

УДК 541.1.665.7

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ И НАНОКЛАСТЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. М. Ю. Доломатов^{1,2}, С. А. Шуткова^{3, *}, Р. З. Бахтизин¹,
М. М. Доломатова¹, К. Ф. Латыпов¹, К. А. Гильманшина², Б. Р. Бадретдинов¹

¹Башкирский государственный университет. Кафедра физической электроники и нанопластики,
Уфа, Башкортостан, 450076 Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет. Кафедра технологии нефти и газа,
Уфа, Башкортостан, 450062 Россия

³Башкирский государственный аграрный университет. Энергетический факультет,
кафедра теплоэнергетики и физики, Уфа, Башкортостан, 450001 Россия

*E-mail: Svetlana-Shutkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2018 г.

После доработки 08.09.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

Экспериментально и теоретически изучены химическая, электронная и надмолекулярная структуры асфальтенов, выделенных из остатка атмосферно-вакуумной перегонки западно-сибирской нефти (ЗСН). Проведены исследования химической структуры асфальтенов методом ИК-, УФ- и видимой спектроскопии. По спектрам оптического поглощения определена электронная структура молекул асфальтенов с оценкой высшей занятой и низшей свободных молекулярных орбиталей по эффективному потенциалу ионизации и эффективному сродству к электрону. Средняя структура молекул асфальтенов получена по данным химического анализа и спектроскопии. Квантово-химические расчеты, проведенные методом DFT (теория функционала плотности) показали совпадение потенциалов ионизации и сродства к электрону с данными оптической спектроскопии и измерения электропроводности. Проведены расчеты нанокластеров, содержащих до 10 молекулярных фрагментов асфальтенов методом молекулярной механики также показали совпадение с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: асфальтены, нанокластеры, метод молекулярной механики, потенциал ионизации, сродство к электрону, электропроводность, оптическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0028242120010074

Асфальтены составляют наиболее высокомолекулярную часть САВ. По различным данным [1–3] асфальтены содержатся в нефтях до (0.1–45 мас. %), природных асфальтах и битумах (до 73 мас. %), высококипящих фракциях процессов нефтепереработки до (11–30 мас. %). Элементный анализ показал, что асфальтены содержат до 88% углерода, 10% водорода и 14% кислорода, азота, серы и металлов [2–6]. Гетероатомы содержатся во фрагментах макромолекул асфальтенов: атомы N встречаются в гетероароматических фрагментах пиридинного, пиррольного и порфиринового (металло-комплексного) характера [7]; атомы S – в форме сульфидных, тиольных групп и в составе тиофеновых циклов; атомы O – в виде гидроксильных (фенольных, спиртовых), карбоксильных, эфирных, карбонильных групп и фурановых колец.

Согласно данным различных исследований [8–14], асфальтены в растворе толуола при кон-

центрации ниже 100 мг/л образуют наночастицы в виде отдельных нафтено-ароматических плоских конденсированных структур, имеющих боковые алкильные заместители, с молекулярными массами от 400 до 1200 а.е.м., а при более высокой концентрации наночастицы находятся в виде агрегатов, состоящих из 8–10 молекул [8, 9]. В работе [15] методом циклотронной резонансной спектроскопии с Фурье-преобразованием изучены молекулярно-массовые распределения (ММР) фракций асфальтенов, выделенных в *n*-гептане и других растворителях. Полученные результаты показали, что имеется широкий разброс молекулярных масс. Поэтому также, как и для всех высокомолекулярных соединений целесообразно изучать средние структуры со средними показателями физико-химических свойств, в частности, оперировать со среднечисловыми молекулярными массами, полученными по данным криоскопии

в нафталине, и принимать во внимание средние структурно-химические характеристики молекул.

