

---

**СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО**

---

УДК 665.613: 543.631:(543.51+543.54)

DOI: 10.15372/KhUR20180116

**Новый подход к определению структуры фрагментов, связанных через эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов**

О. С. БАКАНОВА, В. Р. АНТИПЕНКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск, Россия**E-mail: avr@ipc.tsc.ru*

(Поступила 12.05.17)

**Аннотация**

Разработан новый подход к определению состава и структуры молекулярных фрагментов, связанных через С–О связь в простых и сложных эфирах в маслах нефтей и природных битумов. Он базируется на использовании известной химической реакции селективного разрыва эфирных мостиков в компонентах нефтяных масел с помощью  $\text{VBr}_3$ . В отличие от известного подхода, включающего стадию восстановления продуктов химической модификации масел алюмогидридом лития, предложено анализировать состав полученных органических бромидов методом ГХ–МС. На примере масел природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан) в продуктах химической модификации идентифицированы монобромиды и дибромиды алкилтриметилбензолов состава  $\text{C}_{13}$ – $\text{C}_{22}$ . В отличие от производных состава  $\text{C}_{18}$ – $\text{C}_{22}$ , гомологи  $\text{C}_{13}$ – $\text{C}_{17}$  не зафиксированы в исходных маслах, следовательно, они полностью связаны с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований одним или двумя эфирными мостиками. Согласно результатам ГХ–МС, масс-спектры некоторых пиков на масс-хроматограммах, построенных по характеристическим ионам бромпроизводных, указывают на наличие монобромидов *n*-алканов, а также моно- и дибромидов нафталина, фенантрена, дибензотиофена и их гомологов. Следовательно, некоторая часть перечисленных типов соединений связана в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел одним или двумя эфирными мостиками.

**Ключевые слова:** природный битум, масла, состав, анализ, новый подход**ВВЕДЕНИЕ**

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых биodeградированы, необходима для выявления путей их генезиса, решения проблем их добычи, транспортировки, переработ-

ки и рационального использования [1]. В ряде зарубежных [2–4] и отечественных [5–8] публикаций с использованием селективных химических реакций установлено, что некоторые структурные фрагменты в молекулах асфальтенов и смол связаны между собой сульфидными и эфирными мостиками. Сочетание селективных химических реакций для разрыва

сульфидных и эфирных мостиков с анализом полученных продуктов газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) позволило впервые установить [9], что алканы, алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны, фенантрены, бензо- и дибензотиофены присутствуют в маслах нефтей и природных битумов не только в молекулярной форме, но и в виде химически связанных структурных фрагментов в составе сложных высокомолекулярных образований. Наличие в маслах нефтей и природных битумов “связанных” форм некоторых типов соединений следует из результатов термической деструкции масел в условиях двухступенчатого флэш-пиролиза (300, 600 °С, 15 с) в сочетании с анализом полученных продуктов ГХ-МС в режиме on-line [10]. Следует, однако, отметить, что разрыв эфирных мостиков в присутствии  $VBr_3$  сопровождается об-

разованием бромидов органических соединений, которые перед ГХ-МС анализом восстанавливаются алюмогидридом лития. При этом атом брома в молекуле замещается на атом водорода [2–4, 9]. При низком относительном содержании в маслах “связанных” структурных фрагментов изменения в составе анализируемых типов соединений при сравнительном ГХ-МС анализе исходных масел и продуктов их химической модификации могут оказаться незамеченными. Кроме того, при использовании описанной методики информация о числе эфирных мостиков, связывающих упомянутые структурные фрагменты, теряется на стадии восстановления бромидов.

