

УДК 541.1

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ  
"КОНТИНЕНТАЛЬНОГО" ТИПА****С.А. Шуткова<sup>1</sup>, М.Ю. Долوماتов<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>*Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, Россия*

E-mail: Svetlana-Shutkova@yandex.ru

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной университет, Россия*<sup>3</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

E-mail: mdolomatov@bk.ru

*Статья поступила 5 декабря 2016 г.**С доработки — 24 июня 2017 г.*

Исследована надмолекулярная, электронная и химическая структура молекул нефтяных асфальтенов. Исследования проведены методами квантовой химии и молекулярной механики. Квантово-химический расчет структурно-химических параметров димеров и тримеров нефтяных асфальтенов был выполнен методом DFT/B3LYP. Полученные уточненные величины потенциала ионизации и сродства к электрону молекул нефтяных асфальтенов, их димеров и тримеров хорошо согласуются с данными электронной спектроскопии. Результаты исследования геометрической структуры димеров и тримеров нефтяных асфальтенов подтвердили данные о непланарной структуре асфальтенов.

DOI: 10.26902/JSC20170702

**Ключевые слова:** нефтяные асфальтены, электронная структура, химическая структура, методы квантовой химии, метод молекулярной механики, димеры, тримеры, потенциал ионизации, сродство к электрону, структура нефтяных асфальтенов.

По данным [1—3], асфальтены содержатся в нефтях (до 0,1—45 мас.%), природных асфальтах и битумах (до 73 мас.%), в высококипящих фракциях процессов нефтепереработки (до 11—30 мас.%). Элементный анализ показал, что асфальтены содержат до 88 % углерода, до 10 % водорода и до 14 % гетероатомов: кислорода, азота, серы и металлов [2—5]. Установлено, что в макромолекулах асфальтенов содержатся ароматические ядра различного размера (от моно- до пентациклических и более) с преобладанием небольших ядер. Гетероатомы содержатся во фрагментах макромолекул асфальтенов: атомы N встречаются в гетероароматических фрагментах пиридинного, пиррольного и порфиринового (металлокомплексного) характера [6]; атомы S — в форме сульфидных, тиольных групп и в составе тиофенных циклов; атомы O — в виде гидроксильных (фенольных, спиртовых), карбоксильных, эфирных, карбонильных групп и фурановых колец.

Согласно различным исследованиям [7—14], асфальтены в растворе толуола при концентрации выше 100 мг/л образуют молекулярные частицы в виде отдельных нефтено-ароматических плоских конденсированных структур, имеющих боковые алкильные заместители с молекулярной массой от 400 до 1200 а.е.м., а при более высокой концентрации наночастицы находятся в виде агрегатов из 8—10 молекул [7, 8]. На сегодняшний день приняты две модели агрегации асфальтенов — модель "континентального" типа и структура типа "архипелаг" [15, 16]. Основой молекул асфальтенов "континентального" типа является ядро из конденсированных

ароматических колец, окруженное алифатической периферией [15]. Молекулы асфальтенов типа "архипелаг" составлены из нескольких групп конденсированных колец, связанных между собой короткими алифатическими боковыми цепочками [17, 18]. Предполагается, что асфальтеновые наноагрегаты формируются из молекул именно "континентального" типа [14]. В случае молекул типа "архипелаг" образование подобных наноагрегатов (стэкинг-структур) маловероятно. За последние 10 лет были получены многочисленные экспериментальные доказательства иерархической структуры асфальтенов, а также "континентального" строения молекулы асфальтенов. Принципиальное отличие заключается в том, что молекулы "континентального" типа путем стэкинг-взаимодействия ароматических ядер могут образовывать стопкообразные наноагрегаты. Имеются данные, подтверждающие образование жидкокристаллической фазы лиотропного типа в нефтяных асфальтенах. Так, с применением Hot-Stage электронной микроскопии установлено существование амфолитной, лиотропной жидкокристаллической фазы в растворах нефтяных асфальтенов различного происхождения [19], показано, что в формировании жидкокристаллических структур участвуют области поликонденсированной ароматики и боковые алкильные заместители. В работе отмечается "отрицательный вклад" в стэкинг насыщенных колец и боковых заместителей, которые ограничивают рост асфальтеновых агрегатов за счет отклонения от планарности и стерического наложения боковых заместителей. Предполагается, что молекулы, участвующие в стэкинге, изменяют свою конформацию, при этом нарушение планарности ароматического ядра асфальтеновой молекулы способствует стабилизации агрегатов. С учетом полученных данных о непланарной структуре асфальтенов [20, 21] существующие представления о надмолекулярной структуре асфальтенов нуждаются в дальнейшем изучении.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств молекул асфальтенов "континентального" типа на примере модельных молекул, их димеров и тримеров с применением методов квантовой химии.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследования структурных характеристик модельных молекул нефтяных асфальтенов проводили с использованием метода молекулярной механики. Расчет электронной структуры нефтяных асфальтенов выполняли методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G\*. Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN.