На сегодняшний день приняты две модели строения асфальтенов – “континентальная” и “архипелаг” [16, 17]. Предполагается, что стопкообразные асфальтеновые наноагрегаты формируются из молекул “континентального” типа путем стэкинг-взаимодействия ароматических ядер [14]. Согласно модели “континентального” типа, предложенной Иеном и Маллинсом [18–20], основой молекул асфальтенов является ядро из конденсированных ароматических колец, окруженное алифатической периферией. Мургич [21] предложил модель “архипелаг”, в которой молекулы асфальтенов составлены из нескольких групп конденсированных колец, связанных между собой короткими алифатическими боковыми цепочками. Принципиальное отличие заключается в том, что молекулы “континентального” типа путем стэкинг-взаимодействия ароматических ядер могут образовывать упорядоченные кристаллообразные наноструктуры, а структуры, образованные молекулами типа “архипелаг” менее упорядочены.

В работе [22] методом масс-спектрометрической ионизации с применением двухступенчатой лазерной десорбции (L2MS) показано, что доминирующей структурой молекулы нефтяных асфальтенов является модель “континентального” типа. 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 [23], показано, что в формировании жидкокристаллических структур участвуют области поликонденсированной ароматики и боковые алкильные заместители. Методом атомно-силовой микроскопии определены размерные параметры структур осажденных асфальтенов: нанокластеры – 10–100 нм; агрегаты – 100–350 нм; флокулы – 0.3–1 мкм [24]. Методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции показано формирование графитоподобных структур в процессе нагревания пленок гексан-нерастворимых асфальтенов, выделенных из каменноугольного пека. Установлено, что межплоскостные расстояния между ареновыми слоями в межмолекулярных структурах асфальтенов в среднем равны 3.5 Å [23].

Поскольку надмолекулярные структуры, образованные фрагментами асфальтенов, в процессах коксования являются предшественниками нефтяного углерода аморфного или кристаллического типа (игольчатого кокса), особый интерес представляет исследование механизма образования надмолекулярных структур на основе континентальных фрагментов нефтяных асфальтенов. Как известно, эти структуры, в отличие от структур типа “архипелаг”, благоприятны для

формирования упорядоченных структур нанокластеров квазикристаллического типа, формирующих мезофазу игольчатого кокса [25]. Поэтому структуры “континентального” типа являются объектами представленной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются асфальтены остатков атмосферно-вакуумной перегонки западно-сибирской нефти (ЗСН) с температурой кипения больше 500°C. Для выделения асфальтенов использовали следующую методику [26]. Навеску образца массой 5 г разбавляли *n*-гептаном в отношении 40 мл на 1 г и оставляли на 14–15 ч. Далее продукт отфильтровывали, а остаток на фильтре промывали *n*-гептаном до появления бесцветного фильтрата. Затем фильтр высушивали и помещали в аппарат Сокслета. После этого фильтр промывали *n*-гептаном, затем бензолом. Далее бензол отгоняли из раствора асфальтенов, колбу с асфальтенами высушивали при 150°C до достижения постоянной массы, взвешивали и определяли количество выделенных асфальтенов. Среднечисловая молекулярная масса образца, полученная методом криоскопии в нафталине, составляет 3820 а.е.м. Энергия когезии, определенная по методике [27], составляет 259.23 кДж/моль.

Электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области (280–780 нм) для растворов асфальтенов в толуоле исследованы на спектрофотометре СФ-2000. Методом электронной спектроскопии [28] определены эффективные потенциалы ионизации (ЭПИ) и сродства к электрону (ЭСЭ). Рассчитанное значение ЭПИ равно 5.59 эВ, ЭСЭ – 1.85 эВ.

Элементный состав асфальтенов определяли рентгенофлуоресцентным анализом на аппарате Спектроскан Макс G. Согласно проведенным исследованиям содержание углерода составляет 81.04%, водорода – 7.66%, кислорода – 4.94%, азота – 1.56%, серы – 4.80%.

