

УДК 665.613:543.631(543.51+543.54)

DOI: 10.15372/KhUR2024524

EDN: VWGPQU

Состав бромидов, образующихся при селективном разрыве эфирных мостиков в маслах нефтей и природных битумов

В. Р. АНТИПЕНКО

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: avr@ipc.tsc.ru*

(Поступила 07.06.2023; после доработки 30.10.2023)

Аннотация

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) изучен состав бромидов, полученных при селективном разрыве (хемолизе) связи С–О эфирных мостиков под действием VBr_3 в маслах десяти нефтей и природных битумов. Показано, что для большинства изученных образцов в продуктах хемолиза отсутствуют моно- и дибромиды алканов, алкилциклогексанов, прегнанов и стеранов, хейлантанов и гопанов. Монобромиды *n*-алканов идентифицированы только в продуктах хемолиза масел, выделенных из мальты Ашальчинского месторождения и продуктов ее биodeградации в лабораторных условиях. В совокупности в продуктах селективного разрыва эфирных мостиков идентифицированы моно- и дибромиды алкилбензолов: в основном (C_{13} – C_{22})-алкилтриметилбензолов, (C_1 – C_7)-нафталинов, фенантрена, дибензотиофена и их гомологов. Также выявлены монобромиды C_6 -дифенила, C_4 -тетралина, дибромиды (C_2 – C_6)-бензотиофенов, (C_2 – C_5)-дифенилов, C_1 -тетралина, флуорена и C_2 -флуорена. В ограниченном числе образцов идентифицированы трибромиды (C_2 – C_4)-нафталинов, C_2 -фенантрена, (C_1 – C_2)-флуоренов. В продуктах хемолиза дибромиды встречаются гораздо реже, чем монобромиды, а трибромиды – гораздо реже, чем дибромиды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что перечисленные соединения частично присутствуют в маслах в виде структурных фрагментов, связанных через один и гораздо реже через два и три эфирных мостика с другими фрагментами компонентов масел. Перечень, состав и относительное содержание структурных фрагментов, связанных через эфирные мостики, различаются в маслах разных нефтей и природных битумов. В продуктах хемолиза практически всех образцов идентифицированы этиловые эфиры алифатических кислот от C_{12} до C_{32} с явным преобладанием четных кислот и максимумом, приходящимся на кислоты C_{16} и C_{18} .

Ключевые слова: нефтяные масла, эфирные мостики, разрыв, бромиды, ГХ-МС-анализ

ВВЕДЕНИЕ

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении масляных компонентов и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходимо для решения вопросов формирования их состава, проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов.

В частности, будучи продуктами термического (катагенетического) превращения керогена, эти компоненты могут сохранять структурные особенности (генетические черты) исходного органического вещества, которое накапливалось и преобразовывалось при формировании нефтематеринских осадочных пород [1]. Играя важную роль в формировании структуры нефтяной дисперсной системы, САВ и такие компоненты масел, как твердые парафины, могут вызывать

осложнения при добыче, хранении и транспортировке нефти за счет образования асфальтосмолопарафиновых отложений и устойчивых водонефтяных эмульсий [2]. Наконец, из-за высокого содержания гетероатомов (серы, азота, кислорода), микроэлементов (ванадия, никеля), высокой степени водородной ненасыщенности, склонности к коксообразованию САВ значительно осложняют протекание каталитических процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, что требует дополнительного облагораживания дистилятных фракций полученных продуктов [3].

Установлено [4–12], что сульфидные и эфирные мостики, содержащие связи C–S и C–O соответственно, присутствуют в молекулах смол и асфальтенов как структурные элементы периферийных заместителей нафтоароматических структурных блоков или заместителей, связывающих эти блоки.

Прямое доказательство наличия в маслах нефтей и природных битумов соединений, связанных с другими структурными фрагментами через сульфидные и эфирные мостики, было получено с использованием известных [4] реакций селективного разрыва (хемолиза) таких мостиков в компонентах масел. Эти реакции включают использование бориды никеля для разрыва сульфидного мостика и трибромид бора для разрыва эфирного мостика. В последнем случае необходимо восстановление образующихся бромидов органических соединений алюмогидридом лития. Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидный и эфирный мостики с другими компонентами масел, выявляли путем сравнительного анализа образцов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) до и после хемолиза. Информация была получена на маслах, выделенных из мальты Ашальчинского месторождения [13] и продукта ее биodeградации в лабораторных условиях [14]. Основные различия “связанных” и “несвязанных” соединений были выявлены на более широком круге образцов, включающих масла девяти нефтей и природных битумов различных месторождений [15]. Установлено, что среди “связанных” алканов преобладают эфирносвязанные высокомолекулярные гомологи состава C_{20} – C_{30} . Среди алкилтриметилбензолов после хемолиза снижается доля гомологов состава C_{13} – C_{16} . Только в единичном случае эти гомологи отсутствовали в исходном образце и появились в продуктах хемолиза. Хемолиз сопровождается увеличением в маслах доли (C_3 – C_4)-нафталинов. При этом воз-

растает отношение C_4 -нафталины/дибензотиофен. После хемолиза среди фенантронов меняется соотношение гомологов: незамещенное соединение, как правило, преобладает над замещенными гомологами. Среди тетрациклических ароматических углеводородов возрастает отношение флуорантена и пирена к бензантрацену и хризену. Основным направлением изменения состава дибензотиофенов после хемолиза является резкое снижение доли незамещенного гомолога. Также показано, что перечень, состав и относительное содержание S- и O-связанных структурных фрагментов различаются как в маслах одного исходного объекта, так и в маслах различных нефтей и природных битумов.

К очевидным недостаткам аналитической процедуры, использованной нами в [13–15], можно отнести следующие. Во-первых, при низком относительном содержании в маслах “связанных” структурных фрагментов проблематично выявить различия в составе анализируемых типов соединений при сравнительном ГХ-МС-анализе исходных масел и продуктов их хемолиза. Во-вторых, при ее использовании невозможно получить информацию о числе сульфидных и эфирных мостиков, связывающих упомянутые структурные фрагменты с другими компонентами масел. В частности, бромиды органических соединений, полученные при разрыве эфирных мостиков, согласно методике, подвергают восстановлению алюмогидридом лития. При этом все атомы брома в молекуле замещаются на атомы водорода.

Перечисленные недостатки в случае структурных фрагментов, связанных через связь C–O в простых и сложных эфирах в маслах нефтей и природных битумов, могут быть устранены при использовании подхода, предложенного в работе [16]. Авторы отказались от стадии восстановления органических бромидов алюмогидридом лития и предложили анализировать их состав методом ГХ-МС. Показано, что эти бромиды 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 присутствием стабильных изотопов брома (^{79}Br и ^{81}Br). Доказано наличие в продуктах разрыва эфирных мостиков в маслах мальты Ашальчинского месторождения монобромидов *n*-алканов, а также моно- и дибромидов гомологов алкилтриметилбензолов, нафталина, фенантрена, дибензотиофена [16]. Следовательно, некоторая часть пе-

речисленных типов соединений была связана в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел одним или двумя эфирными мостиками.

Обращает на себя внимание, что информация о составе и структуре моно- и дибромидов в работе [16] была получена при анализе продуктов хемолиза только одного образца – масел, выделенных из мальты Ашальчинского месторождения.