Для исследования структурных характеристик модельных молекул нефтяных асфальтенов (табл. 1) использовали структуры, полученные по результатам обобщения аналитических дан-

Т а б л и ц а 1

Структура модельных фрагментов нефтяных асфальтенов

Асфальтен	Мол. масса, а.е.м.	Число аром. колец	Число нафтен. колец	$n_{sp^2}/n_{sp^3}$	Количество атомов				$(C/H)_{\text{мол}}$
					C	H	O	N	
<b>Молекула 1</b>									
Мономер	569	12	1	4,00	45	28	0	1	18,62
Димер	1234	24	2	3,13	95	66	0	2	17,27
Тример	1825	36	3	3,38	140	103	0	3	16,31
<b>Молекула 2</b>									
Мономер	569	5	3	1,37	39	39	3	1	12,00
Димер	1206	10	6	1,13	83	86	6	2	10,85
Тример	1839	15	9	1,08	127	129	9	3	11,81
<b>Молекула 3</b>									
Мономер	629	4	5	0,87	47	51	3	1	10,12
Димер	1326	8	10	0,78	91	110	6	2	9,93
Тример	2079	12	15	0,71	144	165	9	3	10,47

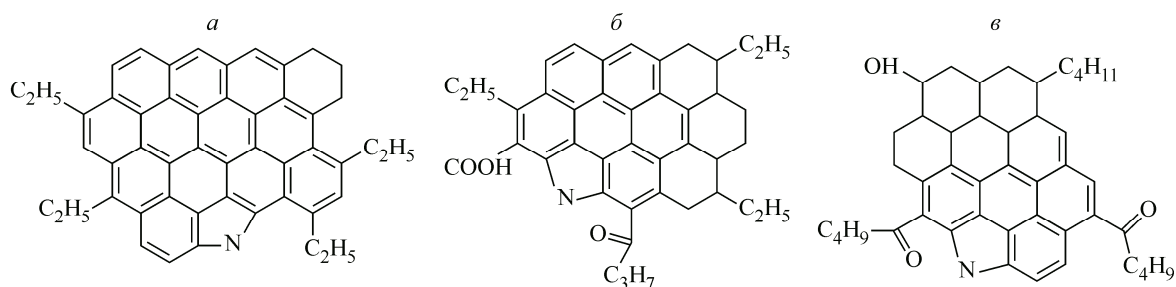


Рис. 1. Структура молекулярного фрагмента молекулы 1 (а), 2 (б) и 3 (в) нефтяных асфальтенов

ных. Структуры различаются отношением числа атомов в состоянии  $sp^2$ -гибридизации к числу атомов, находящихся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Значения отношений  $n_{sp^2}/n_{sp^3}$  находятся в интервале от 0,71 до 4,00. Молекулярные массы модельных молекул находятся в интервале от 569 до 2079 а.е.м. Отношение  $(C/H)_{\text{мол}}$  изменяется в пределах от 9,93 до 18,62. Для учета гетероатомов рассмотрены структуры, содержащие пиррольные кольца, сульфоксидные, карбоксильные, альдегидные и ОН-группы в арильном положении. В каждой из модельных структур имеются цепочки заместителей. В модельных молекулах димеров и тримеров ароматические фрагменты соединены длинноцепочными алкановыми мостиками.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования структурных характеристик модельных молекул нефтяных асфальтенов использовали структуры, молекулярные массы которых находятся в пределах от 569 до 629 а.е.м. Структура молекулярных фрагментов показана на рис. 1.

Результаты исследования электронной структуры асфальтенов (рис. 2 и 3) приведены в табл. 2.

Рассчитанные потенциалы ионизации модельных молекул нефтяных асфальтенов находятся в интервале от 5,30 до 6,82 эВ (для свободнорадикальных от 4,18 до 5,27 эВ), сродства к электрону — в диапазоне от 0,95 до 1,45 эВ (свободнорадикальных — от 1,91 до 2,21 эВ) (см. табл. 2). Дипольные моменты молекул находятся в пределах от 2,75 до 5,31 Д.

Исследования структуры молекул нефтяных асфальтенов показали, что ароматические фрагменты находятся в одной плоскости (см. рис. 2). Алкильные группы, замещающие водород в ароматических кольцах по периферии, существенно непланарны плоскости ароматических колец.

