

УДК 541.64:547.759.32

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов, А.А. Романова

Томский политехнический университет

E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Изучены закономерности катионной полимеризации дициклопентадиена под действием $TiCl_4$ в растворе толуола. Показано, что на протекание реакции большое влияние оказывает конкуренция между растворителем и мономером в сольватации молекулы $TiCl_4$. Наиболее вероятным механизмом полимеризации в изучаемой системе является рост цепи на контактных или сольватно разделенных ионных парах. Рассчитаны эффективные значения константы скорости сольватации катализатора и роста цепи. Установлено, что тепловыделение в процессе полимеризации дициклопентадиена определяется тепловым эффектом полимеризации и теплом сольватации $TiCl_4$. Найдено, что образующиеся микроструктуры в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. При использовании каталитической системы $TiCl_4$ – диэтилалюминийхлорид увеличивается доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса.

Ключевые слова:

Катионная полимеризация, дициклопентадиен, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, сольватация, дезактивация, полиприсоединение, метатезис, микроструктуры элементарного звена.

Решение проблемы переработки отходов промышленных предприятий – важная задача для инженеров-химиков. Использование побочных продуктов снижает нагрузку на окружающую среду и может повысить экономическую эффективность производства. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в отходах их перерабатывают в ароматические и алифатические нефтеполимерные смолы.

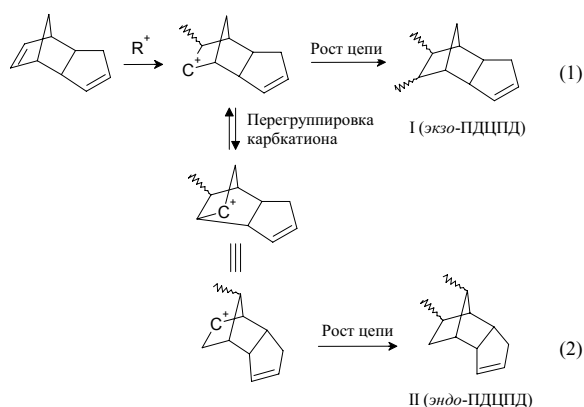
Доступным и дешёвым источником сырья для производства нефтеполимерных смол, являются жидкие продукты пиролиза углеводородов, получаемые при производстве этилена [1].

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырьё, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

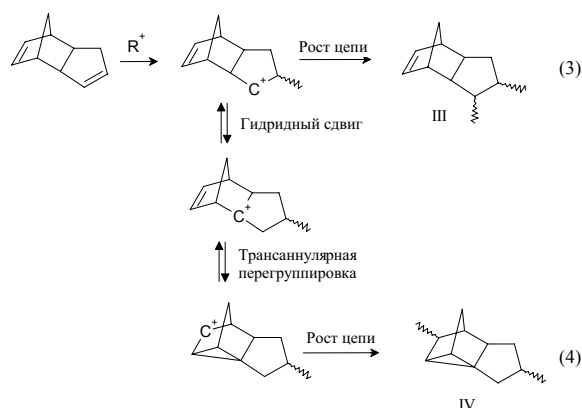
Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена (ДЦПД), процентное содержание которого в жидких продуктах пиролиза составляет до 50 %. В качестве катализатора использовали тетрахлорид титана.

Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две непредельные связи – норборненовую (НБ) и циклопентеновую (ЦП), то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [3, 4]. Причем преимущественное протекание реакции образования полидициклопентадиена (ПДЦПД) по одному или другому механизму определяется применяемой каталитической системой [5–7].