Цель настоящей работы – исследование состава органических бромидов, полученных при селективном разрыве (хемолизе) связи С–О эфирных мостиков в маслах более широкого круга нефтей и природных битумов, отобранных на различных месторождениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Исследования были проведены на маслах (М), выделенных из нефтей Усинского (МУН), Ай-Яунского (МАЯН), Русского (МРН), Ван-Еганского (МВЕН), Самотлорского (МСН), Нафталанского месторождений (МНН), а также из битума (мальты) Ашальчинского месторождения (МAB), продукта его биодеградации в лабораторных условиях (МAB-БИО), асфальта Оленекского (МОА) и асфальтита Ивановского месторождений (МИА). Перечисленные месторождения нефтей и природных битумов приурочены к пяти нефтегазоносным провинциям (областям): Тимано-Печорской, Западно-Сибирской, Закавказской, Волго-Уральской и Лено-Вилуйской. Как показано в [15], исходные образцы нефтей и природных битумов существенно различаются компонентным составом. Содержание масел в них варьирует от 18.16 до 90.92 мас. %, а содержание асфальтенов от 0.11 до 69.15 мас. %. Масла, выделенные из перечисленных объектов, существенно различаются по содержанию серы (от 0.54 до 6.23 мас. %), азота (от 0.05 до 0.46 мас. %), а также атомному отношению Н/С (от 1.47 до 1.64), которое характеризует относительное содержание в них алифатических, нафтеновых и ароматических соединений. Особенности молекулярного состава некоторых типов соединений, выявленные в отдельных образцах: преобладание среди моноароматических углеводородов алкилтриметилбензолов (МИА, МУН, МАБ, МАБ-БИО), преобладание или очень высокое относительное содержание 25-норгопанов среди тритерпанов (МОА, МРН, МНН, МВЕН), высокое относитель-

ное содержание диастеранов (МРН, МНН, МВЕН, МАЯН), – свидетельствуют о различных условиях генезиса этих нефтей и природных битумов.

Показано [15], что большинство образцов характеризуются очень высоким содержанием компонентов так называемого горба (hump) [17, 18], или “неразделяемой сложной смеси” (unresolved complex mixture) [19, 20], состав которых не поддается полной идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. Лишь для ограниченного числа образцов на хроматограммах по общему ионному току можно надежно идентифицировать пики алканов и гопанов.

Методика исследования

Методика селективного разрыва связи С–О эфирных мостиков в компонентах масел без стадии восстановления образующихся бромидов состояла в следующем [16]: к предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (0.3 г) добавляли 8 см³ 1.6 М раствора VBr₃ в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли к ней 16 см³ диэтилового эфира, а после дистиллированную воду (8 см³). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором KCl, сушили от воды сульфатом натрия, растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Полученные продукты бромирования были очищены от полярных примесей с использованием жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле.

Методы исследования

Исходные масла и очищенные продукты бромирования (МИА-БР, МОА-БР, МУН-БР и т. д.) анализировали методом ГХ-МС с использованием хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, Германия), оснащенного газовым хроматографом Trace GC Ultra. Режим масс-спектрометра: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура источника 250 °С. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел m/z 50–500 со скоростью 1 с/декада масс. Режим хроматографа: начальная температура 80 °С, термостатирование в течение 2 мин, затем нагрев до 300 °С со скоростью 4 °С/мин и термостатирование при конечной температуре в течение 35 мин. Использо-

ли кварцевую капиллярную колонку TR-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий. Режим сброса – без сброса. Пробу исследуемого образца перед вводом разбавляли гексаном до концентрации ~1 мг/мкл. Реконструкцию молекулярно-массового распределения (ММР) различных типов “чистых” соединений и их бромидов проводили, используя характеристические осколочные и молекулярные ионы (табл. 1), на

основе хроматограмм по общему ионному току с помощью программы Xcalibur. Соединения идентифицировали, привлекая литературные данные и электронную библиотеку масс-спектров NIST 02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты поиска и идентификации в исходных маслах и продуктах их хемо-

ТАБЛИЦА 1

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

Соединение	“Чистое”	Монобромид	Дибромид
Алканы	57	135, 137	135, 137
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
<i>n</i> -Алкилбензолы	91	169, 171	247, 249, 251
Алкилметилбензолы	105	183, 185	261, 263, 265
Алкилдиметилбензолы	119	197, 199	275, 277, 279
Алкилтриметилбензолы	133	211, 213	289, 291, 293
Нафталин	128	206, 208	284, 286, 288
C ₁ -нафталины	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
Дифенил	154	232, 234	310, 312, 314
C ₁ -дифенилы	168	246, 248	324, 326, 328
C ₂ -дифенилы	182	260, 262	338, 340, 342
C ₃ -дифенилы	196	274, 276	352, 354, 356
Фенантрен	178	256, 258	334, 336, 338
C ₁ -фенантрены	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
C ₁ -дибензотиофены	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
Бензотиофен	134	212, 214	290, 292, 294
C ₁ -бензотиофены	148	226, 228	304, 306, 308
C ₂ -бензотиофены	162	240, 242	318, 320, 322
C ₃ -бензотиофены	176	254, 256	332, 334, 336
C ₄ -бензотиофены	190	268, 270	346, 348, 350
C ₅ -бензотиофены	204	282, 284	360, 362, 364
C ₆ -бензотиофены	218	296, 298	374, 376, 378
Флуорен	166	244, 246	322, 324, 326
C ₁ -флуорены	180	258, 260	336, 338, 340
C ₂ -флуорены	194	272, 274	350, 352, 354
C ₃ -флуорены	208	286, 288	364, 366, 368
C ₄ -флуорены	222	300, 302	378, 380, 382

лиза основных типов нефтяных соединений и их бромидов.

Алканы

В работе [15] показано, что после разрыва эфирных мостиков с помощью VBBr_3 и последующего восстановления продуктов хемолиза алюмогидридом лития происходит существенное изменение ММР алканов для всех изученных образцов масел. В частности, пики их гомологов более отчетливо проявляются на фоне “горба”. При этом максимум ММР явно сдвигается в высокомолекулярную область до C_{24} – C_{26} . Только в одном образце (МАН-БИО) после разрушения эфирных мостиков в продуктах хемолиза резко возрастает доля низкомолекулярных гомологов алканов [14, 15]. С учетом выявленных изменений состава алканов логично было ожидать наличия в продуктах разрушения эфирных мостиков соответствующих наборов алкилбромидов. При их поиске и идентификации мы руководствовались основными закономерностями

поведения алкилбромидов при масс-спектрометрическом анализе. Известно [21], что в масс-спектре монобромида алканов интенсивность дублета молекулярного иона очень низкая, что практически исключает определение их молекулярной массы. Дублеты осколочных ионов с m/z 135, 137 и 149, 151 соответствуют наличию пяти- и шестичленного бромониевых ионов. Также в масс-спектре наблюдаются осколочные ионы, характерные, собственно, для алифатических углеводородов (m/z 55, 57, 69, 71 и т. п.). Последнее обусловлено характерным для алкилбромидов выбросом из молекулярного иона брома или бромоводорода. Аналогичные выводы следуют из анализа масс-спектров 1-бромалканов, представленных в NIST 02.