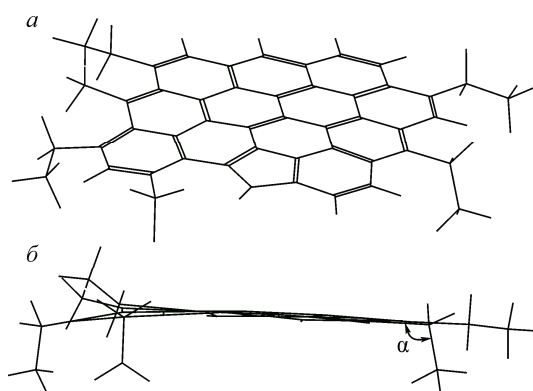


Рис. 2. Структура молекулы 1: в плоскости ароматического фрагмента (а); в плоскости, перпендикулярной плоскости ароматического фрагмента, где  $\alpha$  — угол между плоскостью ароматических колец и цепочкой заместителей (б)

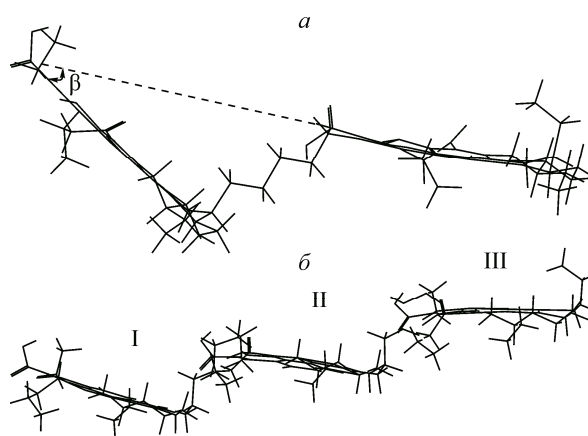


Рис. 3. Структура димера (а) и тримера (б) молекулы 2

Т а б л и ц а 2

*Электронная структура модельных молекул нефтяных асфальтенов*

Асфальтен	Молекулы		Свободные радикалы		Дипольный момент, Д	Угол $\beta$ , град.
	ПИ, эВ	СЭ, эВ	ПИ, эВ	СЭ, эВ		
Молекула 1						
Мономер	5,30	1,45	4,18	1,91	2,75	—
Димер	5,29	1,50	4,17	1,88	5,72	169
Тример	5,26	1,53	4,15	1,86	8,14	157, 172
Молекула 2						
Мономер	6,82	0,95	5,27	2,21	5,31	—
Димер	6,83	1,00	5,28	2,18	10,28	145
Тример	6,74	1,04	5,21	2,16	14,88	169, 170
Молекула 3						
Мономер	6,23	1,08	4,84	2,13	3,41	—
Димер	6,21	1,06	4,83	2,15	6,86	178
Тример	5,59	1,19	4,67	2,07	10,40	156, 162

Угол  $\alpha$  (см. рис. 2) между алкильной цепочкой и виртуальной плоскостью бензольных колец принимает значения в интервале от 109,9 до 111,6°.

Димеры нефтяных асфальтенов состоят из двух молекул, соединенных алкановой цепочкой, состоящей из пяти атомов углерода (см. рис. 3). Исследования димера молекулы 1 показали, что угол  $\beta$  между плоскостями молекулярных фрагментов равен 169°. Угол  $\beta$  между плоскостями фрагментов димера молекулы 2 равен 145° (см. рис. 3). В структуре димера молекулы 3 угол  $\beta$  равен 178°, т.е. они почти параллельны. Угол  $\alpha$  между алкильной цепочкой и виртуальной плоскостью бензольных колец во всех димерах принимает значения в интервале от 108,7 до 110,9°.

Рассчитанные потенциалы ионизации молекул димеров нефтяных асфальтенов находятся в интервале от 5,29 до 6,83 эВ (свободнорадикальных фрагментов — от 4,17 до 5,28 эВ), сродства к электрону молекулярных димеров — в диапазоне от 1,00 до 1,50 эВ (свободнорадикальных — от 1,88 до 2,18 эВ) (см. табл. 2). Дипольные моменты димеров находятся в пределах от 5,72 до 10,28 Д.

Тримеры нефтяных асфальтенов состоят из трех молекулярных фрагментов, соединенных между собой двумя алкановыми цепочками, каждая из которых состоит из пяти атомов углерода. Исследования тримера молекулы 1 показали, что угол  $\beta$  между I и II плоскостями молекулярных фрагментов равен 157°, а между II и III плоскостями — 172°. Угол  $\beta$  между I и II плоскостями фрагментов тримера молекулы 2 равен 169°, между II и III плоскостями — 170° (см. рис. 3, б). Угол  $\beta$  между I и II плоскостями фрагментов тримера молекулы 3 равен 156°, между II и III плоскостями — 162°. Значения угла  $\alpha$  между алкильной цепочкой и виртуальной плоскостью бензольных колец во всех тримерах находятся в интервале от 109,4 до 111,3°.

