

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБКИСТАНА**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЖУРАЕВ ОЛИМ ЭГАМНАЗАРОВИЧ

**“СОЗДАНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРОТИВ
БИОКОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ НЕФТЕ
ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ”**

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

**Специальность: 5А321302- Химическая технология нефти и
нефтегазопереработки**

Научный руководитель,
к.х.н., ст. преп.

Зиядуллаев О.Э.

Диссертационная работа рекомендована к
защите на основании постановления заседания кафедры
“Химическая технология переработки нефти и газа”

№ _____ от “_____” _____ 2013 года

Заведующий кафедры, к.х.н., ст.преп.

Зиядуллаев О.Э.

Начальник отдела “Магистратура”
к.т.н., доцент

Мухамедов К.

Ташкент 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Получение и свойства ацетиленовых спиртов.....	8
1.2. Бактерициды биокоррозии.....	16
1.3. Ингибиторы биокоррозии.....	21
1.4. Биокоррозия металлических поверхностей и защита от них.....	26
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Объекты исследования.....	29
2.2. Методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов.....	31
2.3. Методика синтеза фенилацетилена.....	32
2.4. Методика синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского.....	32
2.5. Методика синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по методу Гриньяра – Иоцича.....	33
2.6. Методика синтеза ароматических ацетиленовых спиртов диазотированием.....	34
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского.....	35
3.2. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов по реакции Гриньяра – Иоцича.....	41
3.3. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов методом диазотирования.....	43
3.4. Бактерии-возбудители биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов.....	50
3.5. Бактерицидная и бактериостатическая активности биоцидов нового поколения.....	54
3.6. Пути предотвращения биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов и оборудования.....	58

ГЛАВА IV. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- 4.1. Исследование электронной структуры и проведение квантово-химических расчетов исходных и синтезированных соединений.....60
- 4.2 О механизме образования ароматических ацетиленовых спиртов.....63

ГЛАВА V. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛБУТИН-1-ОЛА-3

- 5.1. Общая характеристика производства и его технико-экономический уровень.....67
- 5.2. Характеристика производимой продукции.....67
- 5.3. Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов.....68
- 5.4. Технология производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-370
- 5.5. Материальный баланс производства.....72
- 5.6. Промышленное исследование режимов работы получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3.....75
- 5.7. Ежегодные нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов.....76
- 5.8. Ежегодные нормы образования отходов производства.....76
- 5.9. Ориентировочная калькуляция стоимости синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3.....77
- ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....79**
- ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....81**
- ПРИЛОЖЕНИЯ86**

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Из-за глобального экономического кризиса ослабевают техногенно- производственные связи мирового сообщества. Для локализации импортозамещения и модернизации технологий необходимо активно претворять в жизнь антикризисные меры, предусмотренные в книге Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана».

Ацетиленовые углеводороды и их различные производные в силу их высокой реакционной способности и доступности широко применяются в органическом синтезе.

Для получения ароматических ацетиленовых спиртов (ААС) применение реакций Фаворского, Гриньяра-Иоцича и diazotирования является важной проблемой органической химии. Использование процессов высокоосновных сред позволяет получать новые продукты с высокими выходами и с заданным строением. Глубокое изучение процессов их синтеза и технологии, влияние протекания реакции, изучение квантово-химических характеристик использованных соединений и математическое моделирование реакции является актуальной задачей химии ацетиленовых соединений.

Степень изучения проблемы. В литературе имеются сведения о синтезе АС на основе ацетилена и некоторых карбонильных соединений.

При этом исследовано влияние природы растворителей, скорости подачи карбонильных соединений и скорости перемешивания реакционной смеси на выход АС.

Цель исследования. Синтез ААС на основе ацетона, метилэтилкетона, кротонового альдегида и анилина методами Фаворского, Гриньяра-Иоцича и diazotирования. Проведение квантово-химических расчётов молекул ААС математическое моделирование процесса выявления механизма его протекания, разработка технологии синтеза

ААС, а также поиск возможных областей применения полученных соединений.

Задачи исследования. Установление влияния различных факторов (природа и количество катализаторов и растворителей, температура, продолжительность реакции и др.) на выход ААС. Проведение и обсуждение квантово-химических и молекулярно– динамических расчётов ААС, а также исследование математического моделирования процесса разработка принципиальной технологической схемы синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3. Выявление предполагаемых механизмов реакций и областей практического применения некоторых синтезированных соединений

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются ААС, катализаторы, органические апротонные диполярные растворители. Предмет исследования: ацетилен, фенилацетилен, ацетон, метилэтилкетон, кротоновый альдегид, анилин.

Методы исследования. Гомогенно-каталитический синтез, щелочное винилирование, квантово-химический метод РМЗ и компьютерная программа СТАТ, квантово-химические расчёты, газо– жидкостная и тонкослойная хроматография (ГЖХ и ТСХ), ПМР- и ИК– спектроскопия, элементный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты систематических исследований синтеза ААС методами Фаворского, Гриньяра– Иоцича и диазотирования;
- результаты изучения влияния природы и количества катализатора, растворителей, температуры и продолжительности реакции на выход ААС;
- иконограммы математического моделирования процессы, а также результаты квантово-химических расчетов молекул ААС;
- предполагаемые механизмы образования синтезированных соединений;
- технология синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3;
- ингибирующие свойства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3;

Научная новизна. Разработаны способы синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3, Выявлено влияние природы и количества катализатора и растворителей; мольного соотношения исходных веществ, температуры и продолжительности реакции на выход продуктов. Показано образование ААС 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 и 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3.

Изучено пространственное строение синтезированных ААС, распределение электронной плотности в их молекулах, а также полуэмпирическим методом определены их квантово-химические параметры.

Разработаны технологии синтеза ААС.

Предложены предполагаемые механизмы образования ААС

Строение синтезированных соединений доказано ИК- и ПМР-спектроскопическими методами, а состав и чистота- элементным анализом, ТСХ и ГЖХ.

Научное и практическое значение результатов исследования. Найдены оптимальные условия синтеза ААС. Изучено влияние природы и количества катализаторов, растворителей, мольного соотношения исходных веществ на выход продуктов, а также определены кинетические параметры реакций и предложены механизмы их протекания.

Выявлена микробиологическая активность некоторых синтезированных соединений.

Выпущены опытные партии синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 в количестве 1,05 кг.

Рассчитан материальный баланс синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 в количестве 1 т совместно с сотрудниками ОАО «Навоiazот».

Реализация результатов. Синтезированные 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 испытаны в качестве ингибиторов биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов в лабораторных условиях и рекомендованы для широкого изучения в промышленных условиях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Республиканских и международных научно-методических конференциях: «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук» (Петрапавль, Казахстан, 2012 г.), «XXI- научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакавриата» (Ташкент, 2012 г.), «XXII- научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакавриата» (Ташкент, 2013 г.).

Опубликованность результатов. По результатам диссертации опубликовано 4 научных труда, в том числе 1 статей в научных журналах и 3 тезисов докладов в международных и республиканских научных конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и приложения, изложена на 86 странице компьютерного текста, содержит 16 рисунков и 15 таблицы.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Получение и свойства ацетиленовых спиртов

АС синтезируют различными способами, из которых наиболее широко применяемыми являются реакция Фаворского и метод Гриньяра-Иоцича.

Опубликовано несколько монографий [1, 2], сборников статей [3-5], обзоров и диссертаций [6, 7], посвященных синтезу и химическим превращениям ацетиленовых соединений в целом и, в частности, АС.

Реакция Фаворского часто проводится в среде абсолютированного диэтилового эфира (ДЭЭ), и было установлено [8-12], что применение также таких растворителей, как алкилсульфоксиды, тетрагидрофуран (ТГФ) и его производных приводит к образованию АС. Диметилформамид (ДМФА), монозамещенные тетрагидропираны, ацетали и диалкильные эфиры гликолей в значительной степени способствуют увеличению выхода целевых продуктов. Причем во всех случаях изученные процессы протекают в присутствии щелочей, в основном КОН. Так, при получении АС реакцией ацетилена (или его производных) с альдегидами (или кетонами) в присутствии КОН использованы различные производные сульфоксида (диметил-, диэтил-, метилэтил- или тетраметил-) [9]. Установлено, что для успешного протекания процесса в случае кетонов хотя бы одна группа у них должна быть обязательно алифатической. На образование АС существенно влияет также природа щелочи, например, замена КОН на NaOH приводит к уменьшению выхода целевого продукта от 71 до 47%. При применении в качестве среды ТГФ (или его производных) в присутствии КОН выход соответствующего АС составляет 85-96% [10]. Кроме того, использование этих растворителей позволяет полнее извлекать образующийся АС из щелочно-водных растворов.

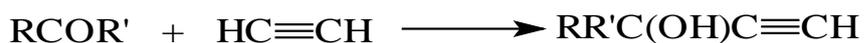
В работе [11] синтез АС был осуществлен взаимодействием ацетилена с RCHO в среде ДМФА, ТГФ и ТГФ+ДЭЭ по следующей схеме:



где: R=-H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, изо-C₃H₇, или -C₆H₅.

Показано, что реакция успешно протекает при применении прокаленного порошкообразного KOH в безводном органическом растворителе.

Предложен также способ получения соединений типа $RR'C(OH)C\equiv CH$ [12] конденсацией соответствующих карбонильных соединений с ацетиленом в среде 4-метилентетрагидропирана в присутствии порошкообразного KOH по схеме:



где: R=-C₃H₇, -изо-C₃H₇, -C₆H₅; R'=-H или -CH₃; R=R'= алкилен.

АС с выходами, близкими к 90%, синтезированы конденсацией ацетилена с карбонильными соединениями в среде ацеталей и диалкильных эфиров гликолей [13]. Лучшие результаты получены при использовании ацеталей и гликолевых эфиров с высокой температурой кипения, в частности, ацетальдегиддибутилацеталя (температура кипения 187⁰С).

Необходимо отметить, что в проведенных реакциях альдегиды с неразветвленной цепью дают более низкие выходы АС, причем на их образование заметное влияние оказывает разветвление именно в α-положении. Например, конденсацией 2-этилгексаналя с ацетиленом получен 4-этилоктин-1-ол-3 с 60%-ным выходом, а из 2-этилгексен-2-аля-4-этилоктен-4-ин-1-ол-3 с выходом 70%.

Из вышеприведенных работ также следует, что при осуществлении конденсации ацетилена с алифатическими, алициклическими, гетероциклическими, ароматическими и жирно-ароматическими кетонами в присутствии KOH с повышением давления симбатно возрастают как скорость процесса, так и выходы соответствующих АС. Аналогичная закономерность наблюдается и в реакциях ацетилена с алифатическими альдегидами, в результате которых синтезируются вторичные АС с достаточно высокими выходами. Так, при использовании 2-метилпропаналя выход целевого продукта доходит до 72% [14]. В то же

время добавка в реакционную среду небольших количеств алифатических спиртов (этанол, н-бутанол) увеличивает основность среды, что еще более благоприятствует образованию соответствующего АС, что, очевидно, обусловлено тем, что последние как бы служат переносчиками ионов калия в ходе процесса.

В работе [15] также показана большая эффективность ацеталей по сравнению с ДЭЭ в качестве растворителей в реакции этинилирования. Использование их в присутствии КОН позволяет получить из ацетиленов и карбонильных соединений ряд соответствующих АС. Причем проведение конденсации под давлением в случае алифатических, гетероциклических, ароматических и жирно-ароматических кетонов с ацетиленом значительно повышает как скорость реакции, так и выход целевого продукта. Добавки же небольших количеств алифатических спиртов (C_2H_5OH - C_4H_9OH) еще в большей степени увеличивают выходы АС.

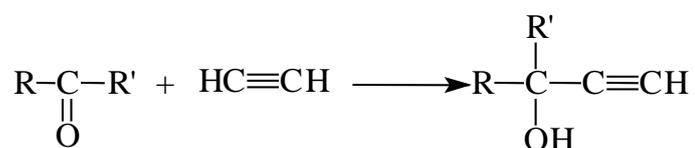
При синтезе АС хорошие результаты получены и при применении в качестве растворителей диметил-, диэтил-, метилэтил-, тетраметилсульфоксидов и этилендиамина. При этом реакции ацетиленов с альдегидами и кетонами проводятся в присутствии 0,05-0,20 моль КОН на 1 моль карбонильного соединения, и выходы целевых продуктов составляют 60-71% [16].