Как правило, катионная полимеризация ДЦПД по одной из двойных связей протекает в присутствии кислот Льюиса, таких как $AlCl_3$, $SnCl_4$ или $TiCl_4$ [4], причем реакция роста цепи полимера по НБ двойной связи протекает согласно следующей схеме:



Сообщается [4], что в полученных полимерах преобладает структура I или II. Однако при участии в реакции ЦП двойной связи, наряду с образованием обычных структур III, одним из вариантов может быть образование звеньев IV в результате трансаннулярной перегруппировки растущего карбокатиона:



На количество образующихся звеньев I-IV существенное влияние оказывает используемый для проведения полимеризации растворитель. Так в толуоле и циклогексане могут образовываться все четыре микроструктуры ПДЦПД, причем частота их появления соответствует ряду $II < I$ и $III < IV$, а в хлористом метиле — только структуры I и IV [4].

Для изучения кинетики реакции полимеризации ДЦПД применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [8]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях $TiCl_4$ и ДЦПД равных $(1,80...10,04) \cdot 10^{-3}$ и $0,293...1,17$ моль/л соответственно.

ДЦПД фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой под давлением ~6,6 кПа.

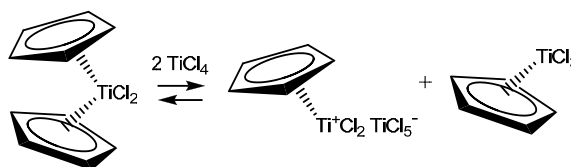
Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [9].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью $1,727$ г/см³ использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов полимеров проводили на приборе QUANT'X. Спектры ЯМР ¹H снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700.

Процесс полимеризации начинается с образования комплексного соединения $TiCl_4$ с 1–8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку катализатора. Образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на термометрической кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. $TiCl_4$ имеет электронодефицитный центральный атом, который при взаимодей-

ствии с π -электронами непредельных или ароматических соединений приводит к возникновению слабого π -комплекса. Для образования активной частицы, способной инициировать полимеризацию ДЦПД, обычно необходимо наличие другой способной к ионизации молекулы. Для того, чтобы сам π -комплекс мог вызвать инициирование, нужно, чтобы он перегруппировался в изомерный карбокатион. Этому способствует цикlopentadiен, который частично вытесняет толуол из сольватной оболочки $TiCl_4$ вплоть до образования титаноценовых соединений различной структуры [10, 11], инициирующих полимеризацию ДЦПД:



Интенсивное выделение тепла при сольватации $TiCl_4$ затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации ДЦПД, однако исследования, проведенные при низких концентрациях $TiCl_4$, показали, что в системе происходит «медленное» инициирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [12].

Переход от шкалы «Температура – Время» к шкале «Конверсия – Время» осуществляли по формуле вида [8]:

$$x = \frac{t - t_0}{t_{\max} - t_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где x — степень превращения мономера в полимер; C_0 , C — начальная и текущая концентрации мономера, моль/л; t_0 , $t_{\max}$, t — начальная, максимальная и текущая температуры в реакционном сосуде, °C.

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое инициирование). В пользу прямого присоединения $TiCl_4$ к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимера. На рис. 1 приведена рентгенограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор $TiCl_4$ — окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации $TiCl_4$ с образованием алкоксидов титана, неактивных в катонной полимеризации.

Известно, что на процесс сольватации и дезактивации $TiCl_4$ влияют диэлектрические свойства растворителя, поэтому для оценки такого влияния реакцию проводили в двух разных растворителях — толуоле и хлороформе.

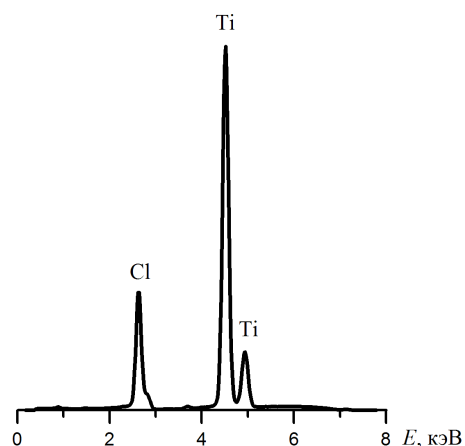


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца ПДЦПД, полученного под действием TiCl_4 в растворе толуола