Рассчитанные потенциалы ионизации тримеров нефтяных асфальтенов имеют значения в интервале от 5,26 до 6,74 эВ (свободнорадикальных фрагментов — от 4,15 до 5,21 эВ). Сродства к электрону — от 1,04 до 1,53 эВ (свободнорадикальных от 1,86 до 2,16 эВ) (см. табл. 2). Дипольные моменты тримеров — от 8,14 до 14,88 Д.

**ВЫВОДЫ**

1. Полученные уточненные величины ПИ и СЭ молекул нефтяных асфальтенов, их димеров и тримеров хорошо согласуются с данными электронной спектроскопии [20]. Рассчитанные потенциалы ионизации молекул нефтяных асфальтенов находятся в интервале от 5,26 до

6,83 эВ (свободнорадикальных фрагментов — от 4,15 до 5,28 эВ), сродства к электрону молекул — в диапазоне от 0,95 до 1,53 эВ (свободнорадикальных фрагментов — от 1,86 до 2,21 эВ). Низкие значения потенциалов ионизации и высокие значения сродства к электрону означают возможность образования молекулярных комплексов с переносом заряда и формирование за счет этого кластеров нефтяных асфальтенов.

2. Исследования структуры модельных молекул нефтяных асфальтенов показали, что плоскости ароматических фрагментов димеров и тримеров непараллельны между собой.

Результаты исследования структуры димеров и тримеров нефтяных асфальтенов подтвердили сделанные ранее предположения [ 20, 21 ] о непланарной структуре асфальтенов. Вероятно, молекулы, участвующие в стеклинге, изменяют свою конформацию, что способствует стабилизации агрегатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Снайп Д.* Анализ нефти. Справочник / Пер. с англ. Л.Г. Нехамкиной, Е.А. Новикова. (Handbook of Petroleum Analysis). – М.: Профессия, 2010.
2. *Sharma C.D., Bhagat S.D., Erhan S.Z.* // *Petrol. Sci. Technology.* – 2007. – **25**. – P. 93 – 104.
3. *Rajagopal K., Silva S.M.* // *Brazil. J. Chem. Engineer.* – 2004. – **21**, N 4. – P. 601.
4. *Merino-Garcia D., Shaw J.M., Carrier H., Yarranton H.W., Goual L.* // *Energy Fuels.* – 2010. – **24**, N 4. – P. 2175.
5. *Spiecker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K., Spiecker P.M.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2003. – **220**. – P. 9 – 27.
6. *Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Van Elp J., George S.J., Chen J., Cramer S.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – **115**, N 1. – P. 252.
7. *Hortal A.R., Martinez-Haya B., Lobato M.D., Pedrosa J.M., Lago S.* // *J. Mass Spectr.* – 2006. – **41**, N 7. – P. 960.
8. *Lisitz N.V., Freed D.E., Sen P.N., Song Y.Q.* // *Energy Fuels.* – 2009. – **23**, N 3. – P. 1189.
9. *Betancourt S.S., Ventura G.D., Pomerantz A.E., Vilorio O., Dubost F.X., Zuo J., Monson G., Bustamante D., Purcell J.M., Nelson R.K., Rodgers R.P., Reddy C.M., Marshall A.G., Mullins O.C.* // *Energy Fuels.* – 2009. – **23**, N 3. – P. 1178.
10. *Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X.* // *Energy Fuels.* – 2011. – **25**, N 7. – P. 3125.
11. *Alshareef A.H., Scherer A., Tan X., Azyat K., Jeffrey M., Stryker J.M., Rik R., Tykwinski R.R., Murray R., Gray M.R.* // *Energy & Fuels.* – 2012. – **26**, N 3. – P. 1828.
12. *Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.* // *Anal. Chem.* – 1961. – **33**, N 11. – P. 1587.
13. *Bagheri S.R., Bazyleva A., Gray M.R., McCaffrey W.C., Shaw J.M.* // *Energy Fuels.* – 2010. – **24**, N 8. – P. 4327.
14. *Groenzin H., Mullins O.C.* // *Energy Fuels.* – 2000. – **14**, N 3. – P. 677.
15. *Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N.* // *Energy Fuels.* – 2011. – **25**. – P. 1597.
16. *Dmitriev D.E., Golovko A.K.* // *Chemistry for Sustainable Development.* – 2010. – **18**. – P. 171.
17. *Мургуич Х.* Физико-химические свойства дисперсных систем и нефтегазовые технологии. – Ижевск, 2007.
18. *Murgich J., Abanero J.A., Strausz O.P.* // *Energy Fuels.* – 1999. – **13**, N 2. – P. 278.
19. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // *Докл. АН.* – 2009. – **426**, № 5. – С. 629.
20. *Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**, № 3. – С. 569.
21. *Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В.* // *Нефтехимия.* – 2012. – **52**, № 4. – С. 299 – 303.
22. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. – USA, New York: John Wiley&Sons, 2007.