из нефтей. Анализ включает в себя получение парафино-циклопарафиновой фракции из нефтей, концентрирование полициклических насыщенных углеводородов методом термодиффузионного разделения, каталитическую изомеризацию концентратов и последующий анализ как исходных фракций – протоадамантанов, так и продуктов изомеризации – адамантанов методом хромато-масс-спектрометрии. На примере нефтей различных месторождений продемонстрированы возможности предлагаемой методологии.

Ключевые слова: адамантаны, адамантаноиды, тетрамантаны, протоадамантаноиды, протоадамантаны, термолит, изомеризация

DOI: 10.31857/S0028242124010036, EDN: OJFTHT

Углеводороды (УВ) алмазоподобного строения – адамантаноиды и протоадамантаноиды – присутствуют в зрелых и незрелых нефтях, генерированных как в глинистых, так и в карбонатных толщах [1, 2]. Эти УВ были найдены и в органическом веществе кристаллического фундамента [4]. УВ ряда адамантана образуются в результате мягкого термолит высокомолекулярных предшественников нефти: керогена, бактерий, асфальтенов и смол органического вещества (ОВ) пород и нефтей [5–13]. Они образуются и в результате высокотемпературного крекинга высокомолекулярных алканов [12]. Аналогичные соединения формируются в результате термолит современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев [10]. Однако справедливости ради надо отметить, что как в нефтях (особенно в нефтях морского генезиса), так и в продуктах термолит высокомолекулярных предшественников нефтей в основном присутствуют предшественники адамантанов – протоадамантаны (УВ предположительно мостикового типа строения).

Известно, что алмазоподобные УВ широко применяются в различных отраслях промышленности.

Они обладают противовирусными и бактериостатическими свойствами [14–16]. Другая область применения производных адамантаноидов – получение полимерных материалов [17, 18], обладающих большой твердостью, термостойкостью, устойчивостью по отношению гидролиз, фотолит и т.д. Их используют в качестве термостойких синтетических масел, небольшие добавки (около 1%) нитрата адамантана к дизельному топливу позволяют повысить его цетановое число и т.д. [19].

Таким образом, получение УВ алмазоподобного строения и развитие методов их детектирования имеет большое прикладное значение. В настоящей работе представлены методология получения таких соединений из нефтей и высокомолекулярных предшественников нефти путем термолит и аналитические методы изучения их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [20] приведена шкала относительных концентраций (в %) различных адамантаноидов: адамантаны (100), диамантаны (50), триамантаны (15).

Что касается тетрамантанов, они или присутствуют в следовых количествах, или вообще отсутствуют в нефтях (наши исследования показали, что присутствуют в нефтях практически только прототетрамантаны).

Предварительно концентрировали полициклические углеводороды методом термодиффузии на колонке Мельпольдера с семью секциями. Длина колонки – 1 м, зазор между наружной горячей и внутренней холодной стенкой – 0.25 мм. Условия разделения следующие: температура наружной стенки – 130°C; температура внутренней стенки – 10°C; температурный градиент $T = 120^\circ\text{C}$; время разделения – 80 ч. Отбирали полициклические углеводороды из нижних секций колонки.

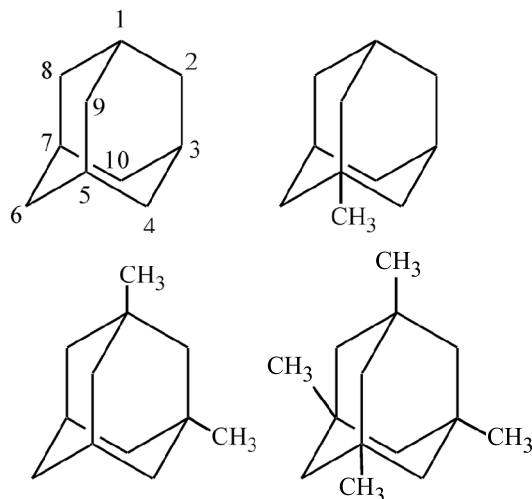
Изомеризацию полициклического концентрата проводили с бромистым алюминием при комнатной температуре в течение 5 ч, а с промышленным алюмосиликатом в соотношении 1 : 30 – в течение 6 ч при 330°C.

Анализ УВ осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Agilent 6890N/5975C (США) со следующими условиями: колонка HP-1MS 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм, начальная температура анализа 70°C, программирование температуры со скоростью подъема температуры 4°C/мин до 290°C. Газ-носитель – гелий. Режим работы масс-спектрометрического детектора: диапазон сканирования m/z 50–550, ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), ускоряющее напряжение 3500 В, температура источника ионов 250°C. Идентификацию соединений проводили, используя соответствующие характеристические ионы (m/z 135, 136, 149, 163 и 177 для адамантанов с числом атомов С 10–14, m/z 187–201 для диамантанов с числом атомов С 4–16, m/z 239 и 240 для триамантанов с числом атомов С 18, 19 и m/z 291 и 292 для тетрамантанов с числом атомов С 22, 23).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

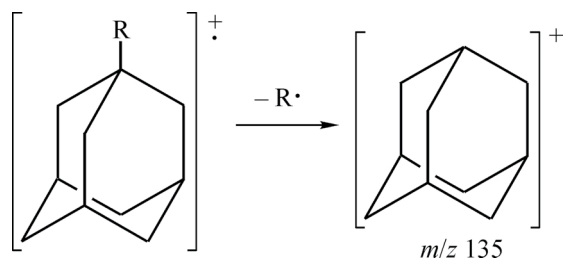
Одной из ключевых проблем детектирования УВ алмазоподобного строения методом ГХ-МС является наличие большого количества соединений других классов, в масс-спектрах которых присутствуют пики ионов, характеристичные для метил-, диметиладамантанов и прототетрамантанов [13]. Поэтому разработка методов их детектирования требует тщательного изучения особенностей их фрагментации в условиях ионизации электронами (ИЭ).

Адамантаны – трициклодеканы $\text{C}_{10}\text{--C}_{14}$



Масс-спектры УВ каркасного строения, как правило, весьма характеристичны. Фрагментация адамантана в условиях ИЭ в силу высокой симметрии и устойчивости его молекулы напоминает распад ароматических УВ. Основной пик масс-спектра адамантана представляет собой молекулярный ион $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$ (m/z 136).

Масс-спектры 1- и 2-монозамещенных алкиладамантанов характеризуются значительно меньшей по сравнению с масс-спектром адамантана интенсивностью молекулярного иона. Основные ионы в спектрах возникают в результате отщепления углеводородного радикала от молекулярного иона:



Образование адамантил-ионов (m/z 135) является характерной особенностью фрагментации всех 1- и 2-моноалкиладамантанов. Такая же закономерность наблюдается и для моноалкилзамещенных диамантанов, триамантанов и тетрамантанов [10, 22–24].

Характерные особенности в масс-спектрах ИЭ свойственны полиметилзамещенным адамантанам с различным положением метильных групп. УВ данного типа характеризуются высокой устойчивостью к электронному удару (полиметилзамещен-

ные алкиладамантаны термодинамически также наиболее устойчивы). Распад молекулярного иона ди-, три- и тетраметиладамантанов вначале происходит путем элиминирования одной метильной группы. Таким образом, в масс-спектрах этой группы алкиладамантанов максимальным по интенсивности пиком является не адамантил-ион ($m/z = 135$), а его гомологи ($m/z = 135 + n \cdot 14$, где $n = 1-3$). Вероятность же образования адамантил-иона ($m/z = 135$) здесь невелика (1.0–1.5%) и мало меняется с увеличением числа метильных групп в молекуле. Для алкиладамантанов, содержащих несколько одинаковых алкильных групп, отличных от метильных, преобладающим направлением распада является элиминирование одной из этих боковых цепей (обычно наибольшей).