Когда синтез АС ведется под давлением и в неполярных растворителях, условия образования ацетиленидов становятся более благоприятными. Подтверждением подобных представлений является этинилирование кетонов под давлением в присутствии катализаторов-ацетиленидов, алкоксидов и гидроксидов щелочных металлов [17].

В настоящее время стехиометрическое этинилирование карбонильных соединений в среде жидкого аммиака используется настолько широко, что многие труднодоступные АС, которые не удается получить по реакции Фаворского, легко можно синтезировать выше – указанным методом. Так, в работе [18] синтезированы различные

пропаргиловые спирты общей формулы $RR^I C(OH)C \equiv CR^{II}$ с количественными выходами.

Наряду с методом Фаворского для синтеза АС также была использована жидкоаммиачная конденсация в присутствии порошкообразного едкого калия. В качестве исходных реагентов были выбраны такие широко распространенные и легкодоступные карбонильные соединения, как бутаналь и 2-метилпропаналь, в результате взаимодействия которых с ацетиленом получены соответствующие гексин-1-ол-3 и 4-метилпентин-1-ол-3:

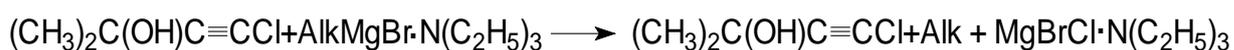


где: $R = -C_3H_7$; $R^I = -H$; $R = \text{-изо-}C_3H_7$, $R^I = -H$

Среди АС весьма повышенный интерес представляет гексин-1-ол-3, впервые полученный Е. Смитом. Синтез его осуществлен по реакции Фаворского: конденсация ацетилена с бутаналем в среде дибутилацетала, в качестве катализатора использован порошкообразный КОН. При этом целевой продукт образуется с выходом 76 %.

В работе [19] исследовано получение третичных АС и диолов, содержащих алициклический или фенильный остатки и алифатическую цепь со связью $C \equiv C$ в β -положении по отношению к гидроксильной группе.

Показано, что применение комплексов $AlkMgX \cdot TGF$ в ароматических углеводородах вместо реактива Гриньяра и диэтилового эфира позволяет осуществить замещение хлора в 2-метил-4-хлорбутин-3-оле-2 с образованием с хорошим выходом алкилацетиленового спирта при значительном снижении пожароопасности процесса. С целью дальнейшего улучшения технологии исследована возможность замены ТГФ на более дешевый и менее пожароопасный триэтиламин:



Установлено, что при применении триэтиламина в качестве комплексообразователя при взаимодействии реактивов Гриньяра с 2-метил-4-хлорбутин-2-олом-2 в толуоле наблюдается та же закономерность, что и при использовании ТГФ. Алкильные реактивы Гриньяра реагируют значительно лучше, чем арилмагнийгалогениды. Выходы целевых продуктов достигают 80%. Таким образом, использование комплексов $\text{AlkMgX}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ для нуклеофильного замещения хлора при тройной связи АС является предпочтительным по сравнению с $\text{AlkMgX}\cdot\text{ТГФ}$ [20].

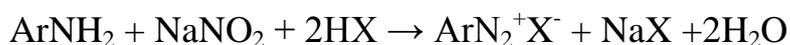
В то же время в случае реакций, протекающих по механизму электрофильного отщепления-присоединения, где определяющим фактором служит кислотность катионосоставляющей магний органического агента, использование комплексов $\text{AlkMgX}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ не приводит к положительному результату. В частности, взаимодействие реактива Иоцича с триэтилортоформиатом приводит к снижению выхода целевого оксиацеталя до 23%. Применение менее донорного ТГФ позволяет повысить выход продукта до 67%, что сравнимо с результатами, полученными в диэтиловом эфире [21]:



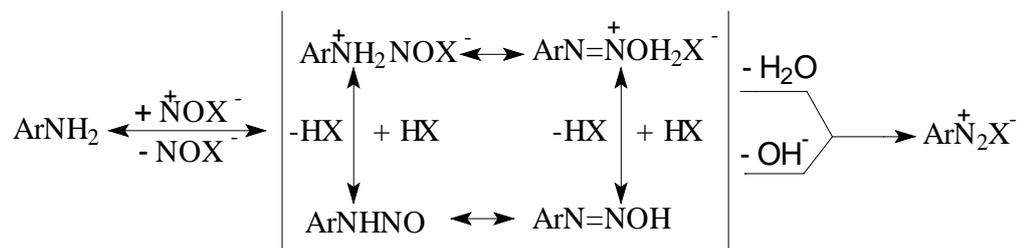
Ацетилен содержащие терпеновые производные в природе не встречаются. Однако известно, что многие лекарственные препараты содержат ацетиленовые фрагменты, в частности, замещенные АС обладают широким спектром биологической активности. В связи с этим проведено введение в структуру природных биологически активных соединений ацетиленовой группы для получения новых потенциальных биоактивных препаратов [22].

В работе [23] синтезирован многоцелевой синтон, позволяющий селективно получать изомерные дизамещенные АС, простые и сложные эфиры, включающие в свою структуру бициклический терпеновый фрагмент известного лекарственного препарата камфоры или его ближайшего аналога изокамфанона.

Диазотирование— способ получения ароматического диазосоединений, заключающийся обычно в действии NaNO_2 на первичные ароматические амины в присутствии минеральных кислот HX [24]:



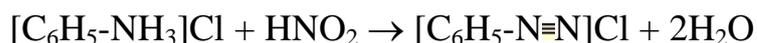
Диазотирование проводят в воде, концентрированных кислотах и неводных средах. Поскольку реакция экзотермична, а диазосоединения при нагревании легко разлагаются, то реакцию обычно охлаждают, поддерживая температуру в интервале $0-10^\circ\text{C}$. При недостатке кислоты могут образовываться диазоамино- и аминоказосоединения. Производные о-аминонафтолов при диазотировании окисляются, для предотвращения чего в реакцию добавляют соли Cu или Zn . Механизм диазотирования включает нитрозирование свободного амина с последующим отщеплением H_2O от катиона N-нитрозоаммония (I) или OH^- от N-нитрозоамина(II):



Нитрозирующие агенты NOX образуются по реакции: $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{NOX} + \text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{OH}, \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3, \text{OSO}_3\text{H}, \text{NO}_2$, и др; из которых наиболее активный свободный нитрозоний- катион NO^+ . Он образуется только в концентрированной серной или хлорной кислотах. Если NOX образуется быстрее, чем катион N-нитрозоаммония, скорость диазотирования зависит от концентрации амина. Чем ниже кислотность среды, тем выше концентрация NO_2^- и OH^- , а следовательно, и концентрация малоактивных частиц N_2O_3 и HNO_2 и, соответственно скорость диазотирования должна снижаться. Однако, одновременно увеличивается концентрация свободного амина, что приводит к возрастанию скорости диазотирования. С увеличением кислотности среды, как правило, возрастает концентрация наиболее активных NOX ,

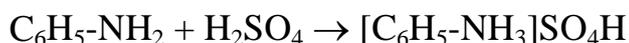
однако уменьшается концентрация свободного амина, что приводит к снижению скорости диазотирования. Поэтому в слабокислой среде диазотируют более основные амины, в сильноокислой- менее основные, в конц. H_2SO_4 с помощью нитрозилсерной кислоты- амины крайне низкой основности (например, полинитроанилины) [25].

В водном растворе соли первичных ароматических аминов реагируют на холоду с азотистой кислотой с образованием солей диазония:

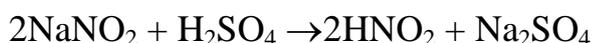


Соли диазония весьма неустойчивы и уже при комнатной температуре разлагаются с выделением азота. Эта неустойчивость и связанная с ней большая химическая активность позволяют использовать диазониевые соли для разнообразных синтезов [26].

В работе [27] фенол был получен из анилина путем превращения его в диазосоединение и кипячением последнего с водой, причем анилин сначала переводят в серноокислую соль:

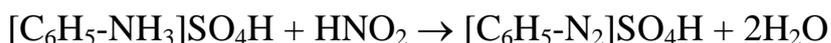


Серную кислоту берут в количестве, достаточном не только для образования кислого серноокислого анилина, но также для вытеснения свободной азотистой кислоты из ее соли, добавляемой в дальнейшем к реакционной смеси:



и для создания кислой среды при диазотировании.

Азотистая кислота реагирует с серноокислым анилином с образованием серноокислого фенилдиазония:



Реакцию проводят при низкой температуре, постепенно прибавляя малыми порциями раствор азотистокислой соли и хорошо охлаждая реакционную смесь; окончание реакции устанавливали йодкрахмальной бумагой. Полученное диазосоединение при нагревании разлагается с

выделением азота и образованием фенола [28]. Надо отметить, что метод диазотирования не использован для получения ААС.

Таким образом, показано, что АС синтезируют различными способами, т.е. взаимодействием ацетилена и карбонильных соединений при низких температурах ($\leq 0^{\circ}\text{C}$) в присутствии гидроксида калия (метод Фаворского и Гриньяра-Иоцича) или по методу диазотирования. В этом отношении синтеза ААС на основе фенилацетилена мало исследованы, полученные результаты носят патентный характер, и поэтому который требуются систематические исследования. Кроме того, квантово-химические характеристики таких соединений остаются совершенно неизученными.

1.2. Бактерициды биокоррозии

Общая теория биокоррозии отсутствуют. Полагают, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуются продукты обмена веществ, повышающие коррозионную активность среды (минеральные и органические кислоты, щелочи, пероксиды, H_2S и др.). В частности, быстрый выход из строя нефте- и газопроводов обусловлен деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S .

Биокоррозия полимерных материалов связана с вырабатываемыми микроорганизмами ферментами, резко ускоряющими деструкция макромолекул [29].

Главное средство борьбы с биокоррозией- обработка естественных и технологических средств бактерицидными препаратами (хлором и его соединений, формалином и др.). Однако такая обработка не всегда возможно из экономических и санитарных соображений. Поэтому перспективно введение в состав конструкционных материалов и защитных покрытий веществ, угнетающих или уничтожающих микрофлору, а также электрохимическая, защита [30].

Для борьбы с биокоррозией также применяются коррозионно-стойкие материалы, которые обладают повышенной стойкостью к коррозии; применяются для изготовления деталей, узлов, аппаратов и конструкций, работающих в коррозионно-активных средах без дополнительных мер защиты от коррозии-стойкие материалы, а также антикоррозионные материалы.

В зависимости от природы материала коррозионно-стойкие материалы подразделяют на металлические и неметаллические. Последние используют в качестве конструкционных, футеровочных, обкладочных и прослоенных материалов, лакокрасочных покрытий и композиций. К этому относят коррозионно-стойкие сплавы, биометаллические материалы, композиционные материалы с металлической матрицей [31].

В промышленности в качестве антикоррозионных средств применяются коррозионностойкие сплавы. Их коррозионная стойкость зависит от химического состава и структуры, состояния поверхности, агрессивности и условий воздействия внешней среды, наличия контактов с другими материалами, а также конструкции, особенностей изделий, сплавы на основе железа. Само железо стойко к помощи легирования различными элементами. К коррозионно-стойким сталям относят хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевоникелевые и хромомарганцевые. Их стойкость в различных средах определяется структурой, а также свойствами образующихся пассивирующих поверхностных слоев [32].

Для выявления антикоррозионных свойств препаратов, для определения скорости и типа коррозии металлов и сплавов, а также для установления состава проводятся коррозионные испытания. Коррозионные испытания позволяют устанавливать взаимосвязи между структурой, способом изготовления, технологией обработки металла или сплава, характеристиками среды (ее составом, температурой, скоростью движения и др.) и коррозионной стойкостью материала. Различают эксплуатационные, натурные и лабораторные коррозионные испытания. При эксплуатации коррозионные испытания наблюдают за поведением реальных машин, агрегатов или деталей во время работы. Эти испытания длительны и как правило, дополняются лабораторными определениями характера и глубины коррозионных поражений. Натурные коорозионные испытания проводят в естественных средах на специальных коррозионных станциях, расположенных в различных климатических зонах.

При участии различных бактерий в природных условиях происходит окисление сульфидов и выщелачивание металлов. Доказано, что основная роль в окислении широкого круга соединений серы до сульфатов принадлежит представителям рода *Thiobacillus*. В связи с этим роль тионовых бактерий как фактора создания агрессивных сред очень велика. Тионовые бактерии, обладающие мощным ферментативным аппаратом,

по своей окислительной активности могут конкурировать с агентами процессов химического окисления сульфидов металлов, элементарной серы, сульфата закиси железа. Известно, что скорость бактериального окисления. В процессе бактериального окисления пирита протекают химические реакции, в результате которых происходит активное снижения pH среды за счет образования серной кислоты [33].