В масс-спектре дибромидов алканов, представленных в этой электронной библиотеке, молекулярный ион также не проявляется. Как и у монобромидов, кроме дублета бромониевого иона с m/z 135, 137 есть дублеты ионов с более высокой молекулярной массой (m/z 149, 151; 163, 165).

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов хемолиза изученных десяти образцов масел показал явные признаки наличия 1-бромалканов только в двух из них – МАН-БР и МАН-БИО-БР (рис. 1). Для них всегда в масс-спектре пиков на хроматограмме, записанной по характеристическим ионам монобромидов в интервале времен удерживания 17–60 мин (см. рис. 1, а), присутствует дублет ионов с m/z 135, 137. Молекулярно-массовое распределение имеет полиэкстремальный (пилообразный) характер, особенно ярко выраженный для МАН-БИО-БР. В большинстве случаев, особенно для МАН-БИО-БР, библиотека NIST 02 с высокой вероятностью идентифицирует эти пики как монобромиды алканов, причем их конкретную молекулярную массу нельзя определить по указанным выше причинам. На хроматограмме МАН-БИО-БР (см. рис. 1, б), записанной по характеристическим ионам этиловых эфиров алифатических карбоновых кислот (m/z 88 + 101), достаточно надежно идентифицированы гомологические ряды этих соединений с явным преобладанием эфиров четных кислот состава от C_{12} до C_{30} с максимумом на C_{16} . В гораздо меньшем количестве присутствуют этиловые эфиры нечетных кислот – от C_{13} до C_{27} с максимумом на C_{15} .

Следует отметить, что этиловые эфиры алифатических карбоновых кислот присутствуют во всех изученных продуктах хемолиза, за исключением МНН-БР. Как правило, преобладает эфир кислоты C_{16} , второй по относительному

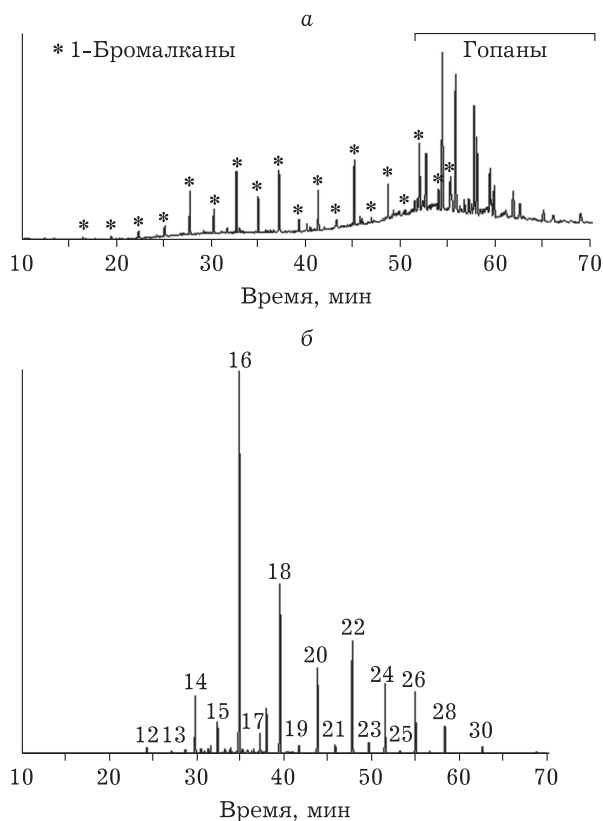


Рис. 1. Масс-хроматограммы МАН-БИО-БР по характеристическим ионам алкилбромидов (m/z 135 + 137) (а) и этиловых эфиров алифатических карбоновых кислот (m/z 88 + 101) (б). Числа на рис. 1, б соответствуют числу атомов углерода в молекуле алифатических карбоновых кислот.

содержанию – эфир кислоты C_{18} . Изученные образцы различаются по суммарному содержанию эфиров и ширине их ММР. Наибольшее содержание и наиболее широкое ММР характерно для МАБ-БИО-БР.

Циклоалканы

Небольшие различия по результатам ГХ-МС-анализа в составе алкилциклогексанов, стеранов и прегнанов, гопанов и хейлантанов до и после проведения реакций разрыва эфирных мостиков на изученных маслах, а также отсутствие бромидов этих типов соединений в составе продуктов хемолиза не дают основания достоверно утверждать о наличии в составе масел нефтяных фрагментов, связанных через эфирные мостики.

Алкилбензолы

Из десяти исходных объектов методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических осколочных ионов (m/z 91 + 92, 105 + 106, 119 + 120, 133 + 134) различные типы алкилбензолов надежно идентифицированы только в пяти (МИА, МУН, МАБ, МАБ-БИО, МСН). Из перечисленных объектов только в МСН не обнаружены алкилтриметилбензолы (АТМБ, m/z 133 + 134). В остальных четырех этот тип алкилбензолов преобладает над *n*-алкилбензолами (*n*-АБ, m/z 91 + 92), алкилметилбензолами (АМБ, m/z 105 + 106) и алкилдиметилбензолами (АДМБ, m/z 119 + 120). В МОА выявлены только признаки наличия фенилалканов (m/z 91) состава C_{17} – C_{19} , подробности идентификации которых в МИА представлены в [22]. В МАЯН, МРН, МНН, МВЕН ни один из типов алкилбензолов не обнаружен. Что касается продуктов хемолиза, то в МАЯН-БР, МРН-БР, МНН-БР, МВЕН-БР, МОА-БР моно- и дибромиды ни одного из типов алкилбензолов не обнаружены. Это означает, что исходные образцы масел не содержат “связанных” через эфирный мостик алкилбензолов. В МИА-БР, МУН-БР, МАБ-БР, МАБ-БИО-БР, МСН-БР отсутствуют бромиды *n*-алкилбензолов. Только в МУН-БР и МСН-БР идентифицированы монобромиды узкого набора гомологов АМБ и АДМБ. Наиболее широко представлены моно- и дибромиды гомологов АТМБ. Они идентифицированы в МИА-БР, МУН-БР, МАБ-БР, МАБ-БИО-БР. Практически все гомологи, присутствующие в исходном образце, а именно (C_{13} – C_{22})-АТМБ, идентифицированы в продуктах хемолиза в виде моно- и дибромидов.

Более того, в [16] показано, что в случае МАБ гомологи АТМБ состава C_{13} – C_{16} , не найденные в исходном образце, надежно идентифицируются в продуктах хемолиза (МАБ-БР) в виде моно- и дибромидов.

Как известно [21], для молекулярного иона “чистых” алкилбензолов при масс-спектрометрии наиболее характерен бензильный разрыв типа А-4, т. е. разрыв алифатического заместителя по β -связи к ароматическому циклу. Причем, при наличии у α -атома углерода трех различных заместителей элиминируется наиболее тяжелый из них. Результатом является основной осколочный ион $[M-C_nH_{2n+1}]^+$. Для различных типов алкилбензолов (*n*-АБ, АМБ, АДМБ, АТМБ) – это осколочные ионы с m/z 91, 105, 119 и 133 соответственно. При определенных условиях (наличие алкильной цепи с числом атомов углерода 4 и более, разветвление у β -или γ -атома углерода алкильной цепи) также реализуется распад молекулярного иона по типу Н-2 (1,6-миграция, перегруппировка Мак-Лафферти). В этом случае образуются так называемые псевдомолекулярные осколочные ионы с четной массой (m/z 92, 106, 120 и 134). Наличие разветвления у α -атома углерода облегчает бензильный разрыв, но затрудняет перегруппировку Мак-Лафферти. Именно поэтому “псевдомолекулярные” осколочные ионы слабо проявляются у фенилалканов [22].