В настоящее время для анализа УВ ряда адамантана C_{10} – C_{14} в нефтях применяют метод хромато-масс-спектрометрии с использованием характеристических ионов m/z 135, 136, 149, 163 и 177. Типичная масс-хроматограмма адамантанов C_{10} – C_{14} представлена на рис. 1. Индексы удерживания и температуры кипения адамантанов C_{10} – C_{14} представлены в табл. 1 (см. ниже). Однако на масс-хроматограммах с характеристическими ионами m/z 135, 149 и 163 наряду с адамантанами C_{11} , C_{12} и C_{13} , кроме протоадамантанов, перед моно-, ди- и триметиладамантанами элюируются и ароматические УВ C_{10} , C_{11} и C_{12} соответственно (рис. 1). Очевидно, что ионы с m/z 135, 149 и 163 являются изотопными ионами молекулярных ионов 134, 148 и 162 моноароматических УВ C_{10} , C_{11} и C_{12} соответственно [13]. Известно, что интенсивность изотопных ионов для УВ значительно меньше, чем молекулярных ионов; а для ароматических УВ интенсивность молекулярных ионов значительно выше, чем для насыщенных УВ. Однако относительное содержание ароматических УВ настолько велико по сравнению с относительным содержанием адамантанов и протоадамантанов, что даже небольшая интенсивность изотопных ионов для них является сопоставимой величиной интенсивности характеристических ионов для адамантанов.

На рис. 2 представлена хроматограмма по характеристичным для адамантанов C_{10} – C_{13} -ионов, полученная для нефти морского генезиса до и после изомеризации над бромистым алюминием. Нетрудно заметить, что в исходной нефти (рис. 2а) на масс-хроматограммах наряду с адамантанами присутствуют дополнительные пики, принадлежащие ароматическим УВ и протоадамантанам, а после

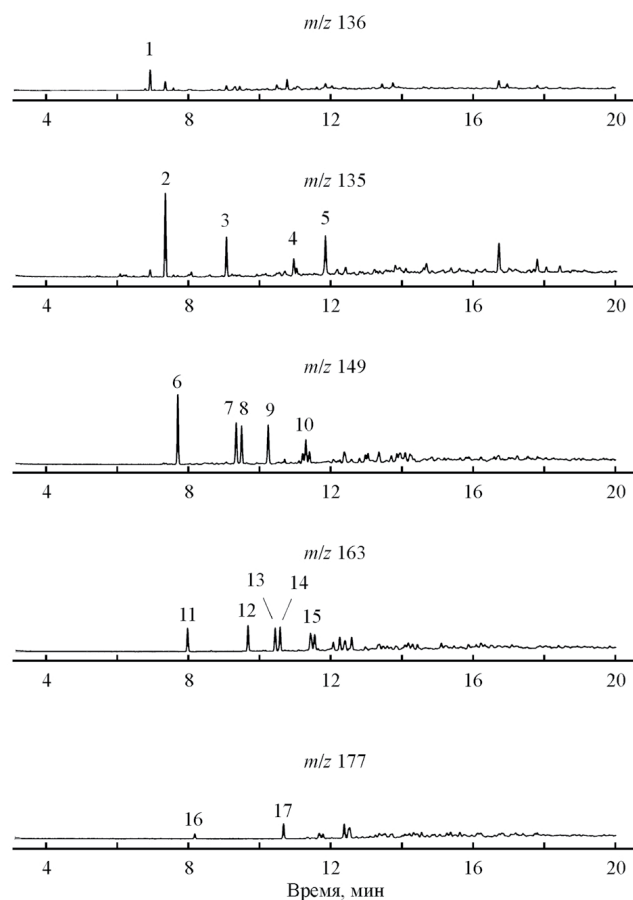
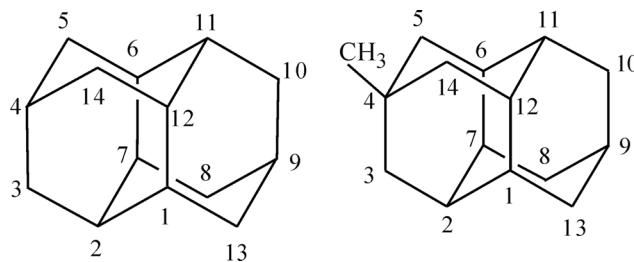


Рис. 1. Типичная масс-хроматограмма адамантанов C_{10} – C_{14} на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366. Расшифровка пиков: 1 – А; 2 – 1-МА; 3 – 2-МА; 4 – 1-ЭА; 5 – 2-ЭА; 6 – 1,3-ДМА; 7 – 1,4-МА-цис; 8 – 1,4-ДМА-транс; 9 – 1,2-ДМА; 10 – 1-Э-3-МА; 11 – 1,3,5-ТМА; 12 – 1,3,6-ТМА; 13 – 1,3,4-ТМА-цис; 14 – 1,3,4-ТМА-транс; 15 – 1-Э-3,5-ДМА; 16 – 1,3,5,7-тетраМА; 17 – 1,2,5,7-тетраМА. Обозначения: А – адамантан, М – метил, Э – этил, Д – ди, Т – три.

воздействия бромистого алюминия протоадамантаны изомеризуются в адамантаны, а ароматические УВ образуют комплекс с бромистым алюминием. На масс-хроматограмме (рис. 2б) присутствуют только адамантаны C_{10} – C_{13} .

Диамантаны – пентациклотетрадеканы C_{14} – C_{16}



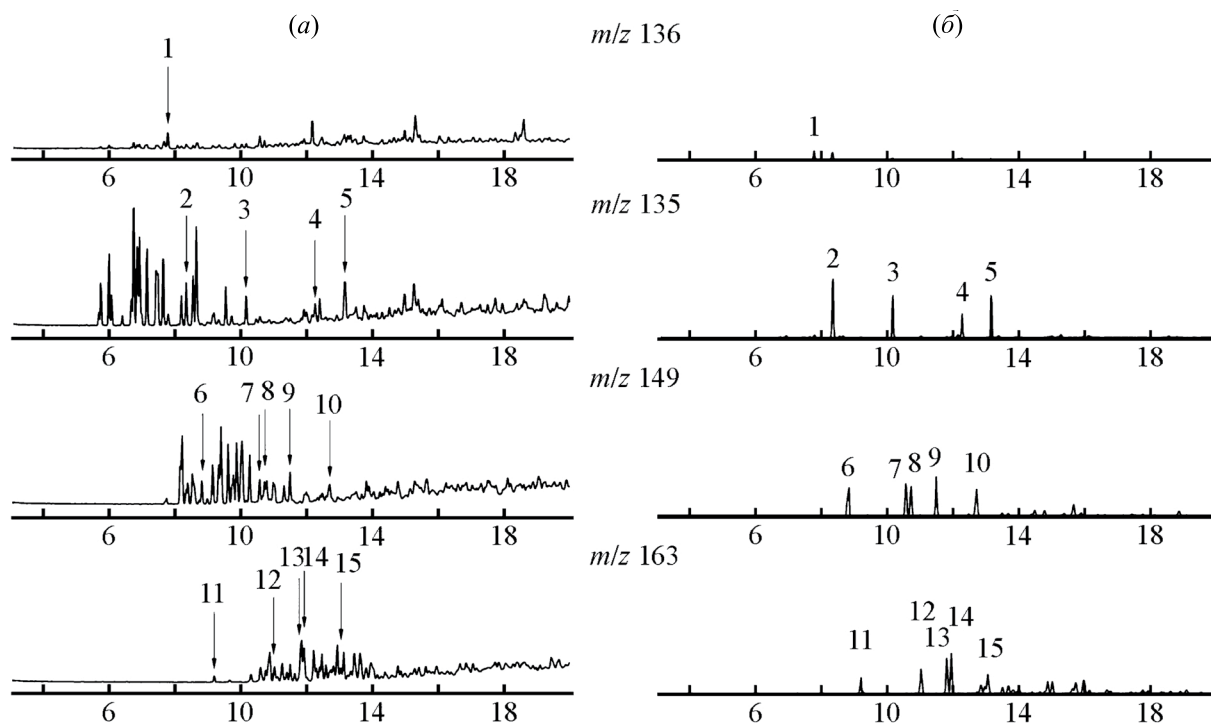
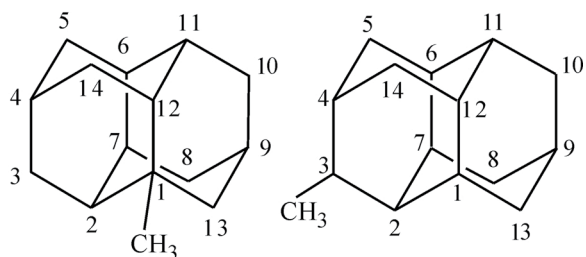
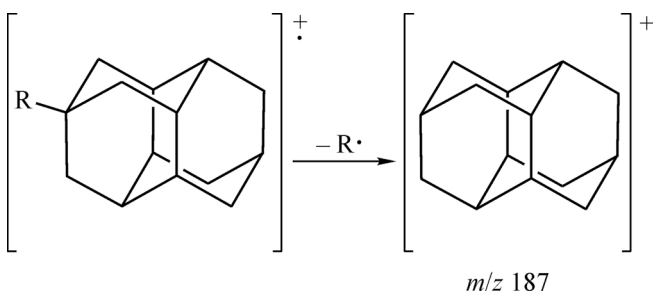