В настоящей работе предложен лишенный упомянутых недостатков альтернативный вариант методики, исключающий стадию восстановления бромидов. Бромпроизводные структурных фрагментов, которые находились в исходных

ТАБЛИЦА 1

Значения  $m/z$  для характеристических ионов “чистых” соединений, их моно- и дибромидов

Соединение	“Чистое”	Монобромид	Дибромид
Алканы	57	135, 137	213, 215, 217
Алкилтриметилбензолы	133	211, 213	289, 291, 293
<i>n</i> -Алкилбензолы	91	169, 171	247, 249, 251
Алкилметилбензолы	105	183, 185	261, 263, 265
Алкилдиметилбензолы	119	197, 199	275, 277, 279
Алкилциклогексаны	83	161, 163	239, 241, 243
Хейлантаны и гопаны	191	269, 271	347, 349, 351
Прегнаны и стераны	217	295, 297	373, 375, 377
Нафталин	128	206, 208	284, 286, 288
Метилнафталины	142	220, 222	298, 300, 302
$C_2$ -нафталины	156	234, 236	312, 314, 316
$C_3$ -нафталины	170	248, 250	326, 328, 330
$C_4$ -нафталины	184	262, 264	340, 342, 344
Фенантрен	178	256, 258	334, 336, 338
Метилфенантрены	192	270, 272	348, 350, 352
$C_2$ -фенантрены	206	284, 286	362, 364, 366
$C_3$ -фенантрены	220	298, 300	376, 378, 380
$C_4$ -фенантрены	234	312, 314	390, 392, 394
Дибензотиофен	184	262, 264	340, 342, 344
Метилдибензотиофены	198	276, 278	354, 356, 358
$C_2$ -дибензотиофены	212	290, 292	368, 370, 372
$C_3$ -дибензотиофены	226	304, 306	382, 384, 386
$C_4$ -дибензотиофены	240	318, 320	396, 398, 400

маслах в связанном через эфирные мостики виде, достаточно легко определяются в смеси других органических соединений при ГХ-МС анализе продуктов селективной реакции по наличию в их масс-спектрах характерных дублетов и триплетов, обусловленных примерно одинаковым относительным содержанием стабильных изотопов брома ( $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$ ). Перечень характеристических ионов, по которым проводилась реконструкция молекулярно-массового распределения различных типов соединений, а также их моно- и дибромидов представлен в табл. 1.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Исследования проведены на маслах природного битума Ашальчинского месторождения (МАБ), расположенного на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции [1]. Методики выделения МАБ из природного битума изложены в [9]. Методика селективного разрыва связи С-О эфирных мостиков в компонентах МАБ заключалась в следующем. К предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (0.3 г) добавляли 8 см<sup>3</sup> раствора 1.6 М  $\text{VBr}_3$  в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодиль-

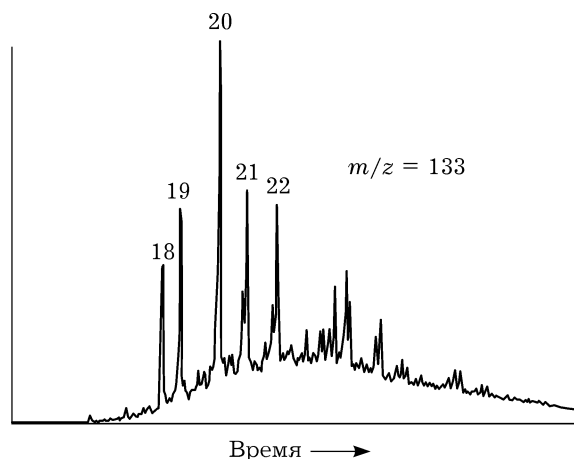


Рис. 1. Масс-хроматограммы МАБ по характеристическим осколочным ионам алкилтриметилбензолов ( $m/z = 133$ ). Числа соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле.

ником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч, затем охлаждали и последовательно добавляли 16 см<sup>3</sup> диэтилового эфира и дистиллированную воду (8 см<sup>3</sup>). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором  $\text{KCl}$ , растворитель удаляли с использованием роторного