Роль тионовых бактерий, как факторов коррозии металла, сводится не только к образованию серной кислоты. *Thiobacillus ferrooxidans* окисляет закисное сернокислое железо до окисного, являющегося чрезвычайно агрессивным по отношению к металлическим сооружениям, поскольку оно выступают как активный окислитель. Окисное железо, принимая электроны с поверхности стали или железа, восстанавливается до закисного, которое, в свою очередь, снова окисляется до окисного бактерией *Thiobacillus ferrooxidans*. В условиях, благоприятных для развития тионовых бактерий, процесс образования окисного железа может идти постоянно, вследствие чего существуют угроза постоянного разрушения металла под действием этого соединения. Понятно, что коррозионные процессы с участием тионовых бактерий могут происходить в системе водоснабжения при транспортировке воды с низкими значениями pH и содержанием сульфидов (сероводорода) [34].

Возникновения кислых агрессивных сред может происходить и в результате деятельности нитрифицирующих бактерий. Процесс нитрификация связан с образованием азотной кислоты за счет окисления аммиака.

Возбудителями первой фазы нитрификации являются представители *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis* и др., возбудителями второй- *Nitrobacter vinogradskii*.

В отличие от участие тионовых и нитрифицирующих бактерий, сводится к иному механизму-образованию дифференцировано аэрируемых ячеек на поверхности корродируемого субстрата. Сущность механизма образования дифференцированно аэрируемых ячеек состоит в следующем.

В трубках с проточной водой, содержащей кислород, закрепляются железобактерии, которые образуют слизистые скопления. Благодаря волокнистой структуре оболочек железобактерий, эти скопления обладают высокой механической прочностью, объясняющей их устойчивость к току воды в трубе. Участки трубопровода, не подвергшиеся обрастанию железобактериями, омываются водой, содержащей кислород, и следовательно, хорошо вентилируются. Поверхность трубы, находящаяся под охристыми отложениями (колониями железобактериями), не омывается водой и поэтому аэрируется слабее. Таким образом, благодаря росту железобактерий на поверхности внутренней стенки трубы создаются дифференцированно аэрируемые ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и функционируют как катод; менее аэрируемые, подвергшиеся обрастанию, действуют как анод. В анодной зоне металлическое железо растворяется, что свидетельствует о начале процесса коррозии [35].

Именно поэтому, после механического разрушения минерализованных охристых отложений, под ними можно обнаружить коррозионные повреждения материала труб. Очевидно, что в коррозионной деятельности железобактерий немаловажна также их катализная активность и увеличение скорости коррозии за счёт продукта метаболизма-перекиси водорода.

Основными возбудителями анаэробной коррозии является сульфатредуцирующие бактерии, ответственные за восстановление сульфатов до сероводорода и относящиеся к родом *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*.

В настоящее время существуют несколько гипотез относительно механизма анаэробной коррозии стали, железа и алюминия под действием сульфатредуцирующих бактерий, из которых представляют интерес следующие; катодная деполяризация, проявляющаяся в стимуляции катодного участка корродирующего металла путем перемещения и потребления бактериями поляризованного водорода;

стимуляция катодной деполяризации твердыми сульфидами железа, образующимися в результате взаимодействия ионов железа с сульфид-ионами, которые являются конечным продуктом бактериального восстановления сульфатов.

Существо процесса заключается в том, что сульфатредуцирующие бактерии используют сульфидную пленку (сульфид железа) как катод, осуществляя катодную деполяризацию с использованием водорода для последующего восстановления сульфатов. Поскольку сульфид железа, образованный сульфатредуцирующими бактериями, выступает как катод, а коррозионное разрушение происходит на железе (аноде), то создаются благоприятные условия для протекания двух упомянутых выше электрохимических реакций [36].

В случае сероводородной коррозии, обусловленной жизнедеятельностью сульфатредуцирующих бактерий, интенсивно идут следующие реакции: ион металла, связываясь с сульфид-ионом, ослабляет перенапряжение концентрации ионов металла в приэлектродном слое, ускоряя анодную реакцию; сульфатредуцирующие бактерии, снижения перенапряжения H_2 в приэлектродном слое, ускоряют реакцию. Поэтому суммарный процесс двух реакций обеспечивает ускорение коррозии по сравнению с химической сероводородной коррозией (без участия сульфатредуцирующих бактерий) в десятки и сотни раз; сульфатредуцирующие бактерии ускоряют коррозию в анаэробной зоне за счет утилизации водорода катода с помощью гидрогеназной системы. Микробиологическая коррозия больше связана с потреблением водорода, чем с восстановлением железа. Гидрогеназная активность рассматриваемых микроорганизмов подтверждена исследованием их бесклеточных экстрактов [37].

1.3. Ингибиторы биокоррозии

Бактерициды-химические препараты, используемые в борьбе с патогенными бактериями. Бактерицидным действием обладают многие неорганические и органические препараты. Среди бактерицидов особую группу составляют антибиотики-вещества, продуцируемые микроорганизмами. Они токсичны для бактерий из родов *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Agrobacterium*. Ограниченное применение антибиотиков вызвано появлением устойчивых к ним штаммов бактерий при длительном использовании. За рубежом (в США) для борьбы с бактериозами используют выпускаемые промышленностью препараты: агристрепт, каптан 50 W, коцид 101, Д-242 (бромистый тетраизопентиламмоний). В качестве бактерицидов используют многие группы химических соединений. Действие большинства бактерицидов зависит от температуры и рН среды [38].

Оборудование нефтепромышленной отрасли подвержено влиянию внешних факторов среды, в которой оно используется и может подвергнуться коррозии. Коррозия, по механизму образования, делится на множество типов, одним из которых является микробиологическая коррозия. Данная коррозия возникает в результате воздействия на металл продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, бактерий, находящихся в среде, в которой используется оборудование. Наиболее негативно влияющими бактериями являются сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ). Данные бактерии адаптируются в нефтяном пласте и, в процессе биоценоза, начинают выделять сероводород, который значительно усиливает локальную коррозию оборудования, а также ухудшает нефтеотдачу пластов и качество самой нефти. Данная ситуация осложняет процессы переработки и очистки нефтепродуктов, что значительно удорожает их стоимость и ухудшает качество [39].

Для защиты нефтяного оборудования от воздействия СВБ и других микроорганизмов, в нефтедобывающей промышленности получили широкое распространение бактерициды–специализированные ингибиторы

коррозии. Бактерициды не только защищают нефтепромысловое оборудование от коррозии, но и повышают нефтеотдачу пластов, улучшая их проницаемость. Эффект от применения бактерицидов уже не нужно доказывать. Промышленное применение этих реагентов на нефтепромыслах существенно снижает коррозионную нагрузку на промышленное оборудование. Применять бактерициды впервые начали еще в 1984 году. С тех пор, рецептуры и технология изготовления значительно усовершенствовались. Российский производитель реагентов для нефтяной промышленности ОАО «НАПОР» предлагает несколько разновидностей бактерицидов собственного производства [40, 41].

К бактерицидам и ингибиторам коррозии - бактерицидам относятся следующие марки реагентов, производства ОАО «НАПОР»: НАПОР-1007, СНПХ-1002, НАПОР-КБ, СНПХ-1004, НАПОР-1007, НАПОР-1010, СНПХ-1003. Каждый бактерицид кроме подавления сульфатвосстанавливающих бактерий, обладает рядом дополнительных свойств. Так, бактерицид СНПХ-1002, кроме защиты оборудования от сульфатвосстанавливающих бактерий, повышает нефтеотдачу пластов. Бактерициды СНПХ-1003, СНПХ-1004, НАПОР-1007 и НАПОР-1010 защищают от коррозии и применяются в процессах добычи и транспортировки нефти

Предназначен одновременно для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), защиты от коррозии и наводороживания металла в процессах добычи и транспорта нефти и добычи газа и утилизации сточных вод, содержащих сероводород и углекислоту. Для эффективной защиты нефтепромыслового оборудования и газопроводов от химической коррозии продукт применяется по технологии постоянного дозирования в водо-нефтяные эмульсии или периодического дозирования в добывающие скважины. Для подавления биоценоза СВБ используются ударные обработки раз в месяц или раз в квартал в концентрации от 50 до 200 г/м³ в зависимости от зараженности объекта и устойчивости культуры СВБ. Не оказывает отрицательного

влияния на процесс нефтепереработки и качество выпускаемой товарной нефти [81]. Для бактерицидной обработки и контроля микробиологических организмов в разных системах до недавнего времени использовалось большое количество различных соединений. Ключевыми факторами были эффективность биоцида и экономическая эффективность программы обработки. В последнее время на первый план выходят экологические аспекты. В связи с этим большое количество высоко эффективных биоцидов были запрещены для использования в Германии по причине их высокой токсичности. Сегодня меньшая биоцидная эффективность рассматривается как плата за уменьшение загрязнения окружающей среды.

По этой причине в настоящее время используются экологически более безопасные биоциды.

Эффективная программа биообработки с целью контроля микробных организмов в открытых циркуляционных системах должна состоять из следующих шагов:

- Определение причин (биоповреждения);
- Идентификация (проведение специальных микробиологических анализов);
- Составление плана биообработки;
- Применение подходящего биоцида (возможно совместно с активатором биоцида);
- Подбор способа применения биоцида (шоковая обработка или непрерывная обработка)
- Мониторинг биоцидной обработки (инспекции).

Высокая эффективность окисляемых биоцидов перевешивается их быстрым разложением, образованием нежелательных вторичных продуктов-органических соединений. Обработка воды производится быстро, что вызывает необходимость быстрого сброса воды, эффект от обработки сохраняется сравнительно недолго, что дает возможность микроорганизмам предпринять новую "биологическую атаку". По этой причине раньше чаще использовали неокисляемые биоциды, так как они

обеспечивают долговременную защиту от биологической атаки. Стабильность неокисляемых биоцидов в то же время является их существеннейшим недостатком, поскольку при сбросе отхода необходимо убедиться, что окружающей среде не будет нанесен ущерб [42].

Законодательные положения, касающиеся сброса отхода, обработанной биоцидом, в разных странах различны. В Германии, например, они определены в Приложении 31 к Положению о контроле сточных вод, согласно которому продувочная (сточная) вода должна быть подвергнута анализу на токсичность (например, тест на активность светящихся бактерий), если это необходимо. Такие тесты достаточно дороги и сложны. По этой причине использование неокисляемых биоцидов в Германии снижается. Многие биоциды, используемые ранее, больше не предлагаются на немецком рынке.

В некоторых областях еще используются биоциды, основанные на производных изотиазолина. Эти продукты высокоэффективны против бактерий, водорослей и грибов. Интересный класс продуктов представляют собой биоциды на основе брома, содержащие органические бактерициды [43].

Эффективным способом борьбы с внутренней коррозией средств транспорта и обеспечения сохранности как самих емкостей, так и качества содержащихся в них светлых нефтепродуктов является противокоррозионная защита внутренних металлических поверхностей резервуаров лакокрасочными покрытиями на основе модификаций эпоксидных, полиуретановых и смешанных топливо стойких пленкообразующих.

Сами по себе топливо стойкие покрытия на эпоксидной модифицированной основе и смешанных связующих не отличаются стойкостью в среде микроорганизмов. В связи с чем была поставлена задача придать этим покрытиям бактерицидные свойства.

Большинство биоцидов в полимерных составах, разработанных для борьбы с биокоррозией, являются низкомолекулярными токсичными

соединениями кратковременного действия, поскольку быстро вымываются из покрытия в среду эксплуатации. К их числу относятся ингибиторы-фунгициды на основе кремнийорганических соединений, хлорной извести, хромовых, фосфатных соединений, спиртовых растворов специальных растений, перекиси водорода, гипохлорита кальция и др. [44, 45].

1.4. Биокоррозия металлических поверхностей и защита от них

Биокоррозия – разрушение конструкционных материалов под действием различных микроорганизмов (бактерий, грибов и др.) присутствующих в среде. Биокоррозия наносит заметный ущерб в нефте- и газодобывающей промышленности и др. Около 70% всех коррозионных разрушений приходится на биокоррозию [46, 47].

Общая теория биокоррозии отсутствует. Полагают, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуются продукты обмена веществ, повышающие коррозионную активность среды. В частности, быстрый выход из строя нефте- и газопроводов обусловлен деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S [48, 49].