Рис. 2. Масс-хроматограммы адамантанов C_{11} – C_{13} исходной ПЦП фракции (а) и после изомеризации над бромистым алюминием (б) нефти на примере нефти месторождения Салымское, скв. 49, 2820–2830 м, баженовская свита, пласт Ю₀. Расшифровка пиков приведена на рис. 1.



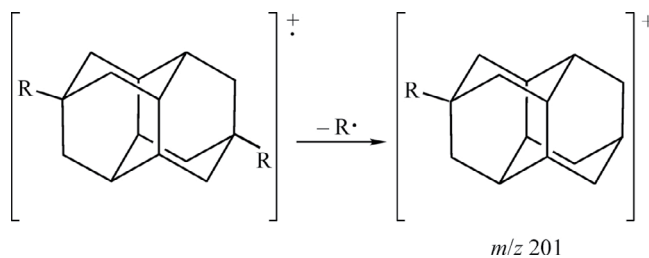
В масс-спектре ИЭ молекулы диаманта молекулярный пик с m/z 188 является не только максимальным, но и в три раза больше любого другого осколочного иона, что еще раз подчеркивает высокую стабильность соединения. Масс-спектр монозамещенных диамантанов дает характеристический ион m/z 187:



В масс-спектрах ИЭ моноалкилзамещенных диамантанов, аналогично моноалкилзамещенным

адамантанам, всегда присутствует ион с m/z 188, образующийся в результате перегруппировочного процесса. Его интенсивность сопоставима с интенсивностью молекулярного иона.

Распад молекулярного иона ди-, и, очевидно, полиалкилзамещенных диамантанов вначале, аналогично адамантанам, происходит путем элиминирования одной алкильной группы. Т.е. в масс-спектрах диметилдиамантанов максимальным по интенсивности пиком (характеристическим) в масс-спектре будет ион с $m/z = 201$, а у полиалкилзамещенных – m/z $187 + n14$, где n соответствует числу алкильных групп.



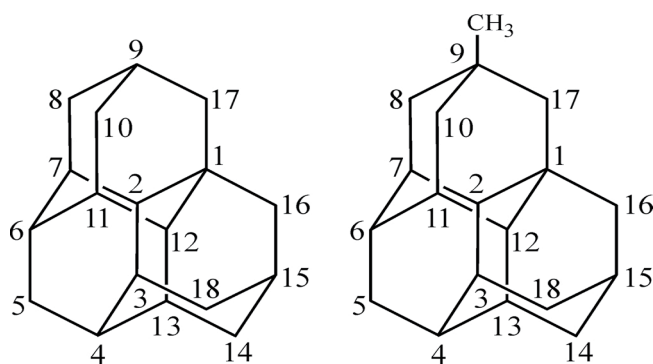
По аналогии с адамантанами, на масс-хроматограммах по характеристичным для диамантанов ионам m/z 187, 188, 201 нефти, преимущественно морского генезиса, также присутствуют пики неди-

Таблица 1. Температуры кипения и индексы удерживания адамантаноидов

Углеводород	Число атомов С	Расчетная $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Индекс удерживания на НР-5
Адамантаны $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{14}$			
Адамантан	10	190	1072
1-Метиладамантан	11	194	1093
1,3-Диметиладамантан	12	197	1109
1,3,5-Триметиладамантан	13	199	1121
1,3,5,7-Тетраметиладамантан	14	201	1130
2-Метиладамантан	12	207	1152
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	12	210	1165
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	12	211	1170
1,3,6-Триметиладамантан	13	212	1180
1,2-Диметиладамантан	12	216	1195
1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	13	217	1205
1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	13	218	1210
1,2,5,7-Тетраметиладамантан	14	219	1216
1-Этиладамантан	12	221	1220
1-Этил-3-метиладамантан	13	223	1233
1-Этил-3,5-диметиладамантан	14	225	1238
2-Этиладамантан	12	227	1248
Диамантаны $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{16}$			
Диамантан	14	272	1503
4-Метилдиамантан	15	274	1516
4,9-Диметилдиамантан	16	276	1528
1-Метилдиамантан	15	280	1555
1,4-+2,4-Диметилдиамантаны	16	281	1558
4,8-Диметилдиамантан	16	282	1563
3-Метилдиамантан	15	285	1581
3,4-Диметилдиамантан	16	286	1592
Триамантаны $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{20}$			
Триамантан	18	333	1910
9-Метилтриамантан	19	334	1915
Тетрамантаны $\text{C}_{22}\text{--}\text{C}_{23}$			
Метилтетрамантан	23	381	2287
<i>изо</i> -Тетрамантан	22	382	2293
<i>анти</i> -Тетрамантан	22	391	2365
<i>скью</i> -Тетрамантан	22	398	2431

амантановых углеводородов. Типичная масс-хроматограмма диамтанов $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{16}$ представлена на рис. 3. Как и в случае с протоадамтантами, эти пики принадлежат протоадамтановым УВ и в результате изомеризации с бромистым алюминием и алюмосиликатом изомеризуются в УВ ряда диамтанана. Это подтверждает сравнение хроматограмм по характеристичным ионам диамтананов $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{16}$, полученных до и после изомеризации над бромистым алюминием. Нетрудно заметить, что присутствующие на масс-хроматограммах наряду с диамтананами $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{16}$ дополнительные пики с теми же характеристическими ионами (рис. 4а) исчезают после каталитических превращений с бромистым алюминием (рис. 4б).