Наличие одного или двух атомов брома в молекуле вносит свои коррективы. В масс-спектре появляются ионы, обусловленные потерей атома брома из молекулярного или осколочного иона. Известно [21], что молекулярные ионы ароматических соединений, содержащие атомы брома у цикла, легко его теряют с образованием иона $[M-Br]^+$. Однако его максимальная интенсивность характерна только для соединений с очень коротким алкильным заместителем, в частности с метильным. При наличии более длинного заместителя преобладающим осколочным ионом является ион, образующийся за счет бензильного разрыва самой длинной цепи. Известно [17], что большинство гомологов нефтяных алкилбензолов содержат алкильную цепь длиной четыре и более атомов углерода. Для таких соединений, как отмечено выше, распад молекулярного иона может происходить как путем бензильного разрыва, так и за счет перегруппировки Мак-Лафферти – миграции атома водорода через шестичленное переходное состояние. Уже указывалось, что наиболее широкий набор моно- и дибромидов идентифицирован среди го-

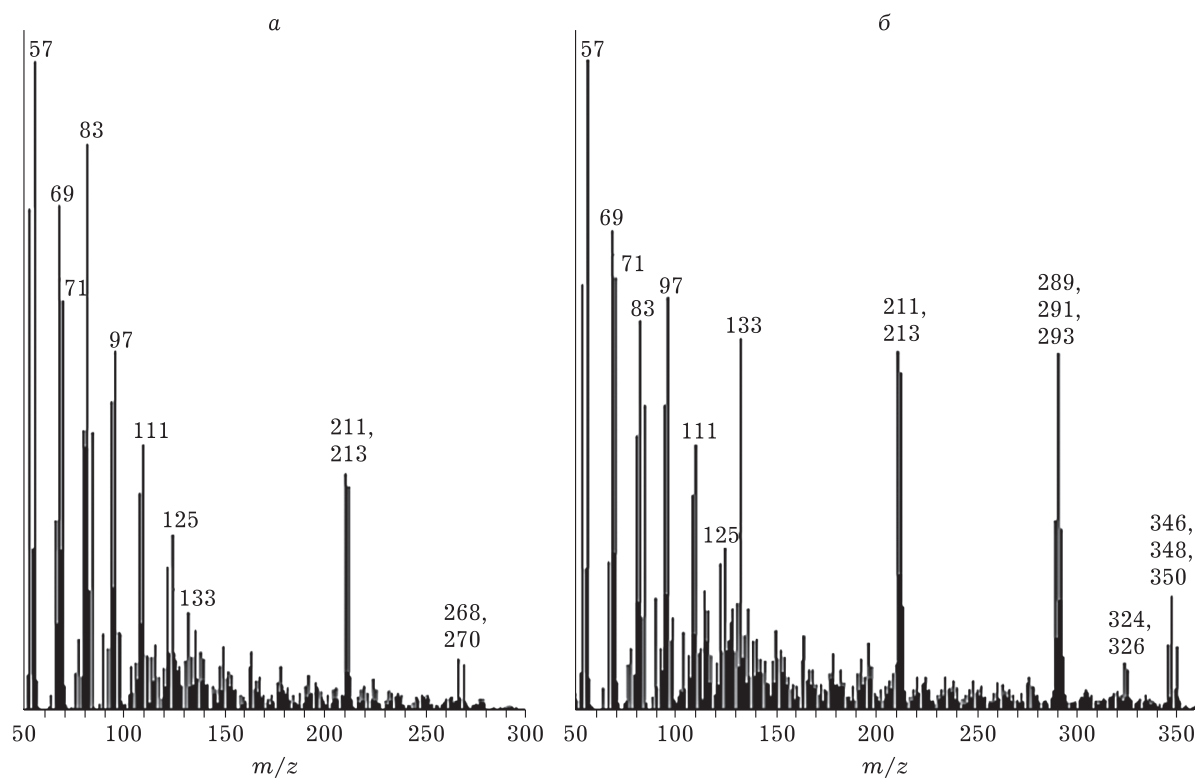


Рис. 2. Масс-спектры, доказывающие наличие в МАБ-БР монобромидов (а) и дибромидов (б) C_{14} -АТМБ. На рис. 2, б дублет с m/z 324, 326 соответствует монобромиду C_{18} -АТМБ.

мологов АТМБ в продуктах хемолиза четырех образцов масел. Пример идентификации бромидов C_{14} -АТМБ представлен на рис. 2.

В масс-спектре монобромида C_{14} -АТМБ содержатся три группы ионов (см. рис. 2, а). Это дублет молекулярного иона монобромида (m/z 268, 270), дублет основного осколочного иона $[M-C_4H_9]^+$ (m/z 211, 213), который образуется за счет бензильного разрыва изопреноидного заместителя при сохранении атома брома в качестве заместителя ароматического цикла. Наличие в масс-спектре менее интенсивного осколочного иона с m/z 133 означает, что элиминирование атома брома из молекулярного иона сопровождается перегруппировочным процессом Н-2 – переносом атома водорода к бензольному кольцу $[M-Br-C_4H_8]^+$. В масс-спектре дибромида C_{14} -АТМБ содержатся четыре группы ионов (см. рис. 2, б). Это триплет молекулярного иона дибромида (m/z 346, 348, 350), триплет основного осколочного иона $[M-C_4H_9]^+$ (m/z 289, 291, 293), который образуется из молекулярного иона за счет бензильного разрыва изопреноидного заместителя. Интенсивный дублет (m/z 211, 213) явно соответствует осколочному иону, который образуется из молекулярного иона за счет элиминирования одного атома брома с одновремен-

ным переносом атома водорода к бензольному кольцу $[M-Br-C_4H_8]^+$. Интенсивный осколочный ион с m/z 133, скорее всего, образуется путем элиминирования второго атома брома.

Обращает на себя внимание тот факт, что разность между молекулярным и основным осколочным ионом $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, который образуется за счет бензильного разрыва изопреноидного заместителя при сохранении атома брома в качестве заместителя ароматического цикла, в гомологическом ряду моно- и дибромидов АТМБ имеет нечетное значение и закономерно возрастает по мере увеличения длины изопреноидного заместителя от m/z 43 ($[M-C_3H_7]^+$) для C_{13} -АТМБ до 155 ($[M-C_{11}H_{23}]^+$) для C_{21} -АТМБ. На этом основании можно сделать заключение о том, что атом брома находится не в изопреноидной цепи, а в ароматическом цикле. Если бы атом брома находился у последнего атома углерода изопреноидного заместителя, была бы возможна его миграция к бензольному кольцу за счет скелетной перегруппировки С-8. Но в этом случае из молекулярного иона элиминируется олефин C_nH_{2n} , поэтому разность между молекулярным и осколочным ионом имела бы четное значение [21]. Следовательно, атом кислорода эфирной группы в “связанных” АТМБ непо-

средственно связан с атомом углерода бензольного кольца. Примеры образования моно- и дибромидов АТМБ при селективном разрыве эфирных мостиков в сложных высокомолекулярных образованиях масел природного битума Ашальчинского месторождения представлены в работе [16].