Методом ИК-спектроскопии выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов остатков Западно-Сибирской нефти. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1S. Пробы для регистрации ИК-спектра подготавливали растиранием небольшого количества исследуемого вещества в агатовой ступке. Затем порошок, перемешанный с небольшим количеством горячего толуола, наносили на стеклянную пластину и высушивали ИК-лампой для удаления толуола.

На основании ИК-спектра можно сделать заключение о присутствии в структурах асфальтенов конденсированных ароматических структур (1607 см⁻¹). Полосы поглощения при 1365 и 1380 см⁻¹ соответствуют имеющимся в молекулах длинно-цепочным алкильным заместите-

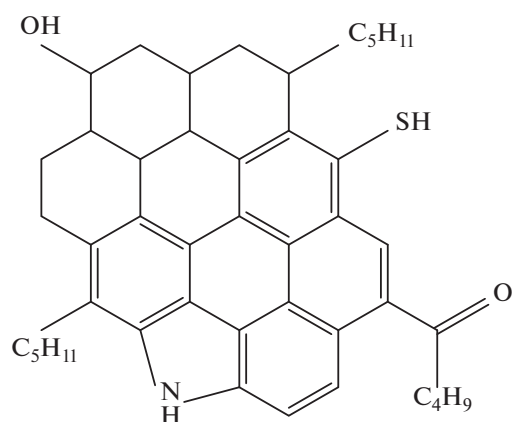


Рис. 1. Структура молекулы асфальтенов.

лям. Интенсивное поглощение в ИК-спектре при частотах 1679 см^{-1} является доказательством наличия в структурах молекул асфальтенов карбонильных групп, соответственно. Изучение ИК-спектра подтвердило присутствие пиррольного кольца (3408 см^{-1}), тиольной группы (2565 см^{-1}) и OH-группы (3203 см^{-1}) в молекулах асфальтенов.

На основе данных химического анализа и спектроскопии построена усредненная гипотетическая структура молекулы асфальтенов “континентального” типа (рис. 1).

Структура молекулярного фрагмента определяется отношением числа атомов n в состоянии sp^2 -гибридизации к числу атомов, находящихся в состоянии sp^3 -гибридизации. Значение отношения

$\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}}$ равно 0.83 (табл. 1). Структура состоит из

пяти ароматических и четырех нафтеновых колец. Молекулярная масса модельной молекулы равна 670 а.е.м. Отношение $(C/H)_{\text{мол}}$ равно 10.38.

Структуры нанокластеров построены из молекулярных фрагментов асфальтенов, количество которых увеличивается от двух до десяти. Молекулярные массы нанокластеров находятся в интервале от 1312 а.е.м. (2 фрагмента) до 6560 а.е.м. (10 фрагментов).

Для уточнения природы взаимодействия молекул асфальтенов проводили электрофизиче-

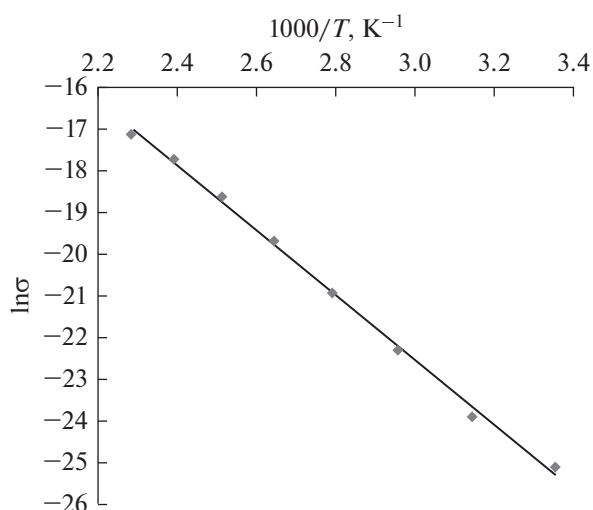


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельной электропроводности образца асфальтенов остатков Западно-Сибирской нефти от обратной температуры.