Триамантаны – октадеканы $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{19}$



По аналогии с рассмотренными выше УВ алмазоподобного строения, характеристическим ионом

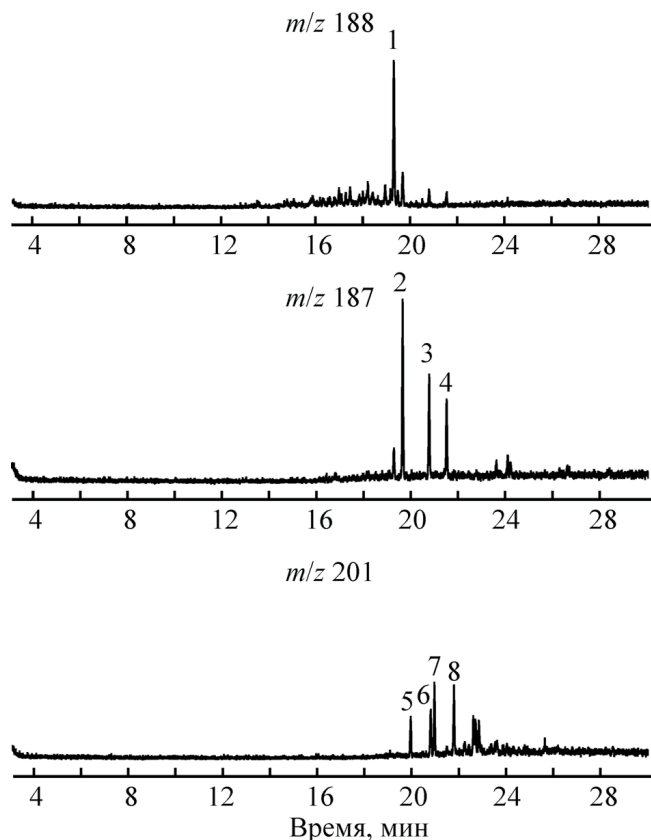


Рис. 3. Масс-хроматограмма диамантов C_{14} – C_{16} на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366. Расшифровка пиков: 1 – Д; 2 – 4-МД; 5 – 4,9-ДМД; 3 – 1МДМ; 6 – 1,4+2,40ДМД; 7 – 4,8-ДМД; 4 – 3-МД; 8 – 3,4-ДМД.

в спектре триамантана должен быть молекулярный с m/z 240, а для моноалкилзамещенных триамантанов – с m/z 239. Одновременно, также как и в случае моноалкиладамантанов и моноалкилдиамантанов, в спектрах моноалкилзамещенных триамантанов присутствует перегруппировочный ион с m/z 240.

Что касается триамантанов, то на масс-хроматограммах с m/z 240 и 239 многих исследованных нами нефтей разного генотипа [21], кроме триамантанов в чистом виде, в значительном количестве всегда присутствуют посторонние пики. Среди них на масс-хроматограмме с m/z 240 нетрудно идентифицировать n - $C_{17}H_{36}$ (мол. масса которого – 240, совпадает с мол. массой триамантана), а на масс-хроматограмме с m/z 239 – гомологический ряд n -алканов выше C_{17} . Кроме того, на масс-хроматограмме исходной фракции наблюдается довольно большое количество других пиков; по аналогии с адамантанами и диамантанами, они, скорее всего, принадлежат прототриамантановым УВ (рис. 5). Поскольку в литературе отсутствуют данные по ин-

дексам удерживания триамантанов, все вышесказанное сильно затрудняет корректную идентификацию триамантанов в сырых нефтях и конденсатах.

В то же время на масс-хроматограммах с характеристическими ионами триамантанов (m/z 240 и 239) у всех нефтей разного генотипа, кроме прототриамантанов, присутствует гомологический ряд n -алканов, начиная с n - $C_{17}H_{38}$. Интересно отметить, что молекулярная масса триамантана 240 совпадает с молекулярной массой n - $C_{17}H_{38}$, а любой n -алкан с числом углерода в молекуле 19 и более имеет осколочный ион с m/z 239, являющийся характеристическим для моноалкилзамещенных триамантанов.

В этой связи для анализа триамантана и 9-метилтриамантана сначала деароматизированную фракцию нефти, выкипающую выше $300^{\circ}C$, необходимо подвергнуть термодиффузионному разделению с целью получения концентрата полициклических углеводородов (рис. 6), которые концентрируются в нижних секциях ТДФ-колонки.

Термодиффузионное разделение проводится на колонке Мельпольдера при следующих условиях: температура наружной стенки – $140^{\circ}C$; температура внутренней стенки – $20^{\circ}C$; температурный градиент $\Delta T = 120^{\circ}C$; время разделения – 80 ч.

Затем проводятся каталитические превращения нижних ТДФ-секций колонки с алюмосиликатным катализатором при $330^{\circ}C$ или с бромистым алюминием при комнатной температуре в течение 5 ч с последующим анализом методом ХМС, используя характеристические ионы с m/z 239, 240.

В случае наличия большого относительно содержания n -алканов в нефтях необходима предварительная карбамидная депарафинизация ПЦП-фракции, выкипающей выше $300^{\circ}C$. В качестве примера на рис. 6а и 7а соответственно представлены масс-хроматограммы с m/z 239 и 240 недепарафинизированной и депарафинизированной парафино-циклопарафиновых фракций нефти месторождения Курганное, скв. 366, 2052–2054 м, возраст K_1 , выкипающей выше $300^{\circ}C$.

Как видно из масс-хроматограмм термодиффузионных фракций, произошло разделение углеводородов. В частности, как и следовало ожидать, в нижних секциях колонки (рис. 6б и 7б), концентрируются полициклические углеводороды (36–42 мин на масс-хроматограммах), среди которых должны были находиться триамантан и 9-метилтриамантан. Кроме того, из рис. 7б видно, что в нижних секциях колонки отсутствуют n -алканы, которые, как и ожидалось, поднялись при термодиффузии наверх ТДФ-колонки.

Для подтверждения того, что группа пиков на масс-хроматограммах (рис. 6 и 7) является прототриамантами, проводится изомеризация нижних термодиффузионных фракций с бромистым алюминием при комнатной температуре и с алюмосиликатом при 330°C. На рис. 8 видно, что после изомеризации как с бромистым алюминием, так и с алюмосиликатом, исчезает «горб», содержащий многочисленные неразделенные полициклические углеводороды с теми же характеристическими ионами, что и триамтанты, и остаются пики триамтанта и 9-метилтриамтанта.

Необходимо отметить, что как для депарафинизованных, так и для недепарафинизованных фракций после термодиффузионного разделения были получены близкие результаты по относительному распределению триамтанта и метилтриамтан-

тана. Индексы удерживания триамтанов на силиконовой фазе НР-5 приведены в табл. 1.

Тетрамантаны

В отличие от адамантана, диамантана и триамтанта, незамещенный тетрамантан имеет 3 структурных изомера – *изо*- (I), *анти*- (II) и *скаю*-тетрамантаны (III):

