

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ ЭФИРНЫЕ
МОСТИКИ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА**

О.С. Баканова¹, А.А. Орешина², В.Р. Антипенко¹

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Р. Антипенко

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ¹avr@ipc.tsc.ru, ²sasha.oreshina.94@mail.ru

**PROCEDURE FOR IDENTIFYING STRUCTURES OF FRAGMENTS BONDED VIA ETHER AND
ESTER BRIDGES IN OILS OF NATURAL BITUMEN**

O.S. Bakanova¹, A.A. Oreshina², V.R. Antipenko¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.R. Antipenko

¹Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, Akademicheskoy Avenue, 4, 634055

²National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ¹avr@ipc.tsc.ru, ²sasha.oreshina.94@mail.ru

Abstract. *The urgency of the discussed issue is due to the necessity to obtain and summarize the information on the composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity crudes and natural bitumen, to identify ways their genesis and to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained. The main aim of the study was to develop a procedure for identifying compositions and structures of molecular fragments bonded via C–O linkages in ether and ester bridges in oily components of natural bitumen. The methods used in the study: a chemical reactions of ether and ester linkages ruptures using BBr₃, analysis of the formed organic bromides with gas chromatography-mass spectrometry. The initial oils were also characterized by gas chromatography-mass spectrometry. Two isomers of monobromide and dibromides of alkyltrimethyl benzenes homologues series C₁₃-C₂₁ were identified in the reaction products. Among the mono- and dibromides of alkyltrimethyl benzenes we have identified the derivatives of C₁₃-C₁₇ homologues which were absent in the initial oils. Therefore unlike homologues C₁₈-C₂₁ these homologues in the initial oils were completely linked with other fragments of the complex high-molecular components via one or two ether and ester bridges. In addition analyzing the results of the gas chromatography-mass spectrometry we have revealed that mass-spectra of certain peaks contained ions corresponding to mono- and dibromides of naphthalene, phenanthrene, dibenzothiophene and their homologues. Therefore some of the mentioned types of the compounds were bonded in complex high-molecular components of the initial oils via one or two ether and ester bridges.*

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биодegradированными, необходима для выявления путей их генезиса, решения проблем их добычи, транспортировки, переработки и рационального использования [1]. Использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков [2], а также термической деструкции масел в условиях двухступенчатого флэш-пиролиза (300, 600 °С, 15 с) [3] в сочетании с анализом полученных продуктов газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) в режимах «off-line» и «on-line» позволило установить, 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 компонентов. Следует, однако, отметить, что разрыв эфирных мостиков в присутствии VBr_3 сопровождается образованием бромидов органических соединений, которые перед ГХ-МС-анализом подвергают восстановлению алюмогидридом лития. При этом атом брома в молекуле замещается на атом водорода [2, 4]. 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 вышеназванных недостатков альтернативный вариант методики, в котором исключена стадия восстановления бромидов. Бромпроизводные структурных фрагментов, которые находились в исходных 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}Br и ^{81}Br).

Исследования проведены на маслах природного битума Ашальчинского месторождения (МАБ), расположенного на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Методики выделения МАБ из природного битума и селективного разрыва С–О связи эфирных мостиков в компонентах МАБ изложены в [2]. Полученные продукты бромирования после очистки жидкостно-адсорбционной хроматографией от кислородсодержащих полярных примесей были проанализированы 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 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель - гелий.

В неполярной фракции продуктов бромирования (МАБ-БР-НФ) с использованием ГХ-МС идентифицированы моно- и дибромиды гомологического ряда алкилтриметилбензолов (АТМБ) от АТМБ- C_{13} до АТМБ- C_{21} (Рис. 1). Наличие в масс-хроматограмме по характеристическим ионам с $m/z=211+213$ двух рядом стоящих пиков (Рис. 1), скорее всего, обусловлено наличием двух изомеров монобромида гомологов АТМБ, отличающихся положением атома брома в молекуле.

Важно отметить, что среди моно- и дибромидов присутствуют производные гомологов АТМБ состава C_{13} – C_{17} , которые отсутствовали в исходном МАБ. Следовательно, эти гомологи, в отличие от гомологов

состава $C_{18}-C_{21}$, в исходных маслах были полностью связаны с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований одним или двумя эфирными мостиками.

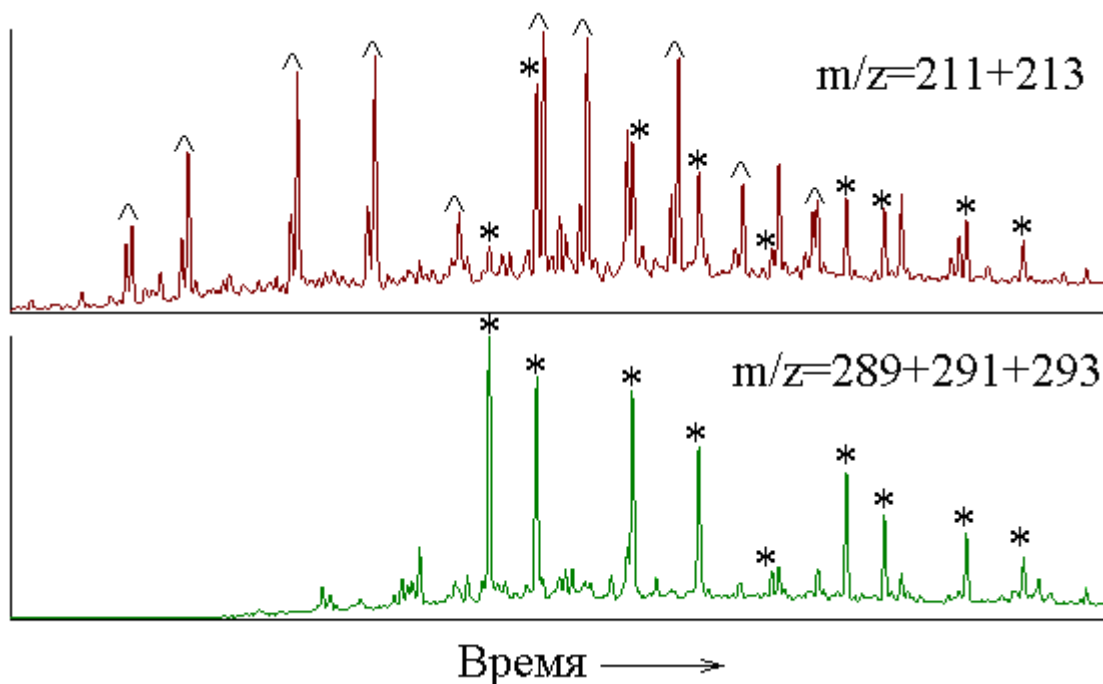


Рис. 1. Масс-хроматограммы МАБ-БР-НФ по характеристическим осколочным ионам монобромидов (^) и дибромидов (*) алкилтриметилбензолов

Кроме того, при анализе результатов ГХ-МС установлено, что в масс-спектрах некоторых пиков присутствуют ионы, соответствующие моно- и дибромидам нафталина, фенантрена, дибензотиофена и их гомологов. Следовательно, некоторая часть перечисленных типов соединений была связана в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел 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. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 16–21.
3. Антипенко В.Р., Баканова О.С., Меленевский В.Н., Ельчанинова Е.А. Состав «связанных» соединений в маслах биодegradированных нефтей по результатам их «on-line» флэш-пиролиза // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 6. – С. 46–55.
4. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltene and kerogen // Energy & Fuels. – 1999. – V.13. – № 2. – P. 248–265.