Главное средство борьбы с биокоррозией – обработка трубопроводов нефтегазовой промышленности препаратами обладающими бактерицидными свойствами.

В процессе биокоррозии металла в среде нефтепродуктов наиболее активными являются следующие микроорганизмы: [50].

–сульфатредуцирующие бактерии (размножаются на границе «нефтепродукт/вода»);

–актиномицеты (размножаются в самих нефтепродуктах, используя углеводороды в качестве питательной среды);

–грибы (размножаются на поверхности металла в среде нефтепродуктов и образуют видимые плесени и стойкие биоэмульсии, которые могут забивать фильтроочистку и являться причиной аварий).

Эффективным способом борьбы с внутренней коррозией нефтепроводов и обеспечения сохранности как самих трубопроводов, так и качества содержащихся в них светлых нефтепродуктов является противокоррозионная защита внутренних металлических поверхностей резервуаров лакокрасочными покрытиями на основе модификаций эпоксидных, полиуретановых и смешанных топливостойких пленкообразующих [52].

Большинство биоцидов в полимерных составах, разработанных для борьбы с биокоррозией, являются низкомолекулярными токсичными соединениями кратковременного действия, поскольку быстро вымываются из покрытия в среду эксплуатации. К их числу относятся ингибиторы-фунгициды на основе кремнийорганических соединений, хлорной извести, хромовых, фосфатных соединений, спиртовых растворов специальных растений, перекиси водорода, гипохлорида кальция и др. Введение этих соединений в состав модифицированных эпоксидных покрытий резко ухудшает их эксплуатационные свойства [53].

В МГУ прикладной биотехнологии для модификации покрытия была использована новая биоцидная добавка-органический олигомерный биоцид, химически взаимодействующий с эпоксисвязующим, который и после образования пространственно-сетчатой структуры в присутствии отвердителя не вымывается из пленки покрытия. Оптимальная концентрация биоцида в топливостойкой композиции составляет не более 3% и зависит от молекулярной массы связующего.

Вред, наносимый бактериями на сегодняшний день общеизвестен и доказанным является отрицательное воздействие микроорганизмов на процессы нефтедобычи, начиная от бурения скважин и заканчивая транспортировкой товарной нефти.

С точки зрения условий развития процессов биокоррозии, которые связаны с жизнедеятельностью живых организмов, следует различать два основных случая, имеющих значение и для разработки мер защиты от этого вида коррозии. В первом случае биоорганизмы находятся в непосредственном контакте с наружной или внутренне поверхностью металлические конструкции и в процессе метаболизма взаимодействуют с материалом, в результате чего снижается прочность или ухудшаются другие эксплуатационные качества материала, т.е. происходит повреждение материала и сокращение сроков его эксплуатационной пригодности [54].

Во втором случае биоорганизмы являются продуцентами веществ, агрессивных по отношению к трубопроводам, но непосредственно в пространстве и времени не связаны. Коррозионные процессы могут развиваться на значительном расстоянии от места обитания биоорганизмов, вырабатывающих агрессивные по отношению к трубопроводам. Этот процесс может быть отдален во времени от момента, когда наступает контакт агрессивного компонента с материалом.

Предотвратить возникновение биокоррозии гораздо легче, чем бороться с ее последствиями. Поскольку биологическая коррозия развивается в условиях повышенной влажности, эффективными средствами профилактики для защиты материала являются его надежная гидроизоляция с помощью: пропитки природными или синтетическими смолами, окраске, оклейке, а также добавки в их состав биоингибиторов [55].

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Для изучения синтеза ААС использовали стирол, ацетон, метилэтилкетон, метилэтилкетон, ацетофенон, циклогексанон и анилин.

В качестве катализаторов применены порошкообразные LiOH, NaOH и KOH, в качестве растворителей – диэтиловый эфир, бензол, хлороформ, ДМФА и ДМСО.

Стирол- $C_6H_5CH=CH_2$, промышленный, марки «х.ч.» перед использованием перегоняли в присутствии ингибитора. $M=104,14$, бесцветная жидкость со своеобразным сладковатым запахом, $T_{кип}= 145-146^0C$, $T_{пл}=-31^0C$, $n_D^{20} = 1,54682$, $d_4^{20} = 0,9060g/cm^3$.

Бром- Br_2 , «х.ч.» предварительно сушили очень осторожным встряхиванием с концентрированной серной кислотой.

Ацетон- CH_3COCH_3 бесцветная жидкость, перед использованием перегоняли и сушили хлористым кальцием.

$T_{кип}= 56^0C$, $d_4^{20} = 0,7908g/cm^3$, $n_D^{20} = 1,3588$.

Метилэтилкетон- $CH_3COCH_2CH_3$, сушили над пятиокисью фосфора в течение 1 часа. Для многих работ, где не требуется очень тщательного высушивания, вполне достаточно использовать хлористый кальций. После сушки метилэтилкетон перегоняли из колбы Фаворского и отбирали отгон при $T_{кип}= 79-80^0C$; $n_D^{20} = 1,3750$, $d_4^{20} = 0,8057g/cm^3$.

Анилин- $C_6H_5NH_2$, бесцветная маслянистая жидкость. Перед употреблением перегоняли, и он имел следующие показатели:

$T_{кип}.= 185^0C$, $d_4^{20} = 1,0247 g/cm^3$, $n_D^{20} = 1,5893$.

Нитрит натрия- $NaNO_2$, бесцветные ромбические кристаллы, перед использованием высушивали.

Серная кислота- H_2SO_4 , бесцветная маслянистая жидкость. $d_4^{20} = 1,8305g/cm^3$, $n_D^{20} = 1,4290$.

Гидроокиси- LiOH, NaOH и KOH марки «ч.д.а.»; при проведении реакций их использовали в порошкообразном виде.

Магний металлический, порошкообразный— Mg, перед использованием высушивали нагреванием при 120 °С в течение 2 часов.

Этилбромид- C₂H₅Br синтезировали из бромида калия и метилового спирта в присутствии серной кислоты.

$$T_{\text{кип}} = 36-38 \text{ }^{\circ}\text{C}, d_4^{20} = 1,50138 \text{ г/см}^3, n_D^{20} = 1,42386.$$

Этиловый спирт- C₂H₅OH, промышленный, высушивали порошкообразным магнием. Перед употреблением перегоняли.

$$T_{\text{кип}} = 77-78 \text{ }^{\circ}\text{C}, d_4^{20} = 0,80645 \text{ г/см}^3, n_D^{20} = 1,3611.$$

Метиловый спирт- CH₃OH, на каждый литр спирта добавляли 5 г магниевой стружки, кипятили 2-3 часа и перегоняли. Магний не реагирует, если содержание воды в метиловом спирте больше 1%, в этом случае обрабатывали магний небольшим количеством чистого и сухого метилового спирта и как только начиналось образование метилата в полученную смесь добавляли основную массу спирта.

$$T_{\text{кип}} = 64-65 \text{ }^{\circ}\text{C}, d_4^{20} = 0,7869 \text{ г/см}^3, n_D^{20} = 1,3206..$$

Хлороформ- CHCl₃; для очистки его встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли. $T_{\text{кип}} = +61 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_D^{20} = 1,4881 \text{ г/см}^3, n_D^{20} = 1,4455..$

Диэтиловый эфир- (C₂H₅)₂O, бесцветная жидкость. Высушивали 24 часа хлоридом кальция и после этого перегоняли. К перегнанному эфиру добавляли металлический натрий. Через сутки абсолютированный эфир был готов к использованию. $T_{\text{кип}} = 34 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7125 \text{ г/см}^3, n_D^{20} = 1,3518.$

Гидрохинон- C₆H₄(OH)₂, белые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 168-170 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2. Методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов

Состав смесей, образующихся в ходе проведенных реакций, а также чистоту исходных веществ и полученных продуктов в основном определяли хроматографическими методами.

Чистоту веществ определяли газо – жидкостной хроматографией (ГЖХ) на хроматографе Хром-5: колонка-3 м, $d=4$ мм, апиезон на хроматоне №ДМЦС. Температура колонки 140°C , температура испарителя 160°C . Скорость газа-носителя – водорода 20 мл/мин, детектор – катарометр.

При тонкослойной хроматографии (ТСХ) полученных продуктов на пластинках «Silufol-UV-25» использовали следующие системы органических растворителей (в объемных соотношениях):

бензол:эфир:метанол=10:5:2;

бензол:эфир:этанол=10:6:2.

Наиболее подходящей оказалась последняя система. Во всех случаях хроматограммы проявляли применением кристаллического йода.

ИК- спектры полученных продуктов снимали на спектрофотометрах «Specord-75» или «UR-20» в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. При этом ИК– спектры жидких веществ снимали в тонком слое в растворе, а твердых - в виде таблеток с бромидом калия или хлоридом натрия.

ПМР– спектры образцов сняты на приборе «Tesla BS 567A» в растворе четыреххлористого углерода или чистом виде.

2.3. Методика синтеза фенилацетилен

В трехгорлую колбу объемом 1000 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 250 мл хлороформа и 230 мл стирола. Охлаждали и перемешивали, по каплям в течение 2 часов прибавляли 116 мл брома. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при 35⁰С и отгоняли хлороформ. После сушки остатка на воздухе получили 1-фенил-1,2-дибромэтан с выходом 514 г, $T_{пл}=33^{\circ}\text{C}$.

В той же колбе нагревали с обратным холодильником 56 г КОН в 240 мл метилового спирта и прибавляли при перемешивании небольшими порциями 132 г 1-фенил-1,2-дибромэтана в течение 2,5 часов. Смесь кипятили 30 минут при перемешивании, затем охлаждали и смешивали с 250 мл воды. Отделяли маслянистый слой, сушили над K_2CO_3 и перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона.

Выход ФА 68% (от теоретического), $T_{кип}=141-143^{\circ}\text{C}$,
 $d_D^{20} = 0,9295\text{г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1,5589$.

2.4. Методика синтеза ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского

Синтез 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3. В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 56 г (1 моль) порошкообразного КОН и сразу же прибавляли 200 мл абсолютированного диэтилового эфира, колбу охлаждали смесью льда и соли до температуры -5⁰С и через капельную воронку в течении 1 часа прибавляли 10,2 г (0,1 моль) ФА и 5,8 г (0,1 моль) ацетона в 25 мл диэтилового эфира, после чего смесь оставляли на ночь. Реакционную смесь при охлаждении ледяной водой гидролизovali, эфирный слой и эфирные вытяжки сушили над поташом и подвергали перегонке в присутствии гидрохинона. Получено 11,8 г продукта (74,1%). Он растворяется в бензоле, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях, но плохо растворим в воде. $T_{кип}=147^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=1,9320\text{г}/\text{см}^3$,
 $n_D^{20} = 1,4560$.

Аналогично был синтезирован 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 реакцией ФА и метилэтилкетона. Выход продукта 66,2%, $T_{\text{пл}}=161-162$ °С. $d_4^{20}=1.1658\text{г}/\text{см}^3$, $n_D^{20}=1,4887$.

2.5. Методика синтеза ароматических ацетиленовые спиртов по методу Гриньяра – Иоича

Методика синтеза реактива Гриньяра. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 12 г (0,5 моль) порошкообразного магния, добавляли 150 мл абсолютного эфира. При перемешивании через капельную воронку добавляли смесь, содержащую 36,5 мл бромистого этила, растворенного в равном количестве абсолютного эфира. Реакция, начавшаяся через 40-50 минут, сопровождалась помутнением реакционной смеси и сильным кипением эфира. После охлаждения бромистый этил добавляли из капельной воронки так, чтобы наблюдалось легкое кипение эфира. После добавления всего бромистого эфира реакционную смесь перемешивали еще 30 минут.

Синтез 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3. К предварительно подготовленному реактиву Гриньяра добавляли 15 мл ФА через капельную воронку при охлаждении. Далее чего добавили по каплям 12 мл кротонового альдегида, со скоростью одна капля за 6 сек. Затем смесь охлаждали 30 минут при перемешивании, после чего гидролизовали 50 мл воды со льдом, трижды экстрагировали эфиром (по 30 мл). Эфирные вытяжки объединяли, высушивали, растворитель отгоняли и остаток подвергали вакуумной перегонке в присутствии гидрохинона. Выделено 16 г (68%) 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3. $T_{\text{кип}}=153$ °С, $d_4^{20}=1.1784\text{г}/\text{см}^3$, $n_D^{20}=1.4031$.