Для определения скорости сольватации и дезактивации TiCl_4 провели серию холостых опытов, в которых в чистый сухой растворитель добавляли расчетное количество TiCl_4 и фиксировали термометрические кривые. Полученные зависимости наблюдаемой константы скорости сольватации k_c от начальной концентрации TiCl_4 (коэффициент корреляции 0,99) представлены на рис. 2, из которых рассчитали константу скорости сольватации TiCl_4 толуолом и хлороформом, а также скорости дезактивации TiCl_4 окисью пропилена в этих растворителях (табл. 1).

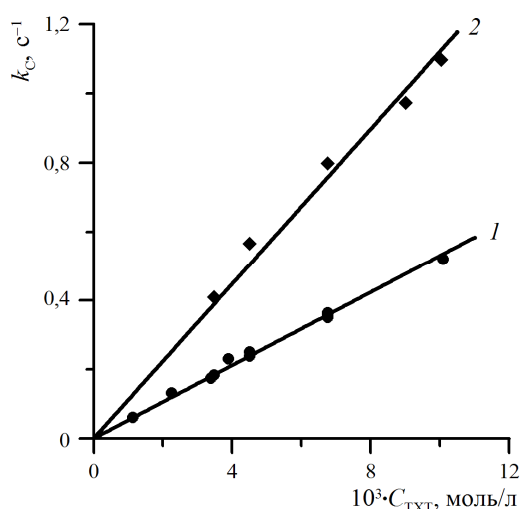


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости сольватации TiCl_4 от его начальной концентрации в различных растворителях: 1) толуол; 2) хлороформ

Полученные значения свидетельствуют о большей активности хлороформа в сольватации и дезактивации TiCl_4 окисью пропилена. Вероятно, большая диэлектрическая проницаемость хлороформа способствует комплексообразованию и позволяет сольватно разделить ионную пару, являющуюся активной частицей в полимеризации ДЦПД.

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора $[P^*] \approx [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_n / [I]_0,$$

где k_n — наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ — начальная концентрация TiCl_4 , моль/л.

Таблица 1. Сравнение скорости сольватации и дезактивации TiCl_4 окисью пропилена в различных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	k_c , с^{-1}	k_d , с^{-1}
Толуол	2,378	53 ± 1	$18,0 \pm 0,3$
Хлороформ	4,724	112 ± 4	33 ± 2

В табл. 2 приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации ДЦПД под действием TiCl_4 в растворе толуола.

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [13]. Однако из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц, т. к. значения k_p в таблице практически не изменяются. Мы считаем, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

Таблица 2. Полимеризация ДЦПД под действием тетрахлорида титана

Начальные концентрации, моль/л		$10^3 \cdot k_n$, с^{-1}	k_p , л/(моль·с)
$10^3 \cdot \text{TiCl}_4$	ДЦПД		
6,760	0,947	24,120	3,568
3,515	0,947	17,567	4,997
7,211	0,586	32,167	4,461
5,408	0,586	20,625	3,814
1,803	0,586	5,360	2,973
3,479	0,586	12,382	3,559
4,507	0,586	17,815	3,953
4,507	0,879	18,972	4,209
6,761	0,879	25,745	3,808
3,479	0,878	12,667	3,641
4,507	0,878	19,472	4,321
10,042	0,879	38,895	3,873
9,014	0,293	39,908	4,427
9,014	1,172	35,812	3,973

Значение константы роста цепи на ионных парах $k_p = 4,0 \pm 0,2$ л/(моль·с), коэффициент корреляции для зависимости k_n от концентрации TiCl_4 равен 0,98.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [8, 14].

Значения тепловых эффектов сольватации TiCl_4 толуолом и хлороформом были найдены ранее и составляют 271,72 и 355,04 кДж/моль соответственно [15]. Значение теплового эффекта дезактивации TiCl_4 окисью пропилена составляет 65,6 кДж/моль [8].