Нафталины

В процессе исследования мы пришли к выводу, что в случае би- и трициклических ароматических углеводородов, а также соответствующих серосодержащих соединений наиболее полную информацию из результатов ГХ-МС можно получить при раздельном анализе масс-спектров пиков каждого из гомологов по характеристическим ионам “чистых” соединений, их бромидов и дибромидов (см. табл. 1). При таком сравнительно трудоемком алгоритме анализа легче выявляются бромиды отдельных изомеров, закономерности их элюирования, особенности элиминирования атома брома из разных изомеров.

Из десяти исходных объектов методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 128, 142, 156, 170, 184) различные гомологи нафталина надежно идентифицированы в восьми (МИА, МОА, МУН, МАБ, МАБ-БИО, МРН, МНН, МСН). В МАЯН, МВЕН и продуктах их хемолиза (МАЯН-БР, МВЕН-БР) ни нафталины, ни их моно-, ди- и трибромиды не обнаружены. Ни в одном из продуктов хемолиза изученных объектов не обнаружены моно- и дибромиды незамещенного на-

фталина (Н). Следовательно, незамещенный Н не входит в перечень структурных фрагментов, связанных в изученных маслах через эфирный мостик. Набор моно- и дибромидов для гомологов Н среди продуктов хемолиза изученных объектов различается. Время элюирования монобромидов гомологов Н всегда больше, чем “чистых” соединений, а дибромидов – всегда больше, чем монобромидов. В совокупности по наличию в масс-спектре пиков соответствующих дублетов и триплетов зафиксированы моно- и дибромиды достаточно широкого набора гомологов, а именно (C_1-C_7)-Н. В масс-спектрах бромидов гомологов Н присутствуют интенсивный молекулярный ион и два типа осколочных ионов. Это проиллюстрировано на рис. 3, а на примере масс-спектра одного из изомеров дибромидов C_3 -Н.

Первый осколочный ион соответствует разрыву в молекулярном ионе (триплет с m/z 326, 328, 330) алифатического заместителя по β -связи к ароматическому циклу с образованием триплета иона с m/z 311, 313, 315 [21]. По разности между молекулярным и упомянутым осколочным ионом можно оценить максимальную длину алифатического заместителя в молекуле. На рис. 3, а эта разница m/z составляет 15 ($[M-CH_3]^+$), что соответствует бензильному разрыву этильного заместителя. Второй осколочный ион, который проявляется в масс-спектре в виде дублета с m/z 247, 249, соответствует потере атома брома из молекулярного иона $[M-Br]^+$ [21]. Оба эти процесса, как уже отмечалось, харак-

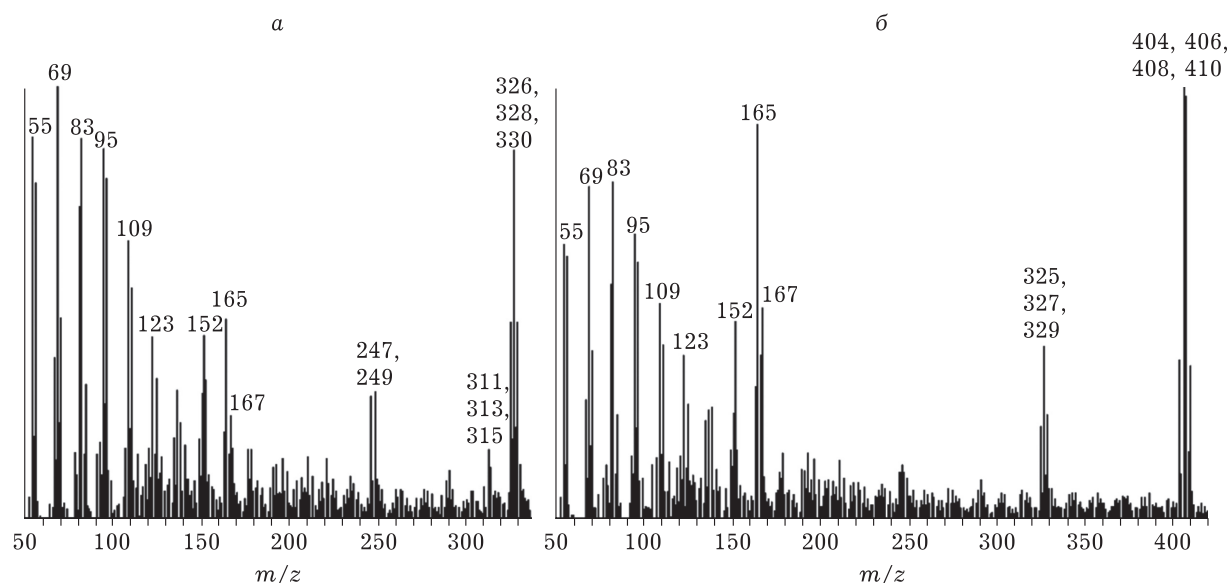


Рис. 3. Масс-спектры, доказывающие наличие в МУН-БР дибромидов (а) и трибромидов (б) C_3 -Н.

терны для бромидов алкилароматических соединений. Однако у бромидов алкилнафталинов, выявленных нами, в отличие от бромидов моноциклических АТМБ, элиминирование атома брома из молекулярного иона не сопровождается перегруппировочным процессом Н-2 с переносом атома водорода к ароматическому ядру молекулы. Как следует из наших наблюдений, начиная с (C_2-C_3) -Н на хроматограмме моно- и дибромидов каждого из гомологов до C_7 -Н присутствует несколько пиков изомеров, различающихся максимальной длиной алкильного заместителя.

Установлено, что для упомянутых гомологов изомер с максимальной длиной алкильного заместителя имеет наименьшее время элюирования. Для него также характерна наибольшая по отношению к молекулярному иону интенсивность иона $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ и наименьшая интенсивность иона $[M-Br]^+$. Увеличение времени элюирования, как правило, сопровождается снижением максимальной длины алкильного заместителя (более равномерным распределением алифатических атомов углерода по ароматическому ядру), снижением интенсивности иона $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, но увеличением интенсивности иона $[M-Br]^+$ по отношению к молекулярному иону.

Только в трех образцах (МУН-БР, МАБ-БР, МНН-БР) обнаружены явные признаки наличия трибромидов алкилнафталинов. Если в МАБ-БР и МНН-БР присутствуют только изомеры трибромида C_3 -Н, то для МУН-БР набор гомологов шире: (C_2-C_4) -Н. Для этого образца в масс-спектрах соответствующих пиков содержатся квадруплеты молекулярных ионов (m/z 390, 392, 394, 396); (m/z 404, 406, 408, 410); (m/z 418, 420, 422, 424) с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1, характерные для трибромидов (C_2-C_4) -Н. Масс-спектр одного из изомеров трибромида C_3 -Н представлен на рис. 3, б. В нем присутствует квадруплет молекулярного иона (m/z 404, 406, 408, 410). Как и для моно- и дибромидов, трибромиды перечисленных гомологов нафталина характеризуются наличием в масс-спектре осколочного иона $[M-Br]^+$ (триплет с m/z 325, 327, 329, см. рис. 3, б).