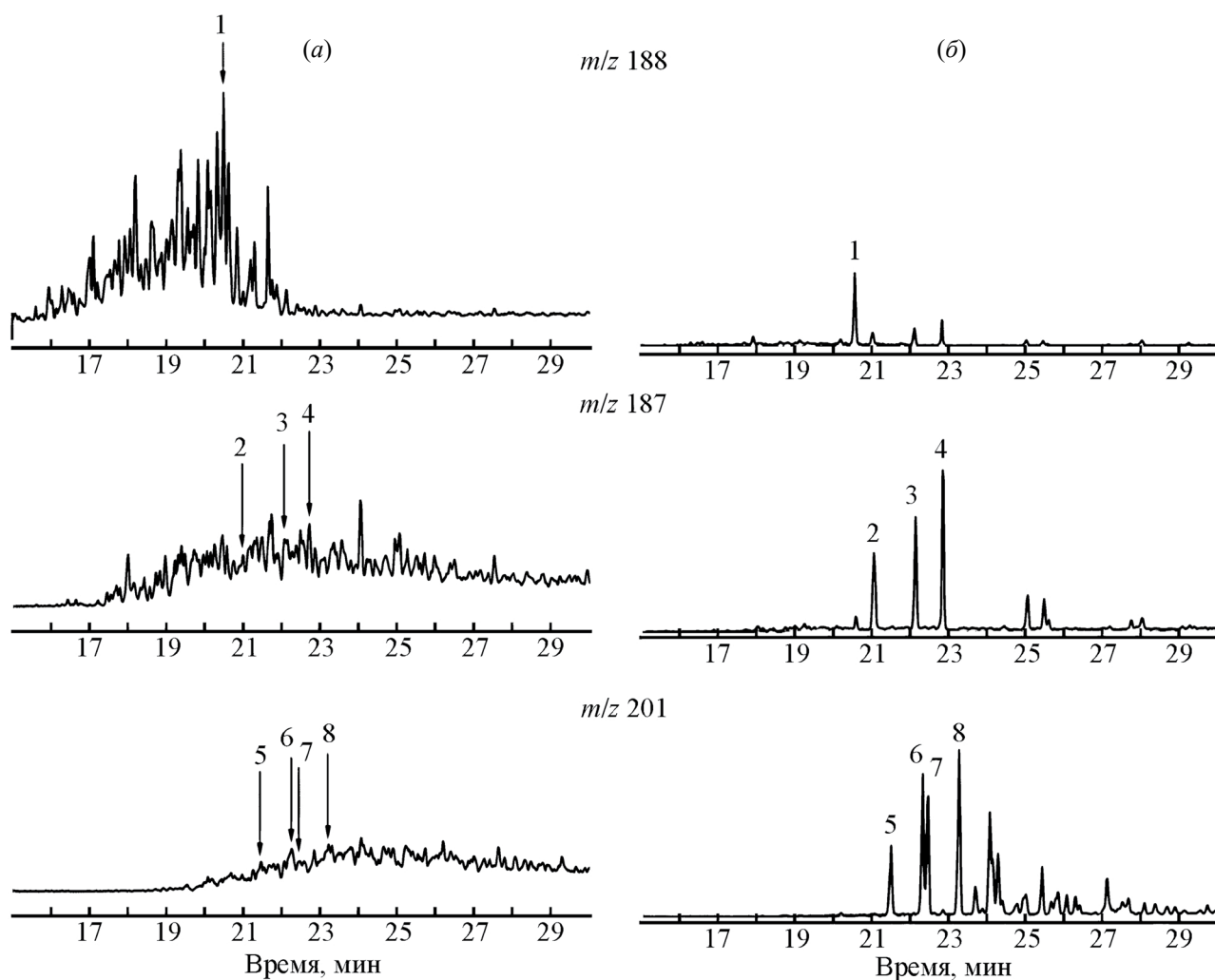
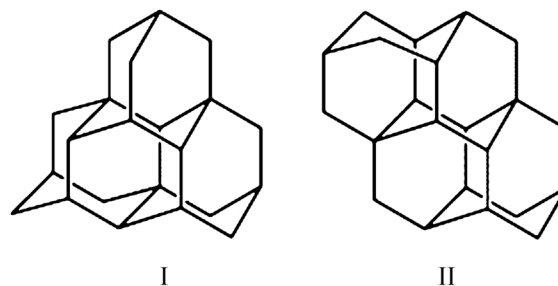
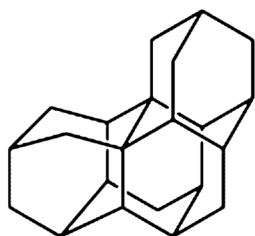


Рис. 4. Масс-хроматограммы диамтанов C_{14} – C_{16} исходной ПЦП фракции (а) и после изомеризации над бромистым алюминием (б) нефти Салымского месторождения, скв. 49, 2820–2830 м, баженовская свита, пласт Ю₀. Расшифровка пиков приведена на рис. 3.



III

Как показали наши исследования, в отличие от триамантанов, по масс-хроматограммам которых среди множества пиков с характеристическими ионами m/z 239 и 240 возможно определить триамантан и 9-метилтриамантан [21], по масс-хроматограммам с характеристическими ионами тетрамантанов m/z 291 и 292 идентифицировать тетрамантаны невозможно, поскольку на этих масс-хроматограммах наблюдается большой нефтеный «горб», содержащий огромное количество неразделенных полициклических углеводородов (рис. 9) [25].

Как было отмечено выше, в отличие от адамантана, диамантана и триамантана, незамещенный тетрамантан имеет 3 структурных изомера: *изо*-,

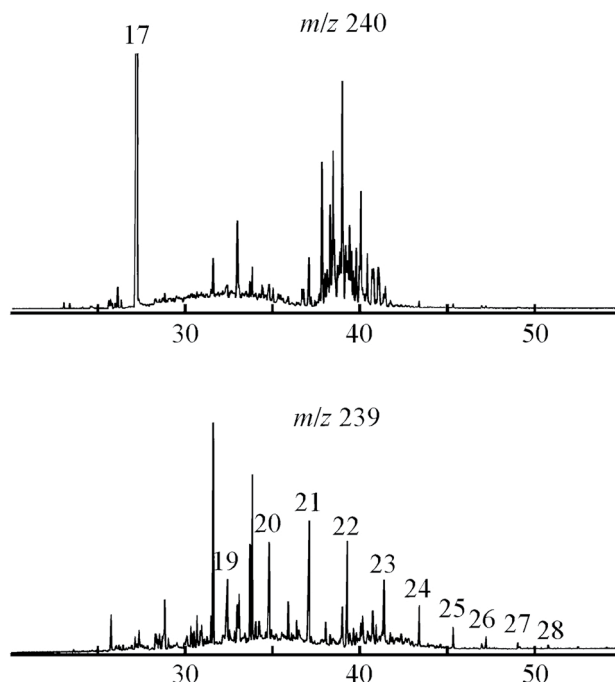


Рис. 5. Типичная масс-хроматограмма по ионам m/z 240 и 239 на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366, 2052–2054 м, возраст K_1 . Цифрами отмечено количество атомов углерода в *n*-алкане.

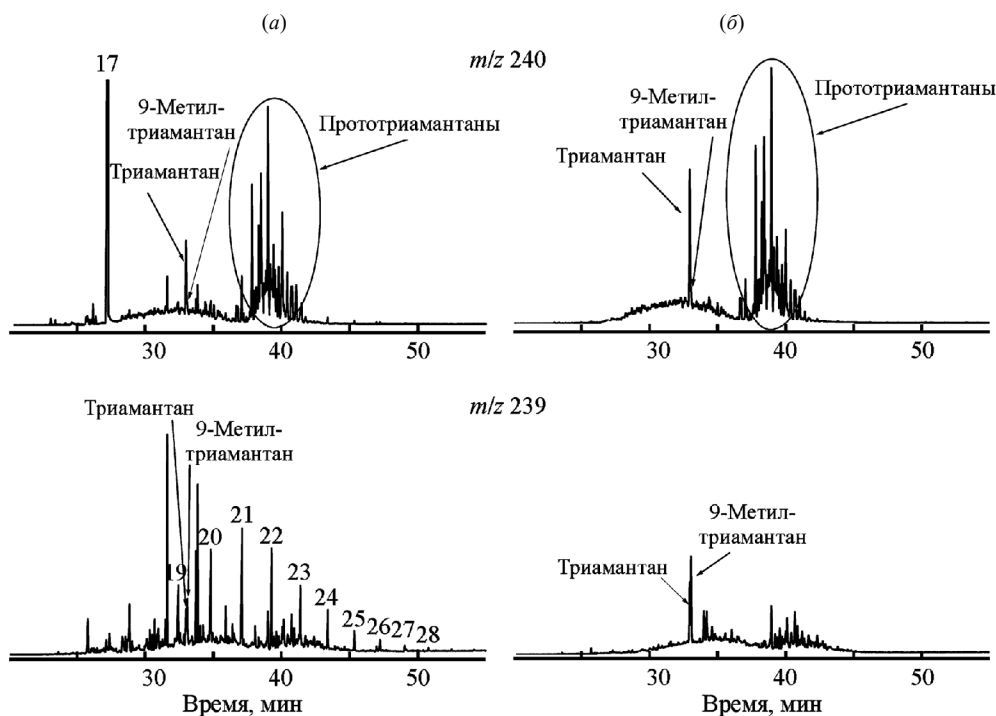


Рис. 6. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – исходной недепарафинизированной ПЦП-фракции, выкипающей выше 300°C, на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после термодиффузионного разделения (нижняя секция ТДФ-колонки). Цифры над пиками соответствуют числу атомов углерода в *n*-алкане.