ские измерения. Эксперимент осуществляли следующим образом: образец помещали в цилиндрическую термостатированную ячейку, выполненную из фторопласта, с двумя плоскими металлическими электродами в дне и крышке ячейки. Измерения осуществлялись с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса для определения удельной электропроводности высокоомных материалов на базе платформы NI ELVIS II [29]. Регистрацию температурных зависимостей электропроводности проводили в интервале температур $25\text{--}165^\circ\text{C}$ с шагом 5°C . После нагревания до температуры измерения образец выдерживали в течение часа для исключения инерционных эффектов, и только после этого производили измерения.

Получена зависимость натурального логарифма удельной электропроводности образца асфальтенов остатков ЗСН в углеводородной среде от обратной температуры (рис. 2).

По известной зависимости (2) была рассчитана энергия активации электропроводности.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E}{2kT}}, \quad (1)$$

Таблица 1. Структура молекулярного фрагмента асфальтенов

Молек. масса, а.е.м.	Число аром. колец	Число нафтенов. колец	$\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}}$	Количество атомов					$(C/H)_{\text{мол}}$
				C	H	O	N	S	
670	5	4	0.83	45	52	2	1	1	10.38

где σ_0 – предэкспонента электропроводности ($\ln \sigma_0 = 0.85$); E – энергия активации электропроводности, кДж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Значение энергии активации электропроводности образца равно 129.58 кДж/моль (1.35 эВ).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Исследование электронной и химической структуры наночастиц смолисто-асфальтеновых веществ проведено методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G*, используя программный пакет GAUSSIAN. Расчет нанокластеров, образованных молекулами асфальтенов, был проведен методом молекулярной механики MM+. Все расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии.

Известно, что в аморфных материалах, построенных из органических молекул, происходит локализация носителей заряда, обусловленная затуханием волновых функций между молекулами [30]. При этом предполагается, что энергия активации проводимости нанокластера зависит от энергетической щели молекулы в газовой фазе E_g^0 и энергии поляризации P . Значения энергетической щели в газовой фазе E_g^0 определяются как разность IP потенциала ионизации и EA сродства к электрону молекулы:

$$E_g^0 = IP - EA. \quad (2)$$

Химическое взаимодействие молекул может быть обусловлено образованием водородных связей внутримолекулярного типа и образованием комплексов с переносом заряда. Энергия поляризации возникает при взаимодействии электрона с полярными молекулами и дыркой, поэтому очевидно равенство:

$$P = E_p. \quad (3)$$

Энергия электростатических электрон-дырочных взаимодействий E_p определяется по формуле:

$$E_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon\bar{r}}, \quad (4)$$

где e – элементарный заряд электрона; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды ($\epsilon = 2$); \bar{r} – среднее расстояние между плоскостями молекул в нанокластере ($\bar{r} = 3.6 \text{ \AA}$).

В нашем случае для молекул асфальтенов характерно сильное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей и переноса заряда. Поэтому вносится поправка ΔE_M , которая учитывает межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей и дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса [31]. Эти поправки учитываются эмпирическими пар-

ными потенциалами в методе молекулярной механики. Энергию межмолекулярного взаимодействия молекул ΔE_M в структурах нанокластеров определяли по формуле [32]:

$$\Delta E_M = \left| \frac{E - NE_{M_i}}{N} \right|, \quad (5)$$

где E – потенциальная энергия нанокластера, состоящего из N молекул; E_{M_i} – потенциальная энергия молекулы нанокластера; N – количество молекул в структуре нанокластера.

Энергию активации определяли по формуле:

$$E_A = E_g^0 - 2P - \Delta E_M. \quad (6)$$

Квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что первый вертикальный потенциал ионизации молекулы асфальтенов (см. структуру) равен 6.56 эВ, сродство к электрону – 0.90 эВ. Аналогичные данные получены термодинамическими методами [25]. Дипольный момент молекулы равен 3.08 D. Учитывая совокупность данных расчета и эксперимента, которые показывают низкие ПИ и высокие СЭ, можно предположить существование химической связи донорно-акцепторного типа между молекулами.