Фенантрены

Из десяти исходных масел методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 178, 192, 206, 220, 234) фенантрен (Ф) и его различные гомологи надежно идентифицированы в девяти.

Только в МВЕН их не удалось обнаружить. В продуктах хемолиза только в МНН-БР идентифицирован трибромид C_2 -Ф по характерному квадруплету молекулярного иона (m/z 440, 442, 444, 446) и триплету осколочного иона $[M-Br]^+$ (m/z 361, 363, 365). Набор гомологов Ф среди “чистых” соединений, моно- и дибромидов для продуктов хемолиза изученных объектов отличается. Состав “чистых” соединений в продуктах хемолиза не всегда совпадает с набором гомологов Ф в исходных маслах. Как правило, снижается число обнаруженных соединений за счет “высокомолекулярных” гомологов Ф с тремя и четырьмя атомами углерода в заместителях ароматического ядра. После реакции с BBr_3 в нескольких образцах (МАЯН-БР, МРН-БР, МВЕН-БР) не обнаружены моно- и дибромиды ни одного из гомологов Ф. Это означает, что исходные масла соответствующих нефтей не содержат Ф и его гомологов, связанных через эфирные мостики с другими компонентами масел. Для семи образцов по наличию в масс-спектре дублетов соответствующих молекулярных и осколочных ионов идентифицированы в совокупности монобромида Ф и его гомологов (C_1-C_4) -Ф. Масс-спектр, доказывающий наличие в МУН-БР монобромида Ф, представлен на рис. 4, а. Показано, что во всех семи образцах продуктов хемолиза, содержащих монобромид Ф, при ГХ-МС-анализе он всегда элюируется одним пиком. Библиотека NIST 02 с высокой вероятностью идентифицирует его как 9-бромфенантрен.

Монобромиды метилфенантрена (МФ) элюируются в составе как минимум четырех пиков, т. е. представлены изомерами, которые отличаются взаимным расположением метильной группы и атома брома. Масс-спектры этих изомеров заметно различаются по соотношению интенсивности молекулярного иона (m/z 270, 272) и осколочного иона $[M-Br]^+$ (m/z 191), обусловленного элиминированием атома брома из молекулярного иона. Для монобромидов гомологов Ф с числом атомов углерода в заместителях ароматического цикла от двух до четырех в масс-спектре дополнительно присутствуют осколочные ионы $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, соответствующие бензильному разрыву [21]. Дибромиды Ф и его гомологов по наличию в масс-спектре триплетов молекулярных ионов, триплетов и дублетов осколочных ионов обнаружены в четырех образцах: МУН-БР, МАБ-БР, МНН-БР, МСН-БР. Их состав в совокупности также варьирует от дибромида Ф до дибромида C_4 -Ф. Для диброми-

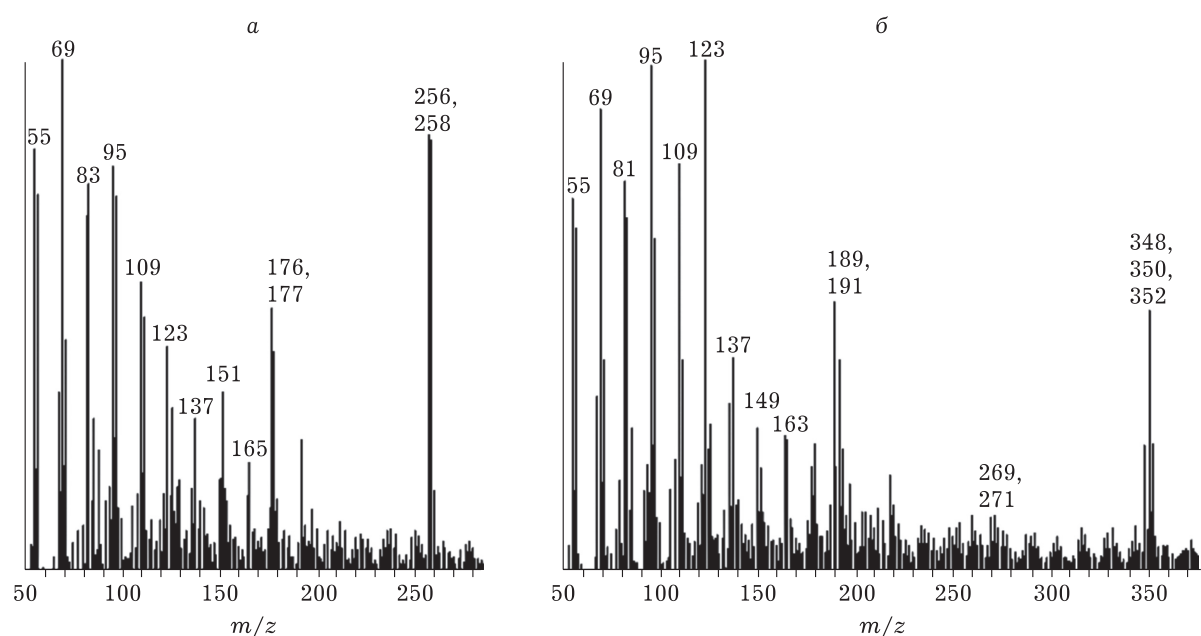


Рис. 4. Масс-спектры, доказывающие наличие в МУН-БР монобромида фенантрена (а) и дибромида метилфенантрена (б).

