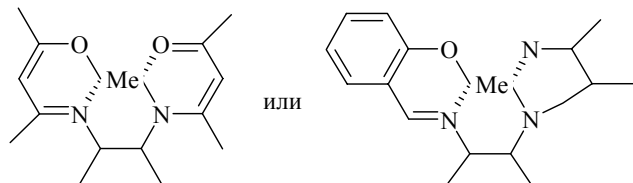


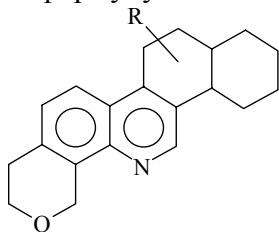
рушено строение порфириновой структуры либо частичным гидрированием входящих в неё циклов, либо, наоборот, конденсацией с порфириновой структурой дополнительных ароматических колец.

Более сложные внутримолекулярные комплексы встречаются в смолах и асфальтенах, где помимо азота в комплексообразовании принимают участие атомы кислорода и серы в различном сочетании этих атомов, например:



Эти структуры гипотетичны, о возможности их существования свидетельствует легкое кислотное деметаллирование и характерные спектры ЭПР. Кроме ванадия и никеля такие комплексы могут образовывать медь, свинец, молибден и другие металлы.

Экстракцией диметилформамидом из смол были выделены фракции, образующие комплексы с железом, марганцем, кобальтом, медью и др. Им приписывают следующую гипотетическую формулу:



Благодаря такому расположению атомов азота в пиррольном кольце и карбонильного атома кислорода лактонной группы молекулы этих соединений обладают свойствами хелатов.

Комплексы, образуемые металлами с асфальтенами, во многом подобны комплексам со смолами. Установлены общие закономерности строения таких комплексов:

1. концентрация большинства микроэлементов возрастает с увеличением молекулярной массы асфальтенов;
2. фракции асфальтенов, обогащенные микроэлементами, всегда имеют повышенное содержание азота, серы и кислорода;
3. фракции асфальтенов с большей степенью ароматичности богаче микроэлементами.

Предполагают, что атомы металлов создают комплексы соединения с гетероатомами асфальтенов по донорно-акцепторному типу. В этом случае комплексы могут образовываться по периферии фрагментов асфальтеновой слоисто-блочной структуры. Однако не отрицается и проникание атомов металлов между слоями этой структуры (образование особо прочных комплексов). На основании гель-хроматографических исследований считают, что Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hg внедрены в межплоскостные пустоты слоисто-блочной частицы асфальтенов. Интересен тот факт, что микроэлементы никогда не насыщают полностью центры асфальтенов, способные к комплексообразованию. Многочисленными исследованиями установлено, что асфальтены способны извлекать дополнительное количество металлов как из водных, так и из органических сред. Причины неполной реализации как комплексообразующих свойств смолисто-асфальтеновых компонентов нефти, так и катионного обмена нефтяными кислотами пока не находят объяснения и нуждаются в дальнейших исследованиях.

Характерной особенностью нефти является то, что в ней ванадий и никель встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в сернистых нефтях превалирует ванадий, а в малосернистых нефтях (с большим содержанием азота) — никель. Наиболее изученными соединениями этих металлов являются порфириновые комплексы. В зависимости от летучести порфириновых комплексов, эти металлы могут быть обнаружены в дистиллятных фракциях, но, как правило, концентрируются в смолистых (никельпорфирины) и асфальтеновых (ва-