Аналогичным способом из 24,17 г (0,25 моль) ФА и 18,0 г (0,25 моль) метилэтилкетона синтезировали 30,28 г (71,8%) 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 с $T_{\text{кип}}=160-162$ °С, $d_4^{20}=1,1658\text{г}/\text{см}^3$, $n_D^{20}=1,4887$; из 25,5 г (0,25 моль) ФА и 14,5 г (0,25 моль) ацетона синтезировали 91,2 г

(78,6%) 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 . $T_{\text{кип}}=147$ °С. $d_4^{20}=1,9320\text{г}/\text{см}^3$,
 $n_D^{20}=1,4560$.

2.6. Методика синтеза ароматических ацетиленовых спиртов диазотированием

Синтез 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3. Спирт получен по реакции Зандмейера через диазотирование анилина. Для этого в колбу помещали 23,25 г (0,25 моль) анилина в 18 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты (0,25 моль), после чего при перемешивании и охлаждении льдом с солью к смеси добавляли водный раствор нитрита натрия (0,25 моль) в количестве, молярном взятому анилину. Последний прикапывали медленно с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. После этого полученную массу охлаждали до 0 °С и по капле в течение часа прибавляли 21 г (0,25 моль) 3-метилбутин-1-ола-3. Далее реакцию смесь 2 часа нагревали на кипящей водяной бане, при этом бурно выделялся азот, по окончании выделения которого содержимое колбы перегоняли с водяным паром. Образовавшийся продукт 3 раза экстрагировали диэтиловым эфиром, обрабатывали 2Н раствором едкого натрия и водой, сушили и перегоняли в присутствии гидрохинона. Получено 21,25 г (70,0%) 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3. $T_{\text{кип}}=147$ °С, $d_4^{20}=1,9320\text{г}/\text{см}^3$, $n_D^{20}=1,4560$.

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского

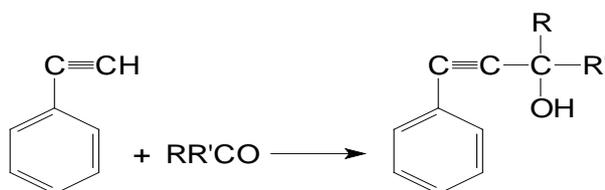
В молекуле ацетиленовых спиртов имеются тройная связь и гидроксильная группа, что придаёт им разнообразные химические свойства. Такие соединения на основе ацетилена синтезируются различными способами [56, 57], среди которых широко используемыми являются методы Фаворского, Гриньяра-Иоцича и diazotирования. Надо отметить, что эти методы для синтеза ароматических ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена не использованы.

В молекуле фенилацетилена имеется тройной связь и активный атом водорода, что придаёт молекуле химическую активность.

В данной работе систематически исследован синтез ААС на основе фенилацетилена по методу Фаворского, а также впервые осуществлены синтезы ААС по методам Гриньяра-Иоцича и diazotирования. Проведено сравнительное обсуждение полученных результатов [58, 59].

По методу Фаворского взаимодействием фенилацетилена с ацетоном, а также метилэтилкетонем синтезированы соответствующие ароматические ацетиленовые спирты: 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3. В качестве катализатора использованы LiOH, NaOH и KOH. Надо отметить, что образование ААС зависит от температуры процесса, скорости перемешивания реакционной смеси и скорости подачи исходных соединений и др.

Процесс начинается с образования красноватого ацетиленида металла взаимодействием фенилацетилена в суспензии применяемых щелочей в эфире. При этом взаимодействии в каплях хлоридной кислоты появляется белые пятна за счет образования хлорида калия. При добавлении ледяной воды происходит гидролиз и синтезируется соответствующий ААС. Реакции протекают по общей схеме:



где: 1) $R=R'=-CH_3$; 2) $R=-CH_3$, $R'=-C_2H_5$;

Исследовано влияние основных факторов: температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных реагентов, природы и количества применяемых катализаторов (LiOH, NaOH, KOH) и растворителей на выход ААС. В табл. 1 приведены результаты синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3.

Таблица 1

Синтез 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (I) и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 (II), (температура $-5-0^{\circ}C$, растворитель – диэтиловый эфир)

Катализатор	Продолжительность реакции, час	Состав катализата (I), масс. %				Состав катализата (II), масс. %			
		I	Фенил-ацетилен	Ацетон	Побочные продукты	II	Фенил-ацетилен	Метилэтил-кетон	Побочные продукты
LiOH	4	17,0	32,5	28,7	21,8	19,5	30,1	27,3	23,1
	5	26,0	26,2	24,4	23,4	28,0	28,8	21,2	22,0
	6	34,0	20,5	19,4	26,1	31,4	25,9	21,5	21,2
	8	39,4	14,3	16,9	29,4	33,5	24,1	21,5	20,9
	9	39,5	14,3	16,1	30,1	33,6	23,8	22,4	20,2
NaOH	4	25,5	11,6	28,8	32,1	29,6	17,7	24,5	28,2
	5	35,0	10,7	22,4	31,9	40,3	13,6	19,0	27,1
	6	41,1	10,3	18,4	30,2	43,4	12,1	19,5	25,0
	8	48,6	8,7	15,5	27,2	45,0	11,2	20,5	23,3
	9	49,0	8,6	15,4	27,0	45,6	11,0	23,2	20,2
KOH	4	46,4	11,6	15,1	26,9	39,4	12,4	24,2	24,0
	5	57,9	8,7	11,4	22,0	54,3	9,1	16,6	20,0
	6	69,5	5,4	8,8	16,3	65,1	7,3	11,7	15,9
	8	74,1	4,6	7,1	14,2	66,2	6,9	11,4	15,5
	9	75,8	3,3	7,3	13,6	66,6	6,8	11,3	15,3

Результаты показали, что природа катализатора и продолжительность реакции существенно влияют на выход ААС. Среди использованных катализаторов наиболее активным в синтезе (I) и (II)

является КОН и они по активности в данной реакции расположены в следующем ряду: $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$. Это объясняется тем, что с увеличением радиуса атомов металлов, находящихся в одной группе периодической системы, возрастает их основность. При синтезе ААС чем больше основность, тем больше проявляется каталитическая активность. Например, в присутствии LiOH при продолжительности реакции 8 часов выход (I) составляет 39,4%, а (II)- 33,6%. В присутствии NaOH и КОН их выходы при тем же условиях составляют 48,6; 45,0 и 74,1; 66,2% соответственно.

Известно, что при проведении процессов в стационарных условиях продолжительность реакции также влияет на ее протекание и выход образующихся при этом продуктов. Из полученных результатов наблюдается, что с увеличением продолжительности реакции до 8 часов выходы (I) и (II) заметно возрастают. Например, их выходы в присутствии КОН при продолжительности 8 часов соответственно составляют 74,1 и 66,2%. С дальнейшим увеличением времени реакции выход продукта возрастает незначительно. При продолжительности 9 часов значения их выходов соответственно составляют 75,8 и 66,6%. По нашему мнению, это объясняется тем, что образование ААС при высоких температурах из ацетиленовых и карбонильных соединений является обратимой реакцией, как показывают результаты, после 8 часов достигается равновесие. После этого увеличение продолжительности реакции почти не влияет на выходы ААС. Надо отметить, что во всех случаях выход (I) больше, чем (II), что показывает на то, что с увеличением молекулярной массы ААС его активность, т.е. подвижность атома водорода гидроксильной группы, уменьшается и соответственно выходы продуктов замещения водорода уменьшаются, причем максимальный выход (I) составляет 75,8%, а (II)- 66,6%.

Изучено влияние мольного соотношения исходных реагентов на выходы (I) и (II) в присутствии катализатора КОН (Табл. 2).

Влияние мольного соотношения исходных реагентов на выходы (I) и (II) (температура $-5-0^{\circ}\text{C}$, продолжительность реакции 8 часов)

Мольное соотношение фенилацетилен : кетон	Выход продукта, %	
	I	II
1:4	77,1	75,0
1:3	76,0	70,6
1:2	75,6	68,3
1:1	74,1	66,2
2:1	74,8	69,6
3:1	75,2	72,9
4:1	77,3	73,9

Из данных видно, что при всех изученных значениях мольных соотношений выход (I) больше, чем (II). При эквимольном соотношении фенилацетилен:кетон выход (I) и (II) соответственно составляет 74,1 и 66,2%. С увеличением, а также уменьшением мольного соотношения фенилацетилен:кетон до 4:1 и 1:4 выходы ААС увеличиваются и соответственно составляют 77,3; 73,9 и 77,1; 75,0%. Исходя из этого с экономической точки зрения эквимольное соотношение исходных реагентов предлагается оптимальным.

Изучено влияние температуры в интервале $-20 \div 20^{\circ}\text{C}$ при синтезе (I) и (II) по методу Фаворского из ацетона и метилэтилкетона соответственно. Процесс проводили в присутствии КОН при продолжительности реакции 8 часов (Рис. 1.).

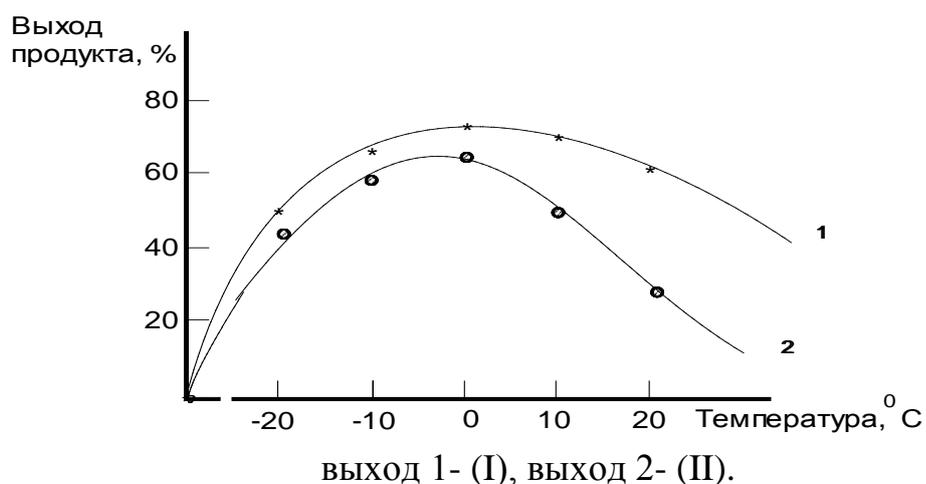


Рис. 1. Влияние температуры на выходы 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (I) и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 (II) (катализатор КОН, продолжительность реакции 8 часов)

Из рисунка видно, что в обоих случаях с увеличением температуры выходы продуктов проходят через максимум. С повышением температуры от -20°C до 0°C выходы (I) и (II) резко увеличиваются от 49,2 до 74,1% и от 42,0 до 66,2% соответственно, увеличение температуры (до 20°C) приводит к значительному уменьшению выходов (I) и (II). При 20°C их выходы соответственно составляют 60,1 и 27,2%. Наблюдается, что при этом выход (I) уменьшается на 14%, а (II)- на 39%, т.е. активность метилэтилкетона по сравнению с диметилкетонем резко снижается. На основе данных предполагается, что оптимальной температурой синтезов является $\approx 0^{\circ}\text{C}$. В табл. 3 приведены некоторые кинетические параметры синтеза (I) и (II) при продолжительности реакции 4-8 часов и температуре $-10 \div 20^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3

Некоторые кинетические данные синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (I) и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 (II)

Продолжительность реакции, час	Выход продукта				Средняя скорость реакции (W)			
	I		II		I		II	
	%	моль/час	%	моль/час	%/час	моль/л. час	%/час	моль/л. час
Температура, -10°C								
4	36,4	1,99	32,2	1,54	9,10	0,49	8,05	0,38
6	51,3	2,38	53,7	2,53	8,55	0,40	8,95	0,42
8	66,6	3,17	57,6	2,69	8,32	0,39	7,20	0,33
Температура, 0°C								
4	46,4	2,26	39,4	1,80	11,6	0,56	9,85	0,45
6	69,5	3,17	65,1	2,89	11,5	0,31	10,8	0,48
8	74,1	3,15	66,2	2,91	9,26	0,39	8,27	0,36
Температура, 10°C								
4	39,8	2,05	28,5	1,44	9,95	0,51	7,12	0,36
6	58,5	2,74	43,5	2,16	9,75	0,36	7,25	0,35
8	71,5	3,22	47,9	2,32	8,94	0,40	5,98	0,29
Температура, 20°C								
4	22,3	1,36	16,1	0,82	5,58	0,34	4,02	0,20
6	37,6	1,86	24,8	1,27	6,26	0,31	3,10	0,21
8	60,1	2,86	27,2	1,36	7,51	0,35	3,40	0,17

Для изыскания возможных областей применения синтезированных соединений изучена их микробиологическая активность против биокоррозии трубопроводов нефтяной промышленности в лабораторных условиях совместно с сотрудниками института микробиологии АН РУз.