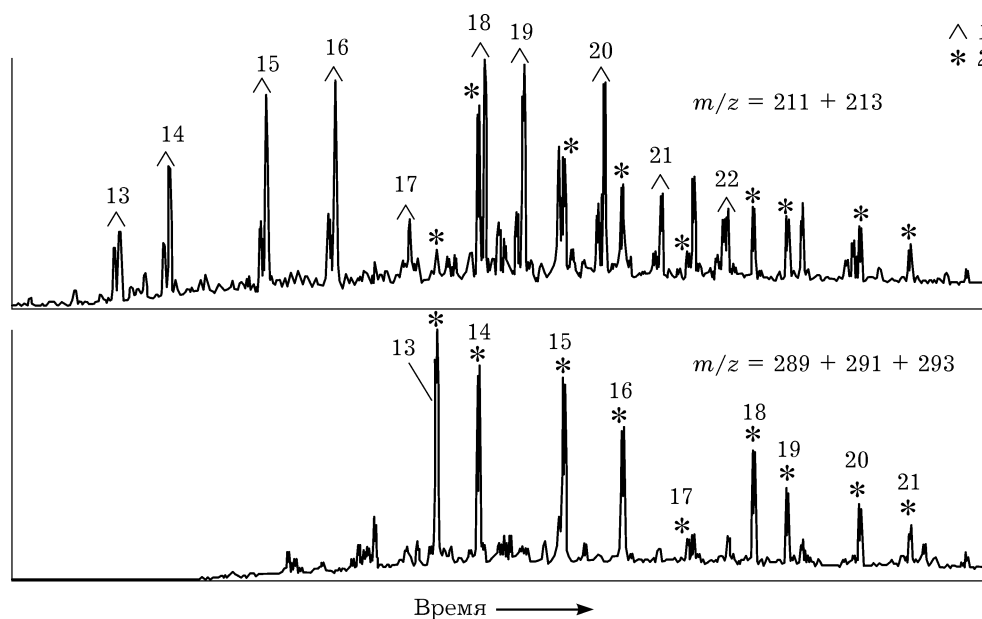


Рис. 2. Масс-хроматограммы МАБ-ПБ-НФ по характеристическим осколочным ионам монобромидов (1) и дибромидов (2) алкилтриметилбензолов. Числа соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле.

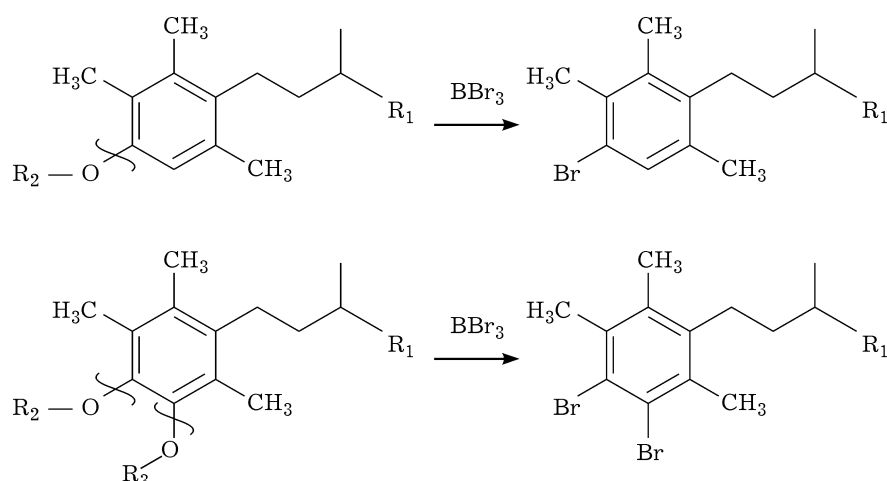


Рис. 3. Схема разрыва эфирных мостиков в молекулах "связанных" алкилтриметилбензолов с образованием их моно- и дибромидов.

испарителя. Полученные продукты бромирования очищали от кислородсодержащих полярных примесей с использованием жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле. Исходные масла и очищенные продукты бромирования анализировали методом ГХ-МС с использованием DFS прибора TERMO-Scientific. В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм.

Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового распределения соединений различных типов проводили, используя их характеристические ионы, на основе хромато-

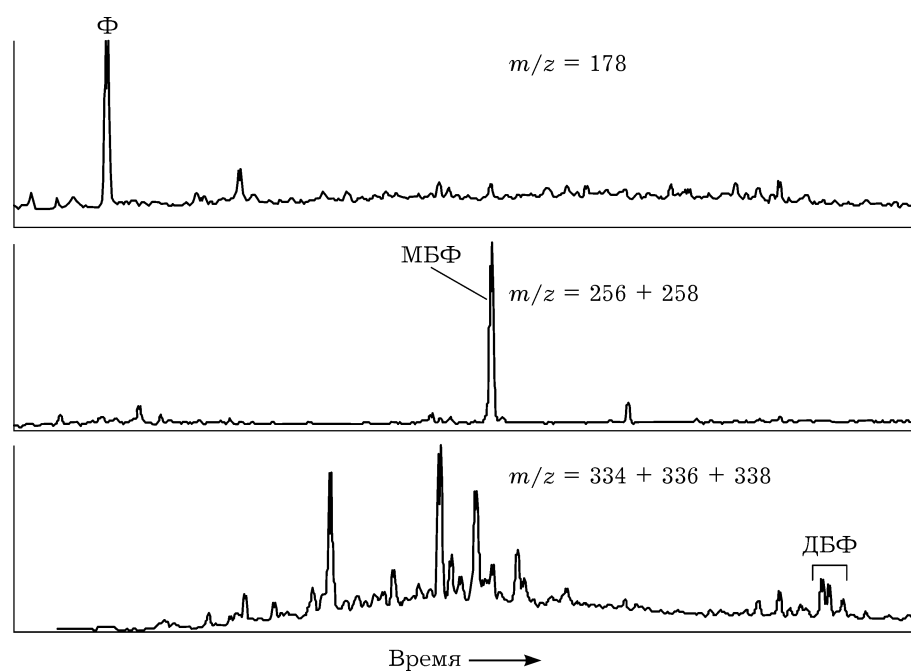


Рис. 4. Масс-хроматограммы МАБ-ПБ-НФ по характеристическим молекулярным ионам фенантрена ( $m/z = 178$ ), его монобромида ( $m/z = 256, 258$ ) и дибромида ( $m/z = 334, 336, 338$ ). Ф – фенантрен; МБФ – монобромид фенантрена; ДБФ – область элюирования дибромидов фенантрена.

грамм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Соединения идентифицировали, привлекая литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходных маслах МАБ с использованием ГХ-МС идентифицированы гомологи алкилтриметилбензолов (АТМБ) от АТМБ-С<sub>18</sub> до АТМБ-С<sub>22</sub> (рис. 1). В то же время в неполярной фракции продуктов бромирования (МАБ-ПБ-НФ) с использованием ГХ-МС идентифицированы моно- и дибромиды гомологического ряда АТМБ от АТМБ-С<sub>13</sub> до АТМБ-С<sub>22</sub> (рис. 2). Два соседствующих пика на масс-хро-

матограмме по характеристическим ионам с  $m/z = 211 + 213$ , скорее всего, обусловлены наличием двух изомеров монобромида гомологов АТМБ с различным положением атома брома в молекуле. Важно отметить, что среди моно- и дибромидов присутствуют производные гомологов АТМБ состава С<sub>13</sub>-С<sub>17</sub>, которых не было в исходном МАБ [9] (см. рис. 1). Следовательно, эти гомологи, в отличие от производных состава С<sub>18</sub>-С<sub>22</sub>, в исходных маслах были полностью связаны с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований одним или двумя эфирными мостиками.

Примеры образования моно- и дибромидов АТМБ при селективном разрыве эфирных мостиков в сложных высокомолекулярных образованиях масел природного битума Ашальчинского месторождения представлены на рис. 3.

Кроме того, согласно результатам ГХ-МС, масс-спектры некоторых пиков на масс-хроматограммах, построенных по характеристическим ионам (см. табл. 1), доказывают наличие монобромидов *n*-алканов, а также моно- и дибромидов нафталина, фенантрена (рис. 4), дибензотиофена и их гомологов. Следовательно, некоторые из перечисленных соединений связаны в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел одним или двумя эфирными мостиками.