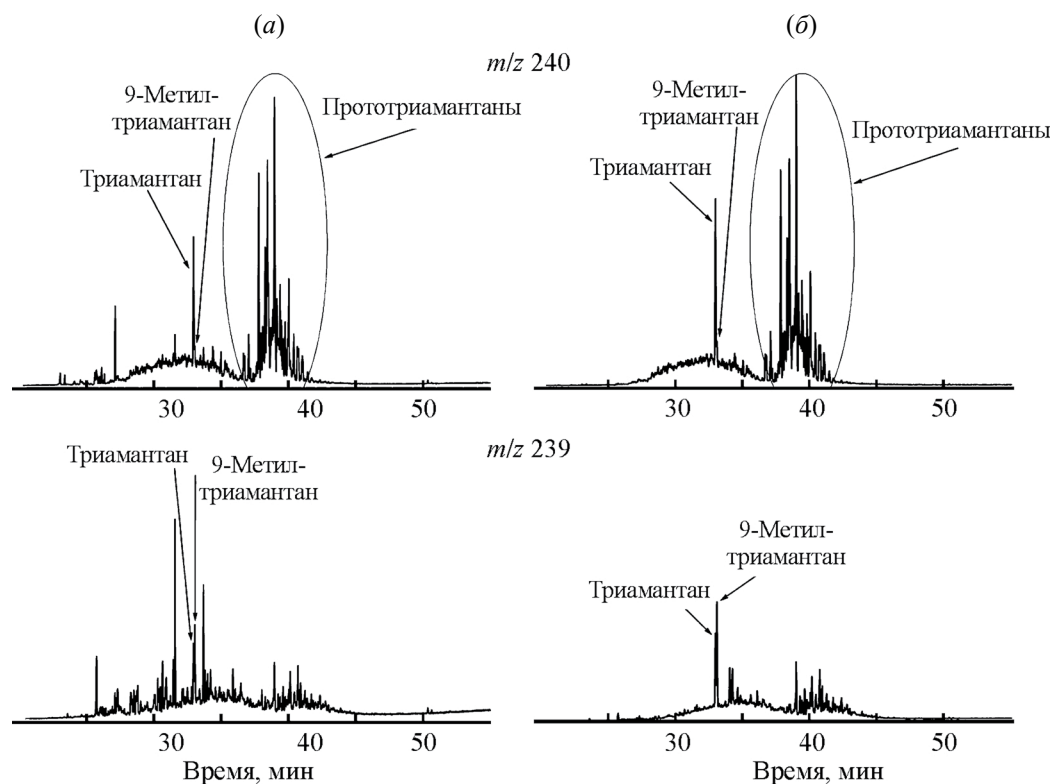


Рис. 7. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – исходной депарафинизированной ПЦП-фракции, выкипающей выше 300°C , на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после термодиффузионного разделения (нижние секции ТДФ-колонки).

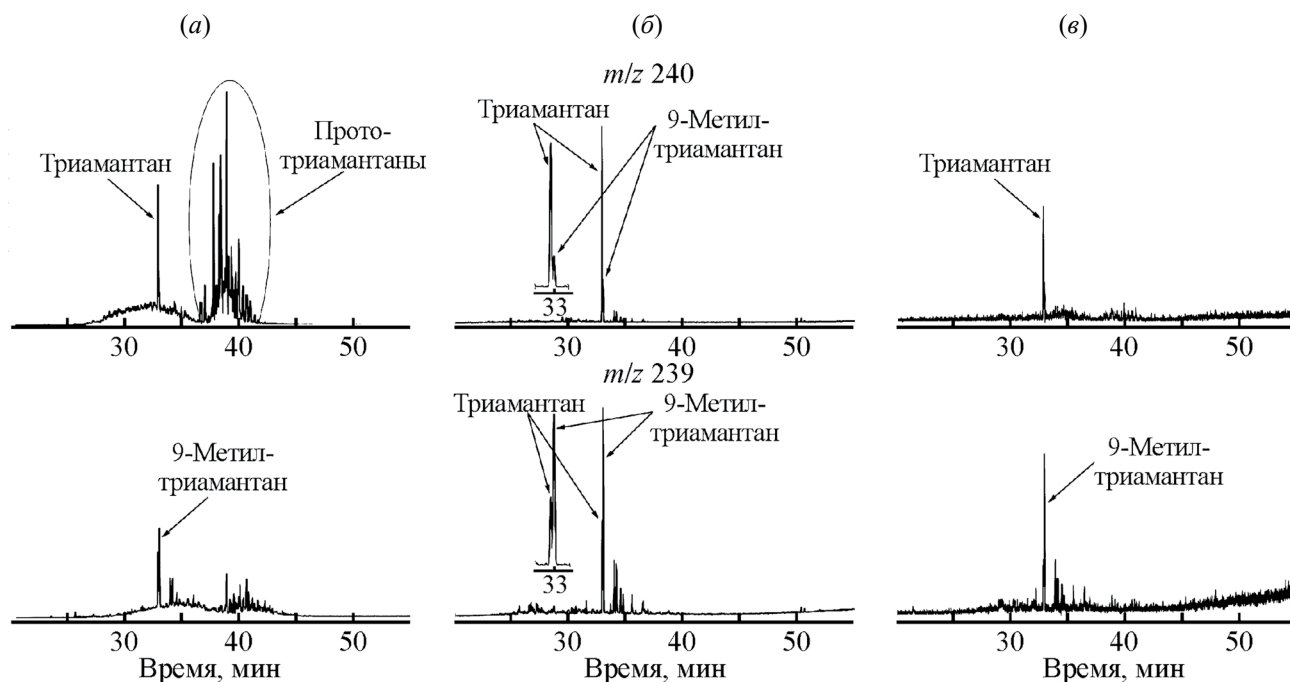


Рис. 8. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – термодиффузионной фракции, выкипающей выше 300°C (нижняя секция), нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после каталитических превращений с бромистым алюминием при комнатной температуре; (в) – с алюмосиликатом при 300°C .

анти- и *скью*-тетрамантаны. Это обстоятельство еще больше осложняет возможность идентификации тетрамантанов.

Поэтому с целью идентификации всех трех структурных изомеров тетрамантана в нефтях и определения их индексов удерживания мы, как и в случае триамтанов, провели изомеризацию полициклических углеводородов с алюмосиликатом.

На примере нефти месторождения Курганное, скв. 336, нетрудно заметить сходство масс-хроматограмм с m/z 291 и 292 исходной насыщенной фракции и фракции, отобранной с нижней секции термодиффузионной колонки (рис. 10а). Как показали наши исследования [25, 26], аналогично протоадамтанам, протодиамтанам и прототриамтанам, все пики на масс-хроматограммах с m/z 291 и 292, в том числе и углеводороды, находящиеся в «горбе», являются прототетрамантанами. Такой вывод подтверждается тем, что после изомеризации с алюмосиликатным катализатором при 370°C все эти углеводороды изомеризуются в тетрамантаны: на масс-хроматограммах с m/z 291 и 291 остаются только пики тетрамантанов, относящиеся к *изо*-, *анти*- и *скью*-тетрамантанам, и метилтетрамантана (рис. 10б).

На масс-хроматограммах видно, что, как и следовало ожидать, для всех структурных изомеров тетрамантанов молекулярный ион с m/z 292 является максимальным (более чем в два раза больше, чем ион с m/z 291), а для метилтетрамантана интенсивность характеристического иона с m/z 291 значительно больше, чем для иона с m/z 292. Следовательно, не вызывает никакого сомнения принадлежность пиков на масс-хроматограммах с m/z 291 и 292 к метилтетрамантану (положение метильного радикала пока не установлено) и трем изомерам тетрамантана.