Полученные фенилацетиленовые спирты и их виниловые эфиры обладают микробиологической активностью. Среди исследованных соединений 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 обладают активными бактерицидными свойствами в отношении бактерий *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas turcosa*, *Ps aeroginoza*, *Arthrobacter chroococcum*, *Micrococcus album*, *Micrococcus sulfurous*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio sp*; *Acinetobacter sp*; *Rhodococcus eruthropolis*, *Rhodococcus luteus*, *Rhodococcus terrae*, *Basillus sp.* выделенных из проб нефтепромысловых трубопроводов.

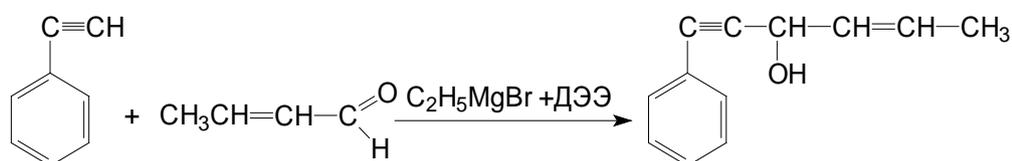
Применение препаратов в концентрациях 0,01 мг на 1 л элективной питательной среды, засеянной суспензией одного вида бактерий показало, что они обладают фунгицидным действием биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов. Препараты могут служить основой для создания нового поколения ингибиторов микробных коррозий металлических конструкций, применяемых в нефтяной промышленности.

Таким образом, исследованы синтезы ААС из фенилацетилена и кетонов (ацетона и метилэтилкетона), на основе которых получены 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3. Выявлено, что в этих процессах ацетон более активен, чем метилэтилкетон, что подтверждено значениями выхода, скорости реакций и энергии активации их образования. Изучением влияния основных факторов на протекание реакций найдены оптимальные условия их проведения: температура, продолжительность реакции, мольное соотношение исходных реагентов, которые составляют: 0⁰С, 8 часов и 1:1 соответственно.

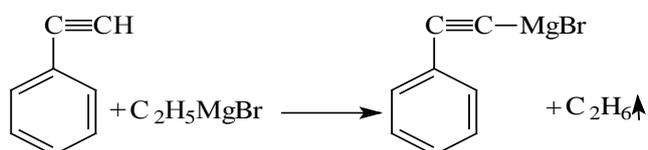
3.2. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов по реакции Гриньяра – Иоцича

Как было отмечено в литературном обзоре, АС синтезируются несколькими способами, одним из которых является взаимодействие магнийорганических производных арилацетиленовых углеводородов с карбонильными соединениями. Исходя из этого в данной части работы изучен синтез ААС по реакции Гриньяра-Иоцича взаимодействием магнийорганических производных с некоторыми альдегидами и кетонами. При этом реакцией ФА с кротоновым альдегидом, ацетоном и метилэтилкетонном синтезированы соответствующие арилароматические АС.

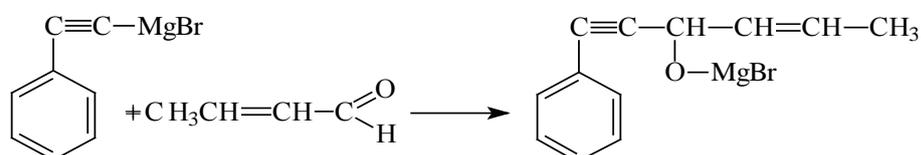
Синтез 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3. Наиболее практичным и приемлемым способом синтеза 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3 является реакция Гриньяра-Иоцича, так как альдегиды в присутствии гидроксидов щелочных металлов легко подвергаются альдольной конденсации. В соответствии с этим реакцией ФА с кротоновым альдегидом был получен фенилацетиленовый спирт по схеме:



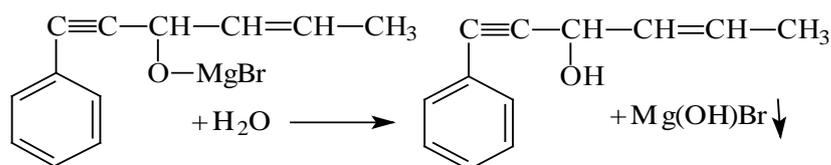
Известно, что комплекс Иоцича образуется за счёт активного водорода ФА с этилмагнийбромидом (реактив Гриньяра) в среде диэтилового эфира:



и далее реагируя с кротоновым альдегидом, образует промежуточный алколюлят:



при гидролизе которого получен 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3:



Изучены основные технологические параметры процесса образования АС и установлены оптимальные условия их синтеза. Показано, что при данном процессе приемлемая продолжительность реакции составляет 4 часа, температура $-5-0^\circ\text{C}$, соотношение- кротоновый альдегид: бромистый этил:ФА 1:1:1, при этом выход спирта составляет 68,0%.

Для выяснения влияния природы карбонильных соединений фенилацетиленовые спирты также получены из ацетона и метилэтилкетона с ФА по методу Гриньяра-Иоцича. При этом синтезированы 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 с выходами 78,6 и 71,8% соответственно.

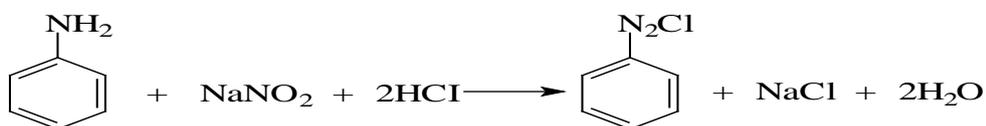
Сравнение преимуществ синтеза фенилацетиленовых спиртов методами Гриньяра-Иоцича и Фаворского показало, что первый метод по выходу продукта более приемлем, чем метод Фаворского. Например, из метилэтилкетона при одинаковых условиях 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 по методу Гриньяра-Иоцича и Фаворского образуется соответственно с выходами 71,8 и 66,2%. Надо отметить, что при использовании метода Гриньяра-Иоцича требуется абсолютная чистота исходных соединений и растворителей, т.е. присутствие незначительного количества примесей и воды резко снижает выход продуктов.

Надо отметить, что по методу Гриньяра-Иоцича синтез ААС из фенилацетилена, ацетона, метилэтилкетона и кротонового альдегида нами исследуется впервые, т.е. в литературе такие сведения отсутствуют.

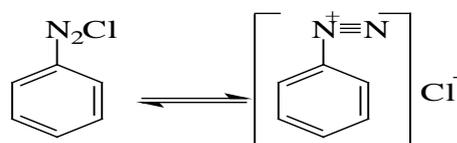
3.3. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов методом диазотирования

Метод диазотирования широко используется при синтезе различных соединений из первичных ароматических аминов с образованием промежуточных солей диазония. Надо подчеркнуть, что этот метод для синтеза ААС из анилина и ацетиленовых спиртов в литературе не исследован.

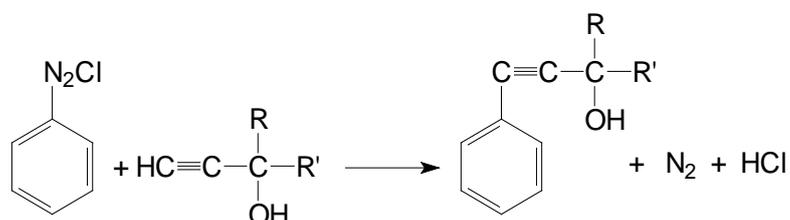
Исходя из этого осуществлен синтез арилароматических АС методом диазотирования ароматических аминов. Образующиеся диазосоединения взаимодействуют с АС с образованием соответствующих фенилацетиленовых спиртов. При этом в качестве АС были использованы 3-метилбутин-1-ол-3, 3-метилпентин-1-ол-3, гексен-4-ин-1-ол-3, полученные по методам Фаворского и Гриньяра-Иоцича из ацетилена и соответствующих карбонильных соединений. Было установлено, что диазо-содержащий промежуточный продукт на основе анилина, синтезированный взаимодействием последнего с нитритом натрия в среде разбавленной соляной кислоты, образуется в стабильном виде:



Образующееся диазосоединение представляет собой солеобразное вещество, диссоциирующее на катион диазония и анион хлора:



При низкой температуре в растворе соли диазония легко реагируют с АС, образуя соответствующие ААС:



где: 1) R=R'=-CH₃; 2) R=-CH₃, R'=-C₂H₅; 3) R=-H, R'=-CH=CHCH₃

Процесс diazotирования проводили при температуре 0- 5⁰С. Обоснованием этому является то, что промежуточные diaзосоединения при низких температурах являются устойчивыми, с повышением температуры их выход уменьшается, при этом увеличивается образование побочных продуктов. Процесс осуществляли в течение 2 часов при перемешивании реакционной смеси. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительные выходы синтезированных ААС по методу diaзотирования

Исходный АС	Полученный ААС	Выход продукта, %
HC≡CCOH(CH ₃) ₂ 3-метилбутин-1-ола-3	C ₆ H ₅ C≡CCOH(CH ₃) ₂ 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3	70,0
HC≡CCOH(CH ₃)C ₂ H ₅ 3-метилпентин-1-ола-3	C ₆ H ₅ C≡CCOH(CH ₃)C ₂ H ₅ 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3	58,9
HC≡CCOHCH=CHCH ₃ гексен-4-ин-1-ола-3	C ₆ H ₅ C≡CCOHCH=CHCH ₃ 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3	54,5

При синтезе ААС по методу diaзотирования в качестве побочных продуктов образуется фенилхлорид, diaзофенилхлорид, а также фенол. Их образование нами установлено, но в большинстве случаев их не выделяли и они оставались в остатке катализатора.

Строение синтезированных соединений доказано методами ИК- и ПМР- спектроскопии, а состав – элементным анализом.

В ПМР– спектре 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (Рис.2) наблюдаются сигналы в области 7,2-7,4 м.д., относящиеся к протонам монозамещенного ароматического кольца, в области 2,0 м.д., -протон гидроксильной группы, сигналы метильной группы наблюдаются в области 0,8-1,0 м.д.

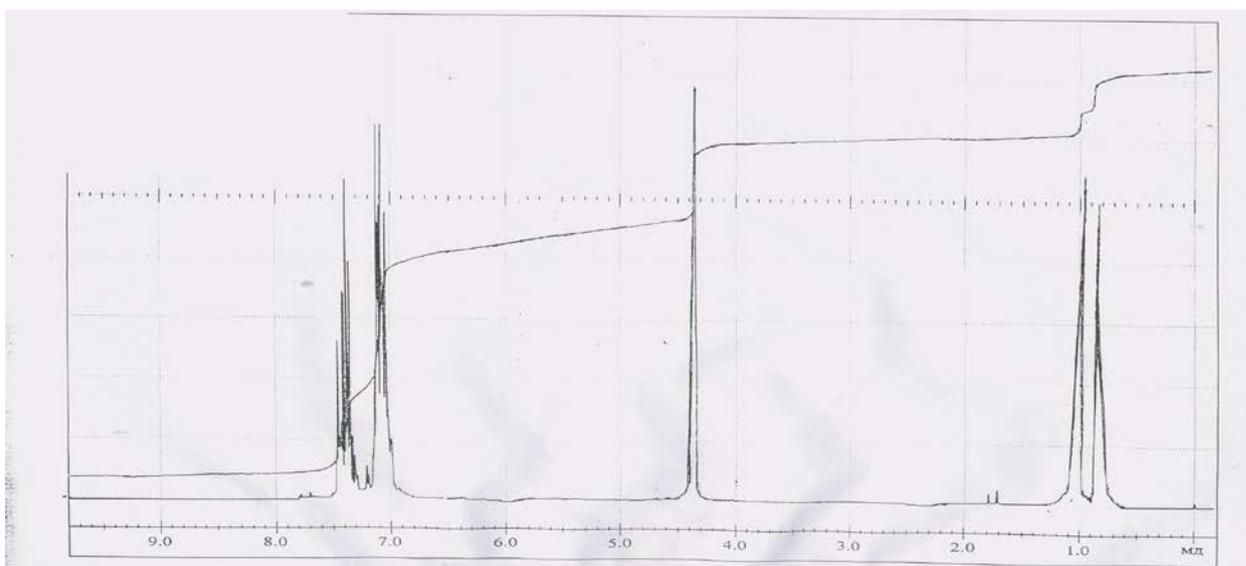


Рис. 2. ПМР- спектр 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

В ИК- спектре 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (Рис.3) наблюдаются полосы поглощения в области $3300-3400\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $-\text{OH}$ группы, в области $2938-2873\text{ см}^{-1}$ - относящиеся к валентным колебаниям метильной группы, а деформационные колебания последней наблюдаются в области $1446-1390\text{ см}^{-1}$. В области $1958-1901\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания, относящиеся к тройной связи, а в области $1603-1597\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$ группы ароматического кольца.