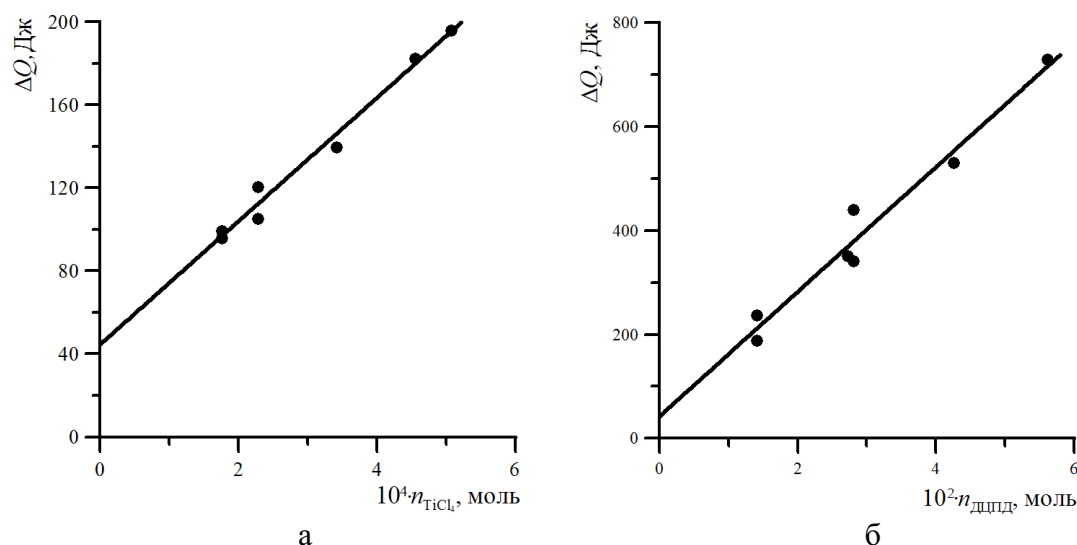


Рис. 3. Зависимость тепловыделения при полимеризации ДЦПД от количества: а) TiCl_4 ; б) мономера

При постоянной начальной концентрации мономера из уравнения теплового баланса адиабатического реактора можно найти $\Delta Q = \Delta H_{\text{с}} n_{\text{TiCl}_4} + Q_{\text{ДЦПД}}$, где $Q_{\text{ДЦПД}} = \Delta H_{\text{п}} n_{\text{ДЦПД}}$, Дж. Аналогично при постоянной начальной концентрации инициатора имеем $\Delta Q = \Delta H_{\text{п}} n_{\text{ДЦПД}} + Q_{\text{TiCl}_4}$, где $Q_{\text{TiCl}_4} = \Delta H_{\text{п}} n_{\text{TiCl}_4}$, Дж.

Экспериментальные зависимости приведены на рис. 3.

Таким образом, изучая зависимость суммарного теплового эффекта от концентраций инициатора и мономера, можно рассчитать тепловые эффекты сольватации катализатора и реакции полимеризации (табл. 3). Найденное значение теплового эффекта сольватации $\Delta H_{\text{с}}$ составляет 294,0 кДж/моль, что несколько превышает значение $\Delta H_{\text{с}}$ в чистом растворителе, возможно из-за протекающих реакций пересольватации активного комплекса мономером. Тепловой эффект реакции полимеризации ДЦПД под действием TiCl_4 $\Delta H_{\text{п}}$ составляет 12,9 кДж/моль.