Следует отметить, что порядок элюирования незамещенных тетрамантанов до наших исследований не был точно установлен. Лишь предполагалось, что сначала должен элюироваться *изо*-тетрамантан, а вторым – *анти*-, т.к. последний легче образуется при синтезе.

Известно, что, чем больше четвертичных атомов углерода в молекуле углеводорода при прочих равных условиях, тем ниже его температура кипения. Нетрудно заметить, что *изо*-тетрамантан имеет 3 четвертичных атома, тогда как в *анти*- и *скью*-тетрамантанах их по 2 (рис. 11), т.е. меньшую температуру кипения должен иметь *изо*-тетрамантан.

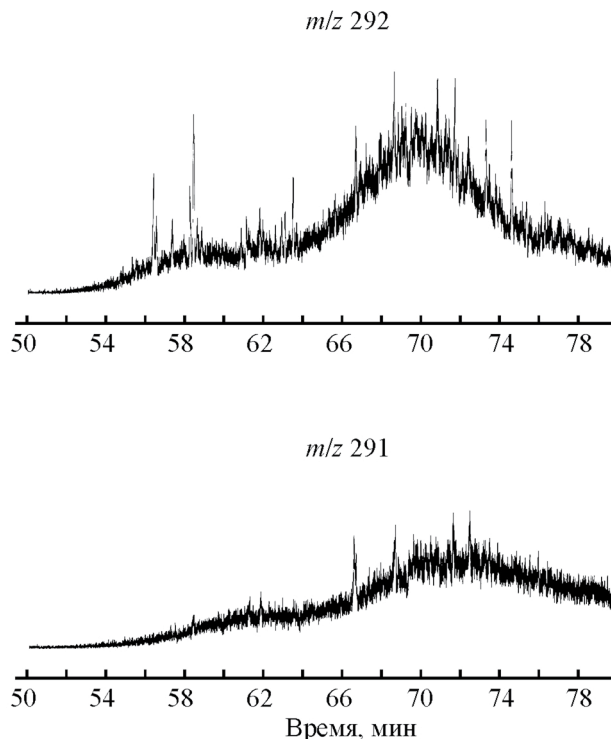


Рис. 9. Типичная масс-хроматограмма с m/z 292 и 291 на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336.

Кроме того, рассматривая молекулы тетрамантанов, нетрудно заметить, что *изо*- и *анти*-тетрамантаны не имеют скошенных бутановых взаимодействий, в отличие от *скью*-изомера, где их 4. Известно, что, по правилу Ауверса–Скита, чем больше скошенных взаимодействий, тем меньше термодинамическая устойчивость углеводорода (т.е. меньше его относительная концентрация в равновесии) и тем выше его температура кипения. Таким изомером среди тетрамантанов является *скью*-тетрамантан.

Таким образом, порядок выхода тетрамантанов будет следующий: *изо*-, *анти*- и *скью*-. В табл. 1 представлены индексы удерживания тетрамантанов на фенилметилполисилоксановой фазе НР-5.

Особенности порядка элюирования, температур кипения и относительной термодинамической устойчивости углеводородов алмазоподобного строения C_{10} – C_{23} . В табл. приведены температуры кипения и индексы удерживания на неподвижной фазе НР-5 адамантаноидов состава C_{10} – C_{23} .

Интересно отметить, что метилтетрамантан (C_{23}) элюирует раньше термодинамически наиболее устойчивого изомера тетрамантанов (C_{22}) –

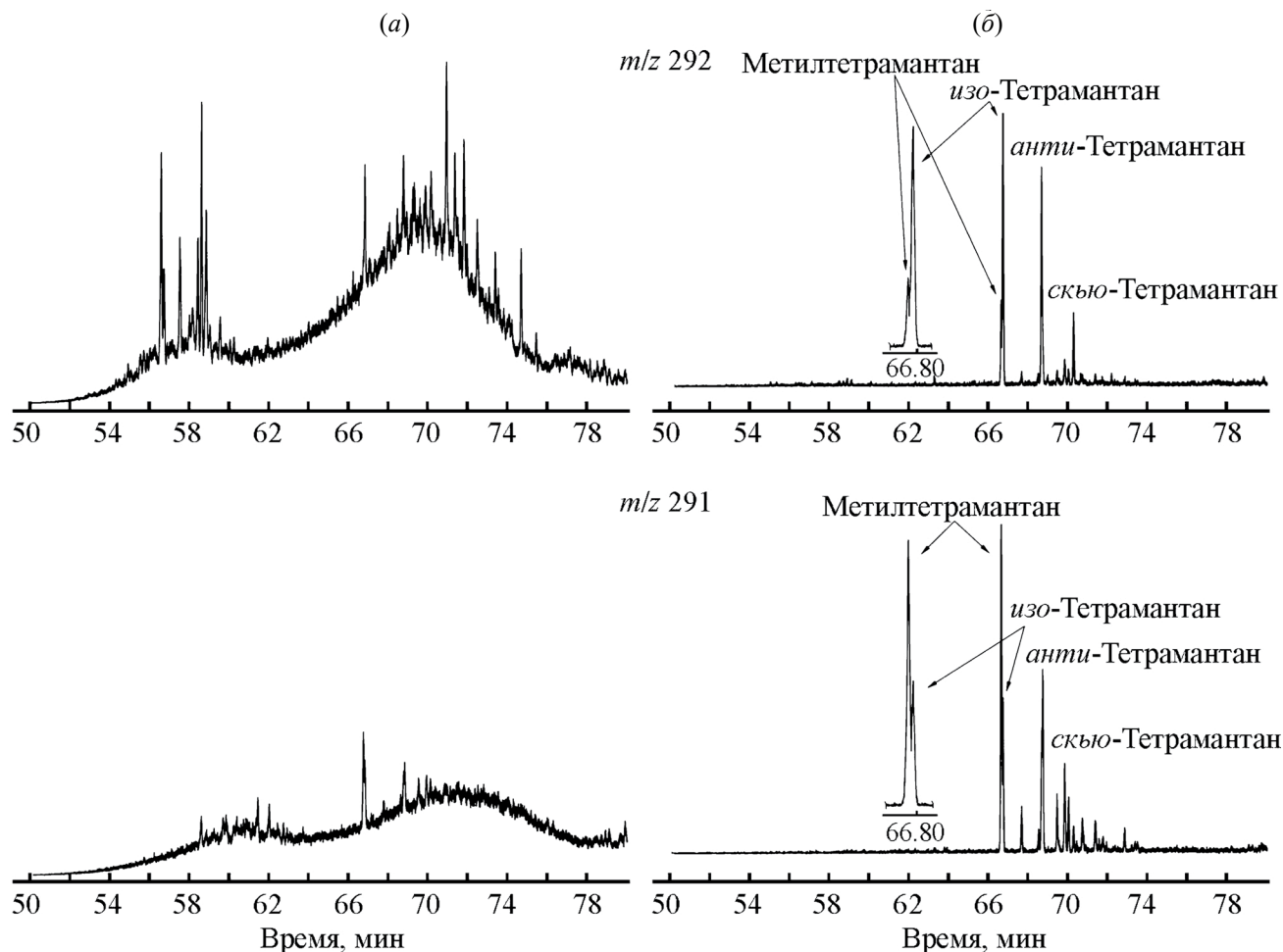


Рис. 10. Масс-хроматограммы с m/z 292 и 291: (а) – фракции нефти месторождения Курганное, скв. 336, выкипающей выше 300°C, после термодиффузионного разделения (нижние секции термодиффузионной колонки); (б) – то же после каталитических превращений с алюмосиликатом при 370°C.