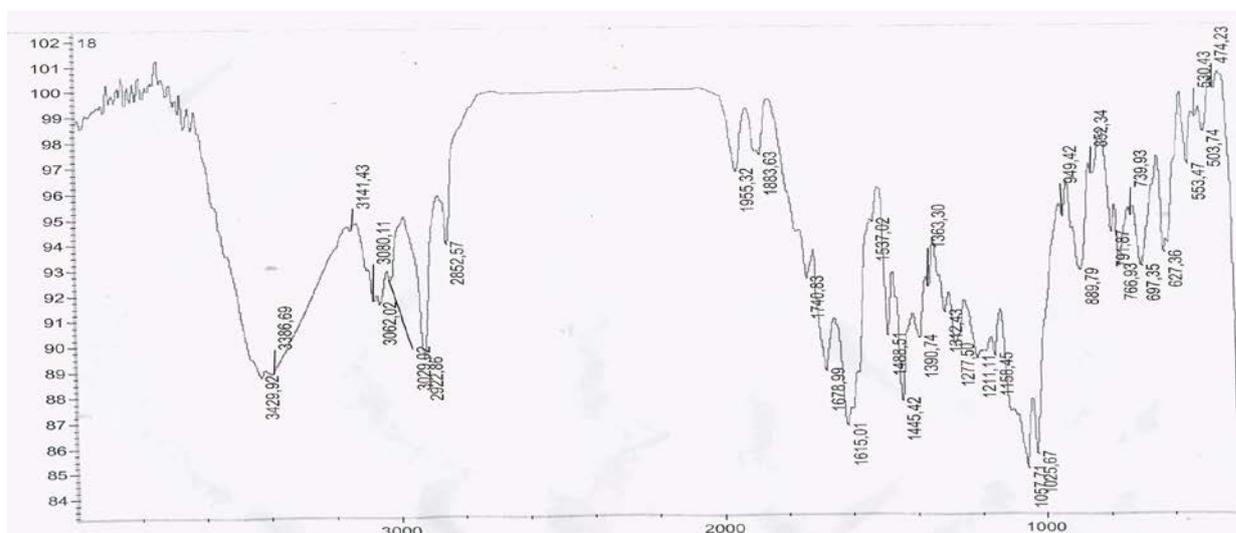


Рис. 3. ИК-спектр 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

Экспериментально определенный и теоретически рассчитанный элементный состав синтезированного 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (%): С - 82,08/82,46; Н - 7,69/7,55 и О - 10,23/9,99 что соответствует брутто

формуле $C_{11}H_{12}O$. Удовлетворительное соответствие экспериментально определенного и теоретически вычисленного элементного состава исходя из приведенной формулы в сочетании с результатами физико-химических исследований свидетельствует о правильности предложенной структуры 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3.

В ПМР-спектре 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 (Рис.4.) наблюдаются следующие характерные сигналы: в области 1,0 м.д. триплетный сигнал, относящийся к протонам $-CH_3$ группы $-CH_2-CH_3$, в области 2,4 м.д. синглетный сигнал, относящийся к протонам метильной группы $C-CH_3$, в области 1,9 м.д. квартетный сигнал, относящийся к протонам метиленовой группы $-CH_2-CH_3$, в области 5,7-5,9 м.д. сложные сигналы, относящиеся к протонам $-CH=$ группы в винильном фрагменте. Причиной такого сложного сигнала является отсутствие свободного вращения между химической связью $C=C$. В области 7,5 м.д.- проявляются сигналы, относящиеся к протонам H_2 и H_6 , а в области 7,0-7,2 м.д.- сигналы протонов H_3 , H_4 и H_5 .

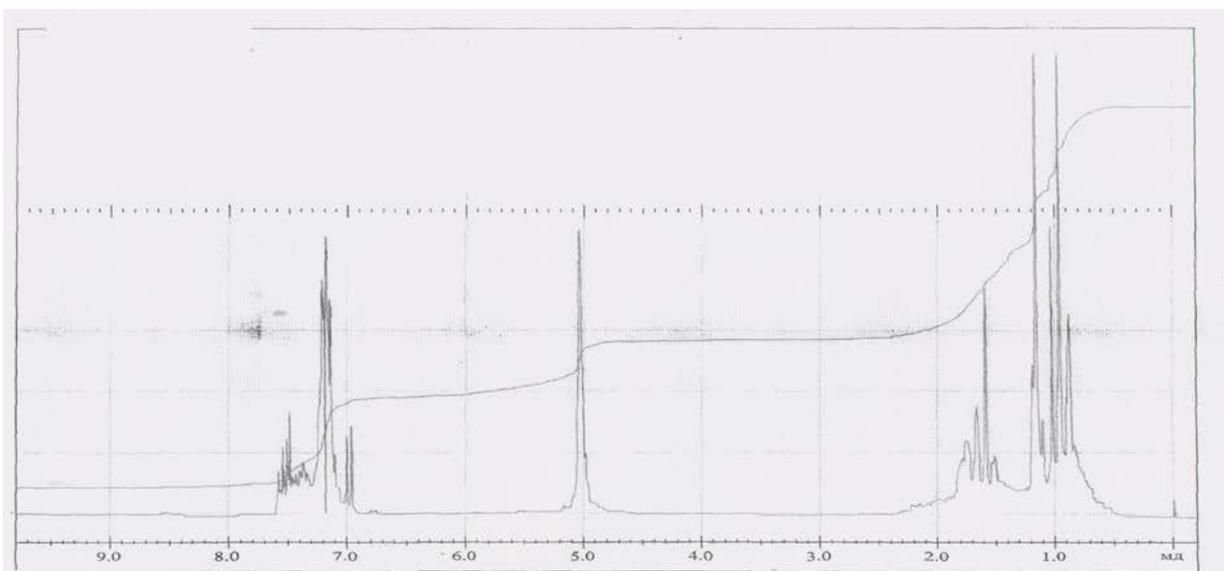


Рис. 4. ПМР-спектр 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3

В ИК-спектре 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 (Рис.5) наблюдаются полосы поглощения в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильной группы, в области $2853, 2924\text{ см}^{-1}$ - к симметричным и асимметричным валентным колебаниям метиленовой и

метильной групп, а деформационные колебания $-\text{CH}_3$ группы - в области 1390 см^{-1} , также проявляются деформационные колебания ($-\text{CH}_2-$) группы в области 1444 см^{-1} , в области $1950, 1881\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания, относящиеся к тройной связи, а в области $1685, 1614\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ группы.

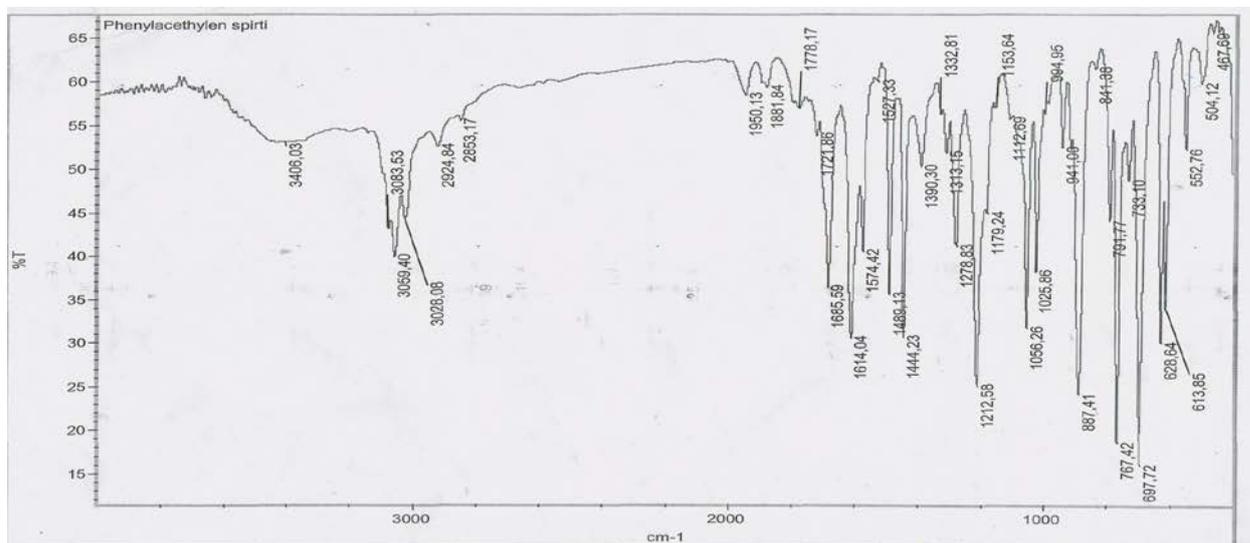


Рис. 5. ИК-спектр 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3

Элементный анализ синтезированного спирта 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$) дал следующий результат (%): С- 82,43; Н- 8,16; О- 9,41. Теоретически рассчитанный элементный состав исходя из вышеприведенной структуры следующий (%) С- 82,72; Н- 8,10; О- 9,18.

В ПМР-спектре 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3 (Рис.6) дуплетный сигнал протонов метильной группы ($=\text{CH}-\text{CH}_3$) наблюдается при 1,1-1,2 м.д, сигнал протона, связанного с углеродом ($>\text{CH}-\text{OH}$)- 4,1-4,2 м.д., протон гидроксильной группы при 5,2 м.д., 5,5-5,7 м.д.- триплетный сигнал протона при двойной связи ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 5,9-6,2 м.д.- квинтетный сигнал протона $=\text{CH}-$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$) группы, 6,9-7,6 м.д.- сложный сигнал протонов фенильной группы.

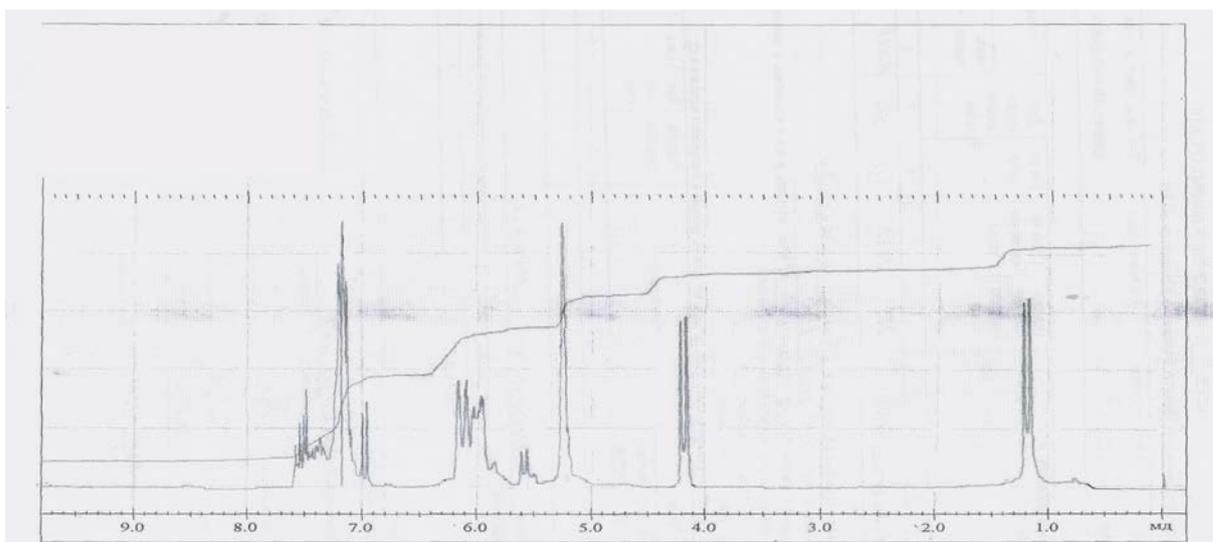
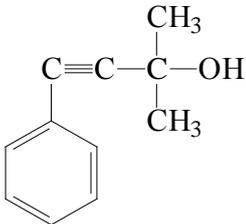
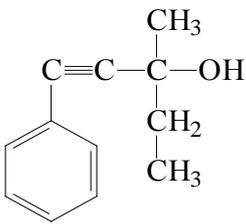
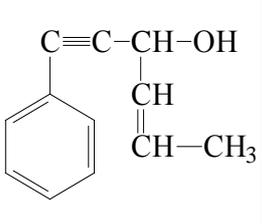


Рис. 6. ПМР-спектр 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3

Определен элементный состав синтезированного спирта 1-фенилгексен-4-ин-1-ола-3 ($C_{12}H_{12}O$); Вычислено %: С- 83,69; Н- 7,02; О- 9,29. Найдено %: С- 83,41; Н- 7,24; О- 9,35.