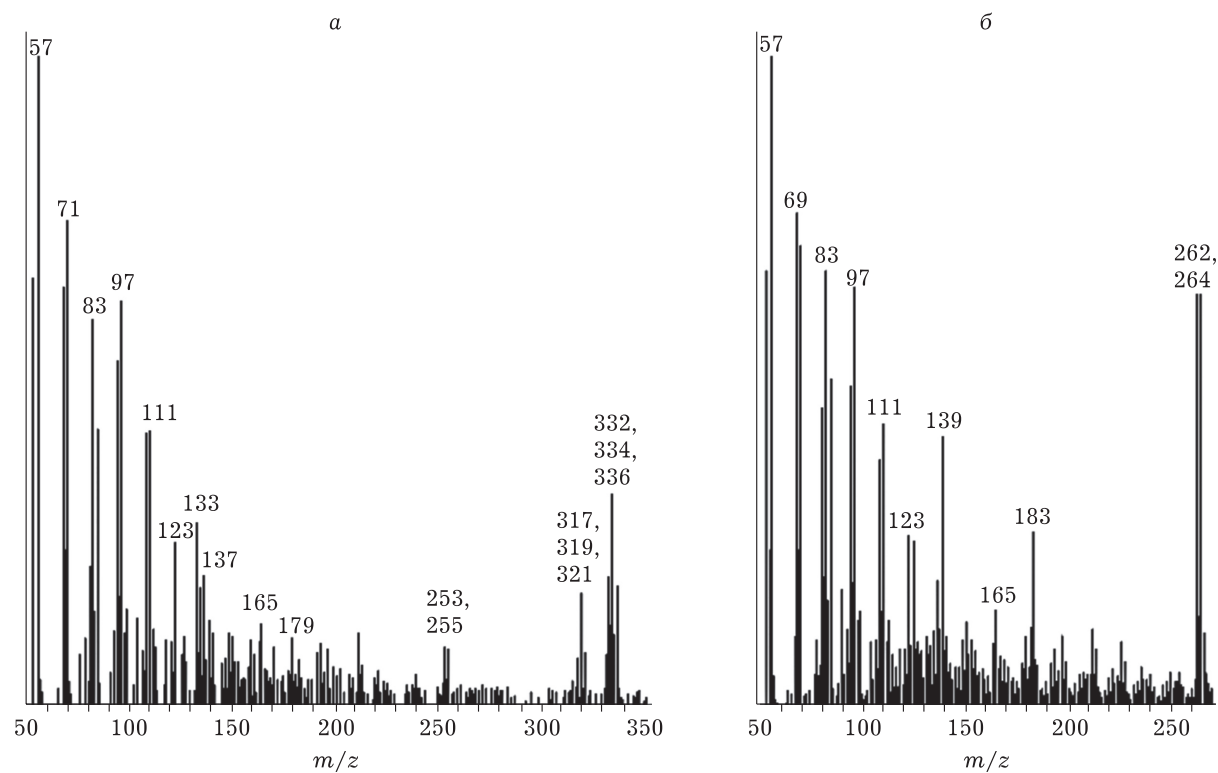


Рис. 5. Масс-спектры, доказывающие наличие в МИА-БР дибромида C_3 -бензотиофена (а) и в МАБ-БР монобромида дибензотиофена (б).

дов Φ , элюирующихся при ГХ-МС-анализе в виде нескольких пиков в масс-спектре, характерна очень низкая относительная интенсивность дублета осколочного иона $[M-Br]^+$. В дибромидах C_1 - Φ и C_2 - Φ она несколько возрастает.

Масс-спектр, доказывающий наличие в МУН-БР дибромида МФ, представлен на рис. 4, б. Триплет (m/z 348, 350, 352) соответствует молекулярному иону, а дублет (m/z 269, 271) – его осколочному иону $[M-Br]^+$.

Бензотиофены

Из десяти исходных масел методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических осколочных ионов (m/z 147, 161, 175) гомологи бензотиофена (БТ) надежно идентифицированы в пяти. Наиболее широкое ММР (от C_1 -БТ до C_{15} -БТ) характерно для МИА. В МОА, МАЯН, МРН, МНН и МВЕН гомологи БТ не удалось обнаружить. В продуктах хемолиза перечисленных образцов не были обнаружены ни “чистые” соединения, ни их бромиды. Для оставшихся пяти образцов в продуктах хемолиза не были обнаружены монобромиды и трибромиды гомологов БТ. Набор дибромидов гомологов БТ для продуктов хемолиза объектов, в которых они найдены (МИА-БР, МУН-БР, МАБ-БР, МАБ-БИО-БР), различается. В совокупности в четырех перечисленных образцах идентифицированы дибромиды (C_2 - C_6)-БТ. Они идентифицированы по наличию в масс-спектре триплетов соответствующих молекулярных ионов, триплетов осколочных ионов $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ и дублетов осколочных ионов $[M-Br]^+$. Как уже указывалось, такие направления фрагментации характерны для бромидов ароматических соединений [21]. Масс-спектр, доказывающий наличие дибромидов C_3 -БТ в МИА-БР, представлен на рис. 5, а.

Он содержит триплет молекулярного иона (m/z 332, 334, 336), триплет осколочного иона $[M-CH_3]^+$ (m/z 317, 319, 321), соответствующего бензильному разрыву самого длинного алкильного заместителя (этильной группы), и дублет осколочного иона (m/z 253, 255), соответствующего элиминированию атома брома из молекулярного иона. Наиболее широкий набор дибромидов (от C_3 -БТ до C_6 -БТ) обнаружен в МИА-БР. Дибромиды перечисленных гомологов БТ элюируются в составе нескольких пиков, что свидетельствует о наличии у каждого из гомологов нескольких изомеров, различающихся максимальной длиной алкильного заместителя и, возможно, взаимным положением атомов брома. Их масс-спектры заметно разнятся по соотношению интенсивности молекулярного иона и двух типов осколочных ионов: $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ и $[M-Br]^+$. Установлено, что аналогично бромидам алкилнафталинов для изомера с максимальной длиной алкильного заместителя характерны наибольшая интенсивность иона $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ и наименьшая интенсивность иона $[M-Br]^+$ по отношению к молекулярному иону. Снижение максимальной длины алкильного заместителя со-

провождается уменьшением относительной интенсивности иона $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, но увеличением относительной интенсивности иона $[M-Br]^+$.

Дибензотиофены

Из десяти исходных масел методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 184, 198, 212, 226, 240) различные гомологи дибензотиофена (ДБТ) от незамещенного соединения до C_4 -ДБТ надежно идентифицированы в шести. В МОА, МРН, МНН и МВЕН их не удалось обнаружить. В продуктах хемолиза перечисленных образцов ни “чистые” соединения, ни их бромиды не установлены. Для оставшихся шести образцов в продуктах хемолиза отсутствуют трибромиды ДБТ и его гомологи. Набор гомологов ДБТ среди “чистых” соединений, моно- и дибромидов в продуктах хемолиза изученных объектов различается. Состав “чистых” соединений в продуктах хемолиза не всегда совпадает с набором соединений в исходных маслах. Как правило, аналогично алкилфенантрамам, происходит снижение числа обнаруженных соединений за счет “высокомолекулярных” гомологов ДБТ с тремя и четырьмя атомами углерода в заместителях ароматического ядра. После реакции с VBr_3 только в МАЯН-БР не обнаружены моно- и дибромиды ни одного из гомологов ДБТ, хотя в исходном образце и продуктах хемолиза “чистые” соединения были идентифицированы. Это означает, что исходные масла не содержат дибензотиофена и его гомологов, связанных через эфирные мостики. Для пяти образцов (МИА-БР, МУН-БР, МАБ-БР, МАБ-БИО-БР, МСН-БР) по наличию в масс-спектре хроматографических пиков дублетов соответствующих молекулярных и осколочных $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ ионов идентифицированы в совокупности монобромиды ДБТ и (C_1 - C_2)-ДБТ. В перечисленных образцах также обнаружены дибромиды по наличию в масс-спектре хроматографических пиков триплетов соответствующих молекулярных и осколочных $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ ионов. Их состав в совокупности также варьирует от дибромидов ДБТ до дибромидов C_3 -ДБТ. Аналогично монобромиду Ф в продуктах хемолиза монобромид ДБТ при ГХ-МС-анализе всегда элюируется одним пиком и, соответственно, представлен одним изомером. Его масс-спектр (см. рис. 5, б) в МАБ-БР представлен дублетом молекулярного иона (m/z 262, 264) и осколочным ионом (m/z 183), соответствующим элиминированию атома брома из мо-

лекулярного иона $[M-Br]^+$. Монобромиды метилдибензотиофенов элюируются в составе нескольких пиков, что соответствует наличию нескольких изомеров с различным положением атома брома и метильного заместителя. Их масс-спектры заметно различаются по соотношению интенсивности молекулярного иона и осколочного иона $[M-Br]^+$. Для монобромидов гомологов с числом атомов углерода в заместителях ароматического цикла от двух до четырех в масс-спектре дополнительно присутствуют осколочные ионы $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, соответствующие бензильному разрыву [21].