Примечательно, что монобромиды фенантрена (см. рис. 4) и дибензотиофена представлены только одним изомером. Это свидетельствует о том, что эфирный мостик, связывающий перечисленные структурные фрагменты с другими фрагментами в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел, находится в строго определенном положении трициклического ароматического соединения.

Результаты определения моно- и дибромидов различных соединений в МАБ-ПБ-НФ сведены в табл. 2. Видно, что связанные через эфирные мостики формы алкилциклогексанов, хейлантанов, гопанов и стеранов в МАБ отсутствуют. Алканы в составе сложных высокомолекулярных образований связаны с другими структурными фрагментами только одним, а С<sub>1</sub>- и С<sub>2</sub>-нафталины – только двумя эфирными мостиками. Для остальных перечисленных в табл. 2 соединений характерны оба варианта. Относительное содержание монобромидов всегда выше, чем дибромидов.

ТАБЛИЦА 2

Наличие моно- и дибромидов различных соединений в МАБ-ПБ-НФ

Соединение	Монобромиды	Дибромиды
Алканы	Да	Нет
Алкилциклогексаны	Нет	Нет
Хейлантаны	Нет	Нет
Гопаны	Нет	Нет
Стераны	Нет	Нет
Прегнаны	Нет	Нет
Алкилтриметилбензолы	Да	Да
<i>n</i> -Алкилбензолы	Да	Да
Алкилметилбензолы	Да	Да
Алкилдиметилбензолы	Да	Да
Нафталин	Да	Да
Метилнафталины	Нет	Да
С <sub>2</sub> -нафталины	Нет	Да
С <sub>3</sub> -нафталины	Да	Да
С <sub>4</sub> -нафталины	Да	Да
Фенантрен	Да	Да
Метилфенантрены	Да	Да
С <sub>2</sub> -фенантрены	Да	Да
С <sub>3</sub> -фенантрены	Да	Да
С <sub>4</sub> -фенантрены	Да	Да
Дибензотиофен	Да	Да
Метилдибензотиофены	Да	Да
С <sub>2</sub> -дибензотиофены	Да	Да
С <sub>3</sub> -дибензотиофены	Да	Да
С <sub>4</sub> -дибензотиофены	Да	Да

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ГХ-МС анализ бромидов органических соединений, образующихся путем разрыва связи С–О в простых и/или сложных эфирах компонентов масел нефтей и природных битумов при реакции с  $VBr_3$ , позволяет получить информацию о составе структурных фрагментов, которые связаны через один или два эфирных мостика в составе содержащихся в маслах сложных высокомолекулярных образований. Алкилтриметилбензолы, *n*-алканы, а также нафталин, фенантрен, дибензотиофен и их гомологи присутствуют в маслах природного битума не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через один или два эфирных мостика в составе сложных высокомолекулярных образований. Алкилтриметилбензолы состава  $C_{13}$ – $C_{17}$ , в отличие от гомологов состава  $C_{18}$ – $C_{22}$ , в исходных маслах полностью связаны с другими фрагментами

сложных высокомолекулярных образований одним или двумя эфирными мостиками.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каюкова Г. П., Романов Г. В., Муслимов Р. Х., Лебедев Н. П., Петров Г. А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
- 2 Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. // *Energy & Fuels*. 1997. Vol. 11, No. 6. P. 1171–1187.
- 3 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Faraji F., Lown E. M., Peng P. // *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 207–227.
- 4 Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. // *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 248–265.
- 5 Коваленко Е. Ю., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Сергун В. П., Чешкова Т. В., Яновская С. С. // *Хим. журн. Казахстана*. 2015. № 3(51). С. 290–296.
- 6 Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Технологии нефти и газа*. 2015. № 2. С. 18–21.
- 7 Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 3. С. 285–290.
- 8 Сагаченко Т. А., Сергун В. П., Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С. // *Химия тв. топлива*. 2015. № 6. С. 12–18.
- 9 Антипенко В. Р., Чешкова Т. В. // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2014. Т. 324, № 3. С. 16–21.
- 10 Антипенко В. Р., Баканова О. С., Меленевский В. Н., Ельчанинова Е. А. // *Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2015. Т. 326, № 6. С. 46–55.