По формуле (5) рассчитаны значения энергии межмолекулярного взаимодействия молекул нанокластеров. Значения энергии межмолекулярного взаимодействия находятся в интервале от 33.85 до 113.42 кДж/моль. Результаты расчета подтверждаются данными эксперимента по определению энергии активации электропроводности образца асфальтенов остатков ЗСН (129.58 кДж/моль). Рассчитаны значения энергии активации проводимости нанокластеров. Расчеты показали, что при увеличении количества молекул в кластере от 2 до 10 значения энергии активации проводимости уменьшаются от 3.31 до 2.48 эВ. Результаты расчета соответствуют данным эксперимента по определению энергии активации электропроводности асфальтенов (1.35 эВ). Учитывая данные УФ- и видимой спектроскопии – низкие значения потенциалов ионизации и высокие значения сродства к электрону, можно предположить существование химической связи донорно-акцепторного типа между молекулами, которые обусловлены образованием комплексов с переносом заряда, качественно соответствующие данным энергии активации электропроводности образца асфальтенов.

Исследования показывают, что, начиная с определенного значения количества молекул в нанокластере (около 6), значения энергии активации принимают определенное значение (≈ 2.63 эВ). Следовательно, при определенном количестве молекул наступает стабилизация образованных нанокластеров. Тем самым подтверждается теория, согласно которой наиболее устойчивыми яв-

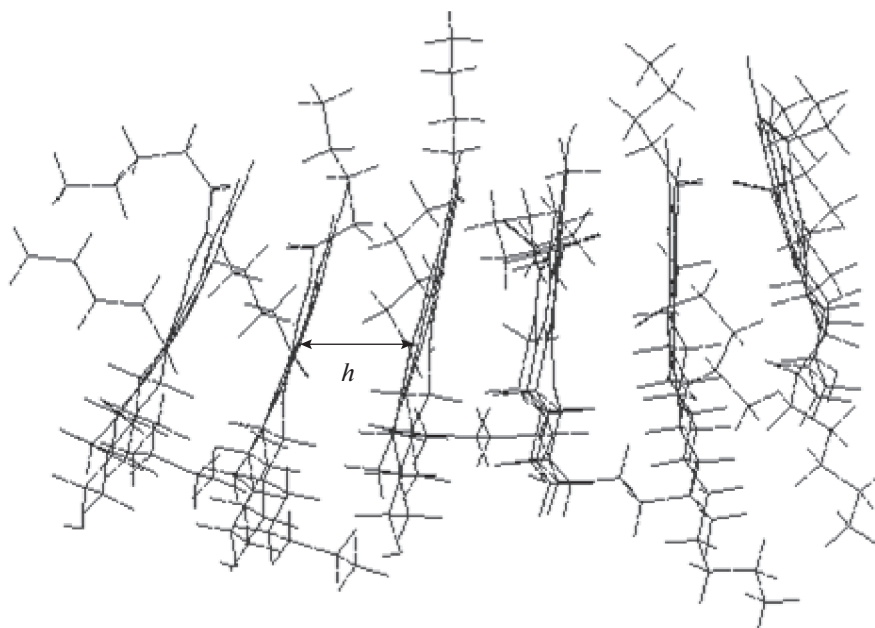


Рис. 3. Структура нанокластера, состоящего из шести молекул.

ляются наноагрегаты, состоящие из 6–10 нафтоароматических пластин.

Подтверждена непланарность нафтоароматических фрагментов в молекулах асфальтенов [33–35]. Исследования показали, что нанокластеры, состоящие от 2 до 10 молекул, представляют с собой непланарную систему, в которой прослеживается небольшой изгиб плоскости нафтоновых колец по отношению к ароматическим кольцам (рис. 3).