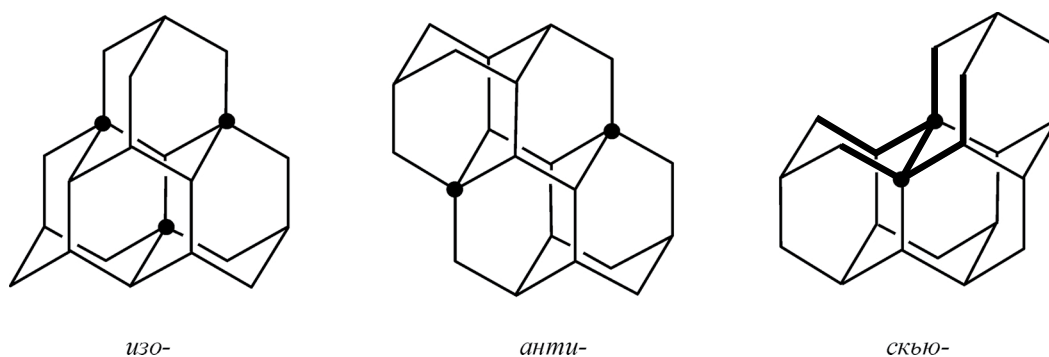


Рис. 11. Структуры тетрамантанов: точками указаны четвертичные углеродные атомы, жирным выделены углерод-углеродные связи, участвующие в скошенных бутановых взаимодействиях.

изо-тетрамантана. Объяснение этому, возможно, заключается в следующем. При сопоставлении индексов удерживания с термодинамически наиболее устойчивым изомером (метильный радикал нахо-

дится в голове моста), нетрудно заметить, что индексы удерживания в парах адамантан и 1-метил-адамантан (индекс удерживания 1072, 1093 – $\Delta 21$), диамантан и 4-метилдиамантан (индекс удержи-

вания 1503, 1516 – Δ13) и триамантан и 9-метилтриамантан (индекс удерживания 1910, 1915 – Δ5) видно, что последовательно уменьшается от 21 до 5 (табл. 1). Поэтому очевидно, что из-за особенностей структуры в паре термодинамически наиболее устойчивого изомера *изо*-тетрамантан (C_{22}), индекс удерживания 2293, и метилтетрамантан (C_{23}), индекс удерживания 2287, последний элюирует раньше незамещенного гомолога (разница в индексах удерживания составляет 6). Можно предположить, что метилтетрамантан, элюирующий перед термодинамически наиболее устойчивым изомером *изо*-тетрамантаном, также является термодинамически наиболее устойчивым изомером среди метилзамещенных тетрамантанов. Среди трех структурных изомеров тетрамантана, как и следовало ожидать, термодинамически наименее устойчивый *скью*-тетрамантан элюирует позже других изомеров – *изо*- и *анти*-тетрамантанов.

Необходимо отметить, что представленная методология применима не только для нефтей, но и для высокомолекулярных предшественников нефти: керогена, бактерии, асфальтенов, смол, поскольку в результате термоллиза высокомолекулярных предшественников нефти также образуются протоадамantanы, а при термокатализе – углеводороды ряда адамантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для получения чистых адамантанов (углеводородов алмазоподобного строения) из протоадамantanов (предшественников адамантанов) нефтей, для получения чистых адамантанов и диамантанов (без протоадамantanов и протодиамantanов) из нефти предварительно необходимо получить фракцию 190–320°C, методом адсорбционной хроматографии на силикагеле отделить ароматические углеводороды и затем изомеризовать парафино-циклопарафиновую фракцию в адамантан и диамантан при комнатной температуре с бромистым алюминием, а при повышенной температуре (330°C) – с алюмосиликатом.

- Для получения чистых триамантанов (без прототриамantanов) из нефти предварительно необходимо получить фракцию 310–360°C, путем комплексообразования на мочеvine, или методом термодиффузии отделить *n*-алканы и затем изомеризовать в триамантан при повышенной температуре (330°C) – с алюмосиликатом.

- Для получения чистых тетрамантанов (без прототетрамантанов) из нефти предварительно не-

обходимо получить фракцию выше 360°C, отделить ароматические углеводороды методом адсорбционной хроматографии на силикагеле и затем парафино-циклопарафиновую фракцию изомеризовать в тетрамантан при 370°C с алюмосиликатом.

Исходные фракции нефтей и продукты изомеризации протоадамantanов необходимо анализировать методом хромато-масс-спектрометрии, используя соответствующие характеристические ионы.

В результате термоллиза высокомолекулярных предшественников нефтей (керогена, бактерий, асфальтенов, смол) в большинстве случаев образуются протоадамantanы и протодиамantanы. Поэтому для получения чистых адамантанов и диамантанов необходимо провести изомеризацию продуктов термоллиза при комнатной температуре с бромистым алюминием, а при повышенной температуре (330°C) с алюмосиликатом [4, 5, 9].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., проф., академик РАЕН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5300-3059>

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., проф., академик РАЕН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5057-6532>

Гаджиев Гаджи Ахмедович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-4801>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамantanы генетически различных нефтей. Углеводороды ряда адамантана // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 5. С. 387–395.
2. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 243–255.
3. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Диамantanы состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе кристаллического фундамента // Геохимия. 2004. № 11. С. 1228–1232.
4. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии (теория и практика). М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
5. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамantanов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 15–25.
6. Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Генерация моноалкиладмантанов C_{11} – C_{17} в результате катализа некоторых кислородо-

- содержащих предшественников нефтяных углеводородов // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 337–341.
7. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов из высококипящих насыщенных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 163–177.
 8. Dahl J.E.P., Wei Zh., Lipton P.A., Denisevich P., Gat R., Liu Sh., Schreiner P.R., Carlson R.M.K. Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum // *Angewandte Chemie*. 2010. V. 122. № 51. P. 10077–10081.
 9. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: Издательский дом Недра, 2017.
 10. Wei Z., Moldowan J.M., Dahl J. Formation of diamondoids from hydrous pyrolysis and their potential in modeling oil and gas generation. Stanford Molecular Organic Geochemistry Industrial Affiliates Internal Report, 2005.
 11. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Макарова М.Ю., Большакова М.А., Гордадзе Г.Н. Образование углеводородов ряда адамантана из современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 61–67.
 12. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных *n*-алканов // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 412–417.
 13. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Бузов Е.А., Гордадзе Г.Н. К вопросу идентификации адамантанов C₁₁–C₁₃ в нефтях // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 606–610.
 14. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. Наноалмазы нефти: новое в области нафтенных алмазоподобного строения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97–106.
 15. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives // *Chem. Reviews*. 2013. V. 113. № 5. P. 3516–3604.
 16. Fokin A.A., Merz A., Fokina N.A., Schwertfeger H., Shenggao L., Liu S.L., Dahl J.E.P., Carlson R.K.M., Schreiner P.R. Synthetic routes to aminotriamantanes, topological analogues of the neuroprotector Memantine® // *Synthesis*. 2009. V. 2009. № 06. P. 909–912.
 17. Schwertfeger H., Fokin A.A., Schreiner P.R. Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. № 6. P. 1022–1036.
 18. Sinkel C., Agarwal S., Fokina, N.A., Schreiner P.R. Synthesis, characterization, and property evaluations of copolymers of diamantyl methacrylate with methyl methacrylate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. V. 114. № 4. P. 2109–2115.
 19. Пулявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головкин Л.В. Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 103–106.
 20. Lin R., Wilk Z.A. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir // *Fuel*. 1995. V. 74. № 10. P. 1512–1521.
 21. Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация триамантанов в нефтях // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 83–85.
 22. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
 23. Wingert W.S. GC–MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum // *Fuel*. 1992. V. 71. № 1. P. 37–43.
 24. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
 25. Воробьева Н.С., Петров А.А. Высокомолекулярные адамантаноиды нефтей // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 5. С. 343–347.
 26. Гируц М.В., Дербетова Н.Б., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация тетрамантанов в нефтях // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 323–326.