Таблица 3. Тепловые эффекты полимеризации и сольватации, кДж/моль

Зависимость	$\Delta H_{\text{п}}$	$\Delta H_{\text{с}}$
$\Delta Q - n_{\text{TiCl}_4}$	14,0	291,1
$\Delta Q - n_{\text{ДЦПД}}$	11,8	297,0
Среднее значение	12,9	294,0

Для определения степени участия в образовании полимера НБ и ЦП двойных связей ДЦПД полученные образцы полимеров были исследованы методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

На рис. 4 приведен типичный ИК-спектр ПДЦПД (опыт 1 в табл. 4). Пики поглощения при 705 и 750 см^{-1} указывают на присутствие в полимере как экзо-, так и эндо-звеньев (I и II), образующихся при взаимодействии с активной частицей НБ двойной связи ДЦПД по реакциям прямого присоединения (1) и путем перегруппировки карб-

катиона (2). Наличие пика поглощения при 810 см^{-1} наряду с поглощением при 750 см^{-1} указывает на присутствие звеньев IV, полученных трансаннулярной перегруппировкой карбокатиона при взаимодействии ЦП двойной связи с активной частицей по реакции (4). Наконец, пики поглощения при 1610 см^{-1} (ЦП двойные связи) и 1580 см^{-1} (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III.

Таблица 4. Полимеризация ДЦПД в толуоле и микроструктура полученного ПДЦПД

№ опыта	Начальные концентрации, моль/л		Микроструктура ПДЦПД, %				
	$10^3 \cdot \text{TiCl}_4$	ДЦПД	I	II	III	IV	V
1	10	0,879	74,4	12,8	8,5	4,3	—
2	9	0,879	54,1	17,0	25,5	3,4	—
3	7	0,879	58,5	18,0	20,8	2,7	—
4	5	0,879	62,8	15,5	19,6	2,1	—
5*	18	1,318	72,6	6,9	6,9	7,0	6,6
6**	18	1,318	36,9	10,6	9,2	27,3	16,0
7*	18	1,465	81,7	5,8	4,9	1,1	6,5
8***	18	1,465	68,3	6,8	2,5	13,8	8,6

Образцы, полученные в присутствии каталитической системы TiCl_4 : AlEt_2Cl в соотношении 1 : 1*), 1,24 : 1(**) и 0,83 : 1(***)

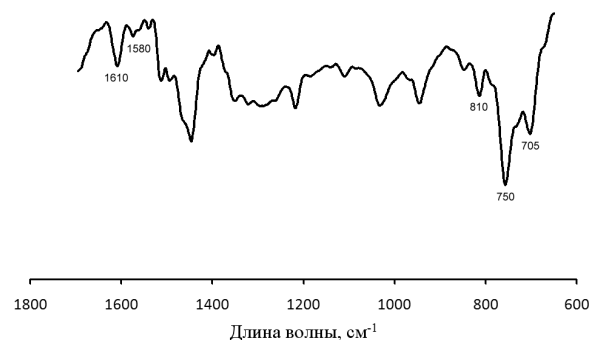


Рис. 4. ИК-спектр ПДЦПД, полученного в толуоле под действием TiCl_4

Соотношение пиков поглощения при 750 и 700 см^{-1} указывает на преимущественное содержание в структуре полимера экзо-звеньев (I). Интенсивность остальных пиков, отвечающих содержанию микроструктур II, III и IV, не велика. Полученные данные частично совпадают с результатами, полученными в работе [4] для полимеризации ДЦПД в растворе толуола и *n*-гексана в присутствии AlCl_3 или BF_3OEt_2 .

На рис. 5 представлен ИК-спектр ПДЦПД (опыт 7 в табл. 4). В отличие от предыдущего спектра можно выделить колебания ациклических двойных связей при 1654 см^{-1} , появляющихся в структуре ПДЦПД при раскрытии одного из колец по реакции метатезиса:

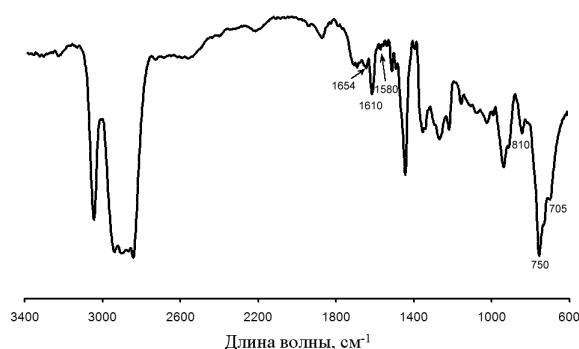
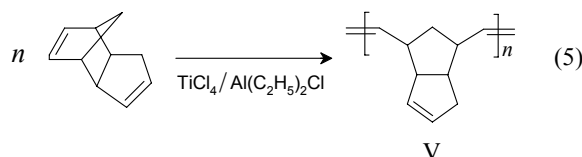


Рис. 5. ИК-спектр ПДЦПД, полученного в толуоле под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

На рис. 6 приведены ^1H ЯМР-спектры ПДЦПД.

Сигналы ненасыщенных связей наблюдаются в области 5...6 м.д. Сигнал при 5,15 м.д. относится к ациклическим двойным связям (*r*, рис. 6, б), сигналы при 5,50 и 5,65 м.д. относятся к протонам ЦП двойной связи (*b* и *c*), а сигнал при 5,95 м.д. относится к протонам НБ двойных связей (*a*). Также в ^1H ЯМР-спектре ПДЦПД имеется область поглощения насыщенных протонов (*s*, рис. 6). Относительное содержание микроструктур I–V и в полимере рассчитывали по интегральным интенсивностям пиков *a*, *b*, *c*, *r* и области *s*, как указано в [4].

Результаты расчетов для различных образцов ПДЦПД приведены в табл. 4. Преобладающим типом структур при полимеризации ДЦПД под действием TiCl_4 , как и ожидалось, являются звенья I. Также значительно присутствие звеньев II и III, а звенья IV присутствуют лишь в небольшом количестве, что характерно для протекания катионной полимеризации ДЦПД в растворе толуола. Совсем иное распределение звеньев в полимере, получен-

ном под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. В этом случае довольно велика доля звеньев V, полученных по реакции раскрытия цикла (5), а доля звеньев II и III уменьшается.

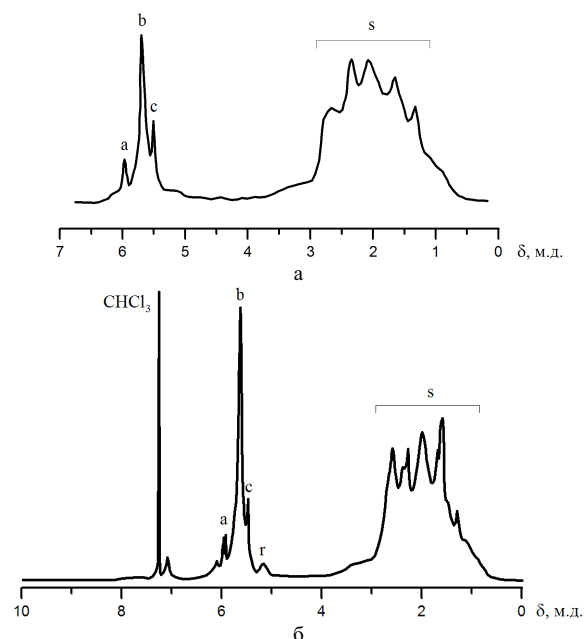


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектр ПДЦПД, полученного под действием: а) TiCl_4 (опыт 1 в табл. 4); б) каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в соотношении 1 : 1 (опыт 6 в табл. 4)

Выводы

Изучены закономерности катионной полимеризации дициклопентадиена под действием TiCl_4 в растворе толуола. Показано, что наибольшее влияние на скорость полимеризации оказывает равновесная стадия формирования активных центров, образующихся за счет прямого присоединения TiCl_4 по винильной связи мономера. Наиболее вероятным механизмом полимеризации в изучаемой системе является рост цепи на контактных или сольватно разделенных ионных парах.