Нанокластеры обладают большим значением двугранного угла между нафтоновыми и ароматическими кольцами, а также поворотом плоскостей молекулярных фрагментов по отношению к другим фрагментам в “спиралевидную” форму. При этом группы, замещающие водород в ароматических кольцах по периферии, существенно непланарны плоскости нафтоароматических пластин. Двугранный угол между виртуальными плоскостями алкильных заместителей и плоскости ароматического кольца находится в интервале от 108° до 158° , что несколько отличается от тетраэдрической структуры, характерной для sp^3 -гибридизации. Двугранный угол между плоскостью нафтонового кольца и плоскостью ароматических колец в структурах нанокластеров имеет различные значения, находясь в интервале от 161° до 168° . Неplanарность структуры свидетельствует о том, что плотная упаковка большого числа нафтоароматических алкилзамещенных слоев в упорядоченные кристаллические наночастицы нарушается с увеличением числа нафтоароматических плоскостей, структура разрыхляется и становится более аморфной. Расстояние h между виртуальными плоскостями нафтоарома-

тических фрагментов нанокластера находится в интервале от 3.5 до 39.2 Å.

Таким образом, показана возможность образования устойчивых нанокластеров асфальтенов со значительной энергией межмолекулярного взаимодействия частиц, что согласуется с экспериментальными данными.

ВЫВОДЫ

1. В процессе изучения спектров поглощения асфальтенов остатков Западно-Сибирской нефти методом оптической спектроскопии подтверждено, что асфальтены являются одновременно сильными донорами и акцепторами электронов. Определены значения эффективного потенциала ионизации (5.59 эВ), эффективного сродства к электрону (1.85 эВ). На основе данных ИК- и УФ-спектроскопии построены гипотетические модели нанокластеров асфальтенов. Квантово-химические расчеты электронной структуры наночастиц показали, что первый вертикальный потенциал ионизации равен 6.56 эВ, сродство к электрону – 0.90 эВ. Результаты расчета энергии активации проводимости (от 3.31 до 2.48 эВ) соответствуют данным эксперимента по определению энергии активации электропроводности образца асфальтенов (1.35 эВ). Полученные результаты соответствуют модели взаимодействия частиц с образованием комплексов с переносом заряда.

2. Подтверждена непланарность структуры нафтоароматических фрагментов нанокластеров, состоящих из 2–10 молекул. Двугранный угол между плоскостью нафтонового кольца и плоскостью ароматических колец в структурах

имеет значения в интервале от 161° до 168°. Расстояние h между виртуальными плоскостями нафтеноароматических фрагментов молекул находится в интервале 3.4–3.7 Å.

3. Рассмотрена экситонная модель переноса заряда между фрагментами наночастиц асфальтенов. Рассчитанная энергия межмолекулярного взаимодействия находится в пределах от 33.85 до 113.42 кДж/моль, что согласуется с данными эксперимента по определению энергии активации электропроводности образца асфальтенов (129.58 кДж/моль). Показано образование устойчивых нанокластеров за счет донорно-акцепторных связей между нафтеноароматическими фрагментами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по гранту РФФИ № 17-42-020616.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н., профессор, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4222-3854>

Шуткова Светлана Александровна, к.х.н., доцент, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-8453-1858>

Бахтизин Рауф Заидович, д.ф.-м.н., профессор, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6937-7362>.

Доломатова Милана Михайловна, аспирант, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4217-2081>.

Латыпов Камил Фаритович, ассистент, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-1581-662X>

Гильманишина Карина Айдаровна, аспирант, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-0527-0651>.