Дибромиды незамещенного ДБТ при ГХ-МС-анализе элюируются в составе нескольких пиков, что соответствует наличию нескольких изомеров с различным взаимным положением атомов брома. В их масс-спектре относительная интенсивность осколочного иона $[M-Br]^+$ очень низкая. В дибромиде гомологов (C_1-C_3) -ДБТ она заметно возрастает.

Следует отметить, что в процессе мониторинга масс-спектров пиков в хроматограммах, записанных по характеристическим молекулярным и осколочным ионам (см. табл. 1), помимо бромидов описанных выше соединений были дополнительно выявлены монобромиды C_6 -дифенила, C_4 -тетралина, дибромиды (C_2-C_5) -дифенилов, C_1 -тетралина, флуорена и C_2 -флуорена, трибромиды (C_1-C_2) -флуоренов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен ГХ-МС-анализ бромидов органических соединений, образующихся путем селективного разрыва (хемолиза) связи С-О под действием BBr_3 в простых и/или сложных эфирах компонентов масел десяти нефтей и природных битумов. Для большинства изученных образцов в продуктах хемолиза связи С-О отсутствуют моно- и дибромиды соединений алифатического и нафтенового характера: алканов, алкилциклогексанов, прегнанов и стеранов, хейлантанов и гопанов. Лишь в продуктах хемолиза двух образцов (масла ашальчинской мальты и масла продуктов ее биodeградации в лабораторных условиях) обнаружены признаки наличия монобромидов n -алканов с полиэкстремальным (пилообразным) молекулярно-массовым распределением.

В совокупности в продуктах селективного разрыва эфирных мостиков идентифицированы монобромиды следующих соединений аромати-

ческого характера: алкилбензолы, в основном $(C_{13}-C_{22})$ -алкилтриметилбензолы, (C_1-C_7) -нафталины, фенантрен и (C_1-C_4) -фенантрены, дибензотиофен и (C_1-C_2) -дибензотиофены. Эпизодически встречаются монобромиды C_6 -дифенила, C_4 -тетралина.

Среди дибромидов идентифицированы дибромиды следующих соединений ароматического характера: алкилбензолов, в основном $(C_{13}-C_{21})$ -алкилтриметилбензолов, (C_1-C_7) -нафталинов, фенантрена и (C_1-C_4) -фенантронов, (C_2-C_6) -бензотиофенов, дибензотиофена и (C_1-C_3) -дибензотиофенов. Эпизодически встречаются дибромиды (C_2-C_5) -дифенила, метилтетралина, флуорена и C_2 -флуорена.

В ограниченном числе образцов идентифицированы трибромиды (C_2-C_4) -нафталинов, C_2 -фенантрена, (C_1-C_2) -флуоренов.

Монобромиды незамещенных фенантрена и дибензотиофена представлены только одним изомером. Моно- и дибромиды гомологов нафталина, фенантрена, бензотиофена и дибензотиофена представлены несколькими изомерами, различающимися максимальной длиной алкильной цепи и взаимным положением алкильных заместителей и брома. Дибромиды соединений ароматического характера встречаются гораздо реже, чем монобромиды, а трибромиды – гораздо реже, чем дибромиды.

Наличие перечисленных бромидов в продуктах селективного разрыва связи С-О эфирных мостиков свидетельствует о том, что соответствующие алифатические, ароматические и ароматические серосодержащие соединения частично присутствуют в маслах в виде структурных фрагментов, связанных через один и гораздо реже через два и три эфирных мостика с другими фрагментами компонентов масел. Перечень, состав и относительное содержание структурных фрагментов, связанных через эфирные мостики, различаются в маслах различных нефтей и природных битумов.

В продуктах хемолиза практически всех образцов также идентифицированы этиловые эфиры алифатических кислот с явным преобладанием четных. Как правило, преобладает этиловый эфир кислоты C_{16} , вторым по относительному содержанию является этиловый эфир кислоты C_{18} . Наиболее широкий гомологический ряд этиловых эфиров карбоновых кислот (от C_{12} до C_{30}) характерен для продуктов хемолиза масел биodeгразированной в лабораторных условиях мальты Ашальчинского месторождения. В этом образце идентифицированы эфиры четных кислот (от

C_{12} до C_{30} с максимумом на C_{16}) и нечетных кислот (от C_{13} до C_{27} с максимумом на C_{15}).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031200185-6).

Автор благодарит Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставление масс-спектрометра высокого разрешения Termo Scientific DFS (Германия).

Автор выражает благодарность О. С. Бакановой за проведение реакций разрыва эфирных мостиков в маслах нефтей и природных битумов, описанных в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltene and occluded biomarkers // *Org. Geochem.* 2016. Vol. 91. P. 3–15.
- 2 Moud A. A. Asphaltene induced changes in rheological properties: A review // *Fuel*. 2022. Vol. 316. Art. 123372.
- 3 Nguyen M. T., Nguyen D. L. T., Xia C., Nguyen T. B., Shokouhimehr M., Sana S. S., Grace A. N., Aghbashlo M., Tabarabaei M., Sonne C., Kim S. Y., Lam S. S., Le Q. V. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives // *Fuel Process. Technol.* 2021. Vol. 213. Art. 106681.
- 4 Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: Sulfide, ether, and ester linkages // *Energy Fuels*. 1997. Vol. 11, No. 5. P. 1171–1187.
- 5 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Faraji F., Lown E. M., Peng P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 207–227.
- 6 Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltene and kerogens // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 248–265.
- 7 Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав структурных фрагментов, связанных эфирными и сульфидными мостиками в молекулах смолистых веществ природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, № 3. С. 285–290.
- 8 Сагаченко Т. А., Сергун В. П., Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С. Химическая природа масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов природного битума Ашальчинского месторождения Татарстана // *Химия твердого топлива*. 2015. № 6. С. 12–18.
- 9 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
- 10 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57, № 1. С. 33–40.
- 11 Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltene of light and heavy oils: Their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7971–7982.
- 12 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Смолистые и асфальтены нефтей различной химической природы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 1. С. 91–98.
- 13 Антипенко В. Р., Чешкова Т. В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // *Известия Томского политехн. ун-та*. 2014. Т. 324, № 3. С. 16–21.
- 14 Антипенко В. Р., Баканова О. С., Филатов Д. А. Изменение состава масел ашальчинской нефти при ее биодеградациии аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59, № 5. С. 508–515.
- 15 Антипенко В. Р., Баканова О. С. Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 2. С. 153–163.
- 16 Баканова О. С., Антипенко В. Р. Новый подход к определению структуры фрагментов, связанных через эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 1. С. 109–114.
- 17 Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 18 Воробьева Н. С., Петров Ал. А. “Неразделяемая” смесь углеводородов нефти // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43, № 1. С. 3–6.
- 19 Gough M. A., Rowland S. J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // *Nature*. 1990. Vol. 334. P. 648–650.
- 20 Killips S. D., Al-Juboori M. A. H. A. Characterisation of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum // *Org. Geochem.* 1990. Vol. 15, No. 2. P. 147–160.
- 21 Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
- 22 Антипенко В. Р., Голубина О. А., Гончаров И. В., Носова С. В., Остроухов С. Б. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47, № 3. С. 172–180.