Тепловыделение при полимеризации определяется вкладом не менее двух составляющих: теплового эффекта полимеризации и тепла сольватации TiCl_4 . Наблюдается четко выраженная и прогнозируемая тенденция увеличения суммарного тепловыделения с ростом концентрации реагентов.

Установлено, что при полимеризации дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана в растворе толуола образующиеся микроструктуры в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. При использовании каталитической системы тетрахлорид титана – диэтилалюминийхлорид увеличивается доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Risse W., Grubbs R.H. Polynorbornene and poly(*exo*-dicyclopentadiene) with aldehyde end groups // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 73–78.
4. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of *endo*-Dicyclopentadiene // *J. Polym. Sci.* – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
5. Qian Y., Dono K., Huang J., Ma H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 81. – № 3 – P. 662–666.
6. Pascreau A., Fontanille M. Linear polymerization of *endo*-dicyclopentadiene initiated by metathesis catalysts // *Makromol. Chem.* – 1987. – V. 188. – № 11. – P. 2585–2595.
7. Dono K., Huang J., Ma H., Qian Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Nitrogen-Containing Ligands // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 77. – № 14 – P. 3247–3251.
8. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетраоксида титана // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
10. Cano J., Gomez-Sal P., Heinz G., Martinez G., Royo P. Allylsilyl-cyclopentadienyl Group 4 metal complexes: synthesis, structure and reactivity // *Inorganica Chimica Acta.* – 2003. – V. 345. – P. 15–26.
11. Pinkas J., Lycka A., Sindelar P., Gyepes R., Varga V., Kubista J., Horacek M., Mach K. Effects of substituents in cyclopentadienyltitanium trichlorides on electronic absorption and ^{47,49}Ti NMR spectra and styrene polymerization activated by methylalumoxane // *J. Mol. Catalysis. A: Chemical.* – 2006. – V. 257. – P. 14–25.
12. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
13. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* – 1977. – № 56. – P. 47–56.
14. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетраоксида титана // *Известия Томского политехнического университета.* – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Евдокимов А.В., Шипилова Н.С. Тепловые эффекты сольватации в процессе получения нефтеполимерных смол // *Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте–2008: Матер. Междунар. научно-практ. конф. – г. Одесса, 20–30 июня 2008.* – Одесса: Черноморье, 2008. – С. 44–45.

Поступила 25.02.2009 г.

УДК 543.646:550.443:551.312.4

ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЛИПИДАХ ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Д.А. Бушнев*, Н.С. Бурдельная*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Email: azot@ipc.tsc.ru

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Изучены распределение и состав азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов в липидах современных осадков континентального типа. Показано, что они представлены сложной смесью насыщенных соединений, в составе которых преобладают эфиры, кислоты и спирты. Среди азотистых соединений установлены амины, амиды жирных кислот, тетрапиррольные пигменты. Сера в липидах современного осадка находится в макромолекулярных образованиях, основными структурными составляющими которых являются нормальные и изопреноидные углеводороды, высокомолекулярные ааа??-стераны и bb??-гопаны.

Ключевые слова:

Липиды современного осадка, гетероорганические соединения, состав, структура.

Введение

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных исследованию гетероорганических соединений нефтей [1], вопрос об их генезисе до настоящего времени однозначно не решен. Для ответа на него необходимо накопление фактического материала об источниках, составе и направлениях трансформации гетероатомных соединений органического вещества (ОВ) на разных стадиях нефтеобразования. Начальным этапом такого комплекса ис-

следований является изучение химической природы гетероатомных соединений рассеянного ОВ современных осадков. Среди огромного числа органических компонентов осадочных отложений главная роль в процессе нефтеобразования принадлежит липидам. Они участвуют в формировании керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [2].

В литературе достаточно широко обсуждаются результаты исследований углеводородов липидно-