Бадретдинов Булат Рамилович, магистрант, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6502-4025>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Снейт Д.* Анализ нефти. Справочник. Пер. с англ. М.: Профессия, 2010. 480 с.
2. *Sharma S., Bhagat S., Erhan S.* // *Petroleum Science and Technology*. 2007. № 25. P. 93.
3. *Rajagopal K., Silva S.* // *Brazilian J. of Chemical Engineering*. 2004. V. 21. № 4. P. 601.
4. *Merino-Garcia D., Shaw J., Carrier H., Yarranton H., Goual L.* // *Energy Fuels*. 2010. 24. № 4. P. 2175.
5. *Spiecker P., Gawrys K., Trail C., Kilpatrick P., Spiecker P.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. 220. № 1. P. 9.
6. *Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якунов И.Р.* // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 20. С. 60.
7. *Mitra-Kirtley S., Mullins O., Van Elp J., George S., Chen J., Cramer S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 1. P. 252.
8. *Hortal A., Martinez-Haya B., Lobato M., Pedrosa J., Lago S.* // *J. Mass Spectrom.* 2006. V. 41. № 7. P. 960.
9. *Lisitz N., Freed D., Sen P., Song Y.* // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. № 3. P. 1189.
10. *Betancourt S., Ventura G., Pomerantz A., Vilorio O., Dubost F., Zuo J., Monson G., Bustamante D., Purcell J., Nelson R., Rodgers R., Reddy C., Marshall A., Mullins O.* // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. № 3. P. 1178.
11. *Gray M., Tykwinski R., Stryker J., Tan X.* // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. № 7. P. 3125.
12. *Yen T., Erdman J., Pollack S.* // *Anal. Chem.* 1961. V. 33. № 11. P. 1587.
13. *Bagheri S., Bazyleva A., Gray M., McCaffrey W., Shaw J.* // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 8. P. 4327.
14. *Groenzin H., Mullins O.* // *Energy Fuels*. 2000. V. 14. № 3. P. 677.
15. *Logan C. Krajewski, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall* // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. № 21. P. 11318.
16. *Sabbah H., Morrow A., Pomerantz A., Zare R.* // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. № 4. P. 1597.
17. *Dmitriev D.E., Golovko A.K.* // *Chemistry for Sustainable Development*. 2010. № 18. P. 171.
18. *Мархасин И.Л.* Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1974. 100 с.
19. *Mullins O.C.* // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2179.
20. *Groenzin H., Mullins O.C.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103. P. 11237.
21. *Мургиц Х.* Молекулярное моделирование фракций асфальтенов и смол в нефтях // В книге “Физико-химические свойства дисперсных систем и нефтегазовые технологии”. Ижевск, 2007. С. 580.
22. *Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Richard N.Z.* // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1597.
23. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // *Доклады Академии наук*. 2009. Т. 426. № 5. С. 629.
24. *Коржов Ю.В., Орлов С.А.* // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 12. С. 62.
25. *Доломатов М.Ю., Марушкин А.Б., Гимаев Р.Н., Селиверстов Н.М.* // *Химия и технология топлив и масел*. 1986. № 6. С. 83.
26. *Современные методы исследования нефтей.* Под ред. Богомолова А.И., Темяно М.Б., Хотынцовой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
27. *Хашпер Л.М.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск. ИХН СОАН РФ. 1998. 25 с.
28. *Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р.* // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т. 53. № 6. С. 950.
29. *Петров А.М., Доломатов М.Ю., Бахтизин Р.З., Рыжиков О.Л., Хайрудинов И.Р.* // *Вестник Башкирского государственного университета*. 2015. Т. 20. № 3. 2015. С. 826.
30. *Никитенко В.Р.* Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 316 с.
31. *Каплан И.Г., Родимова О.Б.* // *Успехи физических наук*. 1978. Т. 126. Вып. 3. С. 403.
32. *Доломатов М.Ю., Бахтизин Р.З., Латыпов К.Ф.* // *Бутлеровские сообщения*. 2018. № 4. С. 64.
33. *Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В.* // *Журн. структур. химии*. 2012. Т. 53. № 3. С. 569.
34. *Shutkova S.A., Dolomatov M.Y., Dezortsev S.V.* // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 4. P. 267.
35. *Доломатов М.Ю., Шуткова С.А.* // *Журн. Структур. химии*. 2017. Т. 58. № 7. С. 1311.