Таблица 5

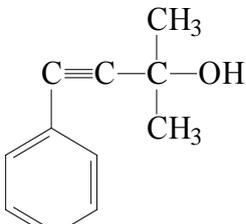
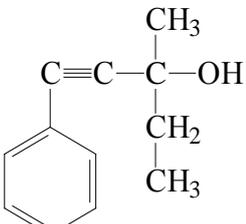
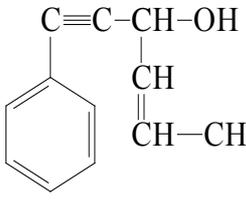
Строение, названия и некоторые физические константы синтезированных ААС

Показатель	Ароматические ацетиленовые спирты		
Строение			
Формула брутто	$C_{11}H_{12}O$	$C_{12}H_{14}O$	$C_{12}H_{12}O$
Название	1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3	1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3	1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3
Молекулярная масса, г/моль	160	174	172
$T_{кип} \text{ } ^\circ C$	145-147	160-162	153-155
n_D^{20}	1,9320	1,4887	1,4031
$d_n^{20} \text{ г/см}^3$	1,4560	1,1658	1,1784

Сравнительные характеристики использованных методов синтеза по выходу ААС располагаются в следующий ряд: диазотирование < Фаворского < Гриньяра-Иоцича (Табл. 6).

Таблица 6

Сравнительные характеристики использованных методов синтеза ААС

Метод синтеза	Выход ароматических ацетиленовых спиртов, %		
	 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3	 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3	 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3
Диазотирование	70,0	58,9	54,5
Фаворского	74,1	66,2	61,4
Гриньяра-Иоцича	78,6	71,8	68,0

3.4. Бактерии-возбудители биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов

Нефтедобывающая промышленность страны несет значительные потери из-за низкой надежности и долговечности нефтепромыслового оборудования и коммуникаций при их эксплуатации в коррозионно-агрессивных средах.

Коррозионным повреждениям подвергнуты нефтепроводы, насосные трубы и другое нефтепромысловое оборудование. Потери от биокоррозии составляют ежегодно 5-10 % годового бюджета нефтедобывающих стран, поскольку промышленность теряет сотни-тысяч тонн металла. В настоящее время имеются данные, которые убедительно доказывают не только участие, но и первостепенную роль микроорганизмов в коррозионном процессе. Выявление коррозионных процессов и изучение их возбудителей имеет исключительно важное значение для безопасной и надежной эксплуатации нефтяных скважин и трубопроводов.

Микроорганизмы, участвующие в коррозионных процессах нефтепроводов (металлического оборудования) в условиях нашего региона до настоящего времени не изучены, не разработаны практические мероприятия по борьбе с явлениями биокоррозии. Поэтому изучение биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов (оборудования) является одной из актуальных проблем нефтяной микробиологии.

Цель исследований 2010 года выделение и изучение бактерий-основных возбудителей биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов в условиях жаркого, резко континентального климата.

Экспериментально установлено, что до 30% коррозионные процессы вызывают микроскопические грибы, а в 70% случаях возбудителями биокоррозии являлись бактерии, как спорообразующие, так и неспорообразующие, как анаэробные, так аэробные интенсивно размножающиеся на границе «нефть-металл-вода». И поскольку очистка, идентификация микроскопических грибов, участвующих в коррозионных процессах нефтепромысловых трубопроводов-предмет самостоятельного

исследования, мы сосредоточили свое внимание на изучении бактерий-возбудителей коррозии.

Исследования, проведенные в течении двух лет показали, что на поверхности трубопроводов нефтепромыслов обитает специфическая бактериальная макрофлора. На некоторых участках месторождения Кокдумалак нами обнаружено коррозионное растрескивание трубопроводов. Обстоятельное изучение количественного и качественного состава выделенной их соскобов макрофлоры показало, что наиболее активными участниками процессов биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов в условиях жаркого резко-континентального климата Центральной Азии являются представители семейств бактерий:

Pseudomonaceae, *Micrococcaceae*, *Rhodococcaceae*, *Vibrionaceae*, *Desulfovibrionaceae* и других.

На основе изучения культуральных, морфолого-физиологических признаков чистых культур бактерий-возбудителей коррозии, они отнесены к родам: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Desulfovibrio*.

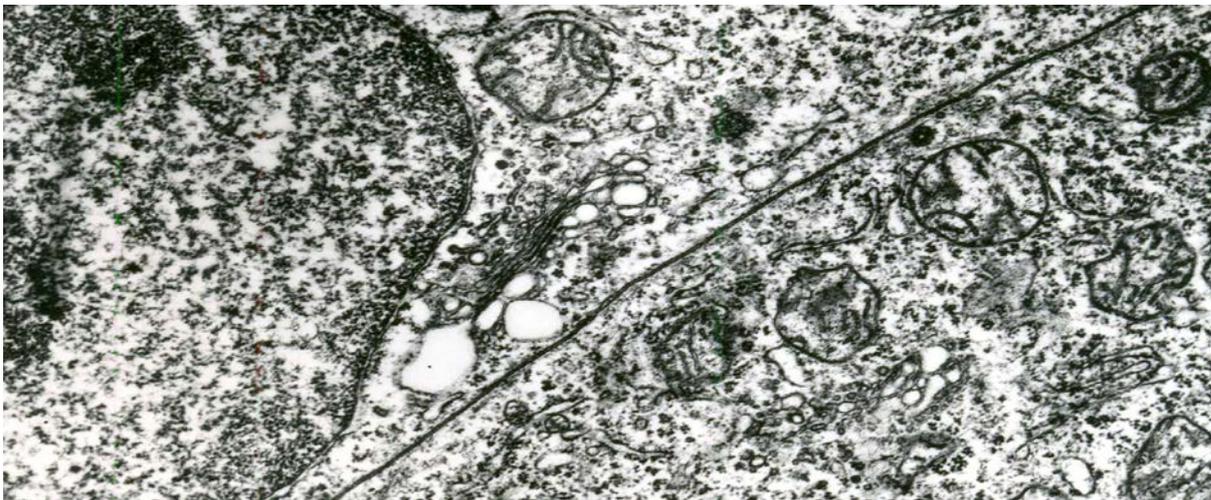


Рис.7. Микрпейзаж микротрещи, выделенные из трубопроводов (месторождения Северный Уртабулак)

Таблица 7

Бактерии – возбудители биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов

Вид	Частота встречаемости
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	+++
<i>Pseudomonas putida</i>	++++
<i>Pseudomonas turcosa</i>	++
<i>Ps. aeroginoza</i>	++
<i>Arthrobacter chroococcum</i>	++
<i>Micrococcus album</i>	+++
<i>Micrococcus sulfureus</i>	+++
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	+++
<i>Desulfotmaccum sp.</i>	++++
<i>Desulfovibrio sp.</i>	+++
<i>Acinetobacter sp.</i>	+++
<i>Rhodococcus eruthropolis</i>	++++
<i>Rhodococcus luteus</i>	+++
<i>Rhodococcus terrae</i>	+++
<i>Thiobacillus thioparus</i>	++++
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	++++
<i>Gallionella sp.</i>	+++
<i>Desulfomaculum</i>	++++

Примечание: ++++- очень часто; +++-часто; +- редко.

Бактерии семейства *Pseudomonaceae* выделялись из всех образцов, взятых соскобов. Большинство штаммов этого семейства отнесены к роду *Pseudomonas*, виду *Ps.aeruginosa*. Серевато-белые колонии бактерий рода *Desulfovibrio* выделялись зачастую из соскобов, взятых с поверхности скважин месторождения Кокдумалак, где нефть шла под большим напором вместе грунтовой водой. В меньшем количестве изолированы бактерии родов *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Micrococcus* и др. из соскобов, отобранных с металлической поверхности трубопроводов и другого нефтепромыслового оборудования. В марте месяце в массовом количестве выделялись микроскопические грибы и актиномицеты, изучение коррозионной деятельности которых-

предмет будущих исследований.

Многолетние наблюдения показали, что наиболее значимым фактором, вызывающим интенсивную коррозию металлической

поверхности трубопроводов, является растущее содержание грунтовой воды в продукции скважин. На многих нефтяных месторождениях страны обводненность продукции достигала 80% и более; при этом защитные свойства нефти мало влияют на снижение скорости коррозии оборудования.

Таким образом, впервые выделены и изучены бактерии, участвующие в коррозионных процессах нефтепромысловых трубопроводов. Разработаны экспресс-методы исследования и установления бактерий-возбудителей биокоррозии. Таксономическое описание и найдено систематическое положение у части выделенных бактерий-активных возбудителей коррозии нефтепромысловых трубопроводов.

Впервые создан банк бактерий-возбудителей процессов биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов в условиях жаркого, резко континентального климата Центральной Азии.

Ниже даётся таксономическое описание бактерий-активных возбудителей биокоррозии металлической поверхности нефтепромысловых трубопроводов и оборудования.

Бактерии рода *Pseudomonas*

Выделяются из всех образцов соскобов. Палочки по 1-2, очень подвижные. На пептоном агаре образует светло-коричневые, или бежевые колонии, прозрачные, круглые, мелкие (до 2-5 мм в диаметре).

Образуют сине-зелёный пигмент-пиоцианин на среде Кинга В. Грамотрицательные, катализо положительные, оксидазоположительные. Аэробы.

Наблюдается рост при 50°C и при 6°C, использует углеводороды нефти в качестве единственного источника углеводородного питания.

Бактерии рода *Desulfovibrio*

При посеве суспензии соскобов и грунтовых вод на селективную агаровую среду в чашку Петри в массовом количестве вырастали серовато-белые колонии с характерным ирризирующим блеском.

В результате изучения морфологических и физиологических свойств чистые культуры этих бактерий идентифицированы как род *Desulfovibrio*. Это неподвижные, зачастую изогнутые палочки размером 1,0X5,0 мкм. Хорошо растут по уколу агаровой среде, т.е. анаэробы. Трудности выделения бактерий этого рода в чистую культуру заключается в подборе селективной питательной среды.

Бактерии рода Rhodococcus

У всех штаммов этого рода морфогенетический цикл начинается со стадии кокков или коротких палочек. Некоторые штаммы формировали редкие, видимые в микроскоп воздушные гифы (иногда ветвящиеся) либо прямостоячие пучки гиф - синнемы, состоящие из не разветвленных, соединённых и вытянутых вверх нитей. Колонии шероховатые, гладкие, светло-жёлтого цвета грамположительные Аэробы .

Бактерии рода Micrococcus

Клетки сферические, диаметром 0,6-2,6 мкм, в парах и тетрадах. Грамположительные. Редко подвижные; не спорообразующие. Облигатные аэробы. Колонии - жёлтые.

Из соскобов, отобранных с поверхности трубопроводов и оборудования в июле месяце, в массовом количестве выделялись микроскопические грибы, изучение биокоррозионной деятельности является предметом специальных будущих наших исследований.

3.5. Бактерицидная и бактериостатическая активности биоцидов нового поколения

Одной из актуальных проблем нефтяной микробиологии на современном этапе является защита нефтепромысловых трубопроводов от микробной коррозии. Из-за коррозии нефтепромысловых трубопроводов крупные нефтедобывающие страны ежегодно теряют 10-12% своего годового бюджета.

Во многих развитых странах ведутся интенсивные научные исследования по синтезу новых виниловых соединений из легкодоступных

исходных химических реагентов из местного сырья, получению на их основе новых ингибиторов коррозии металлических поверхностей.

Для защиты от микробной коррозии не существует каких-либо специальных средств. Главным средством борьбы с биокоррозией до настоящего времени является обработка нефтепромысловых трубопроводов бактерицидными препаратами (хлором, формалином, лакокрасочным покрытием, композиции и др.). Однако такая обработка оказалась малоэффективной.

Одним из наиболее распространенных способов защиты металла от биокоррозии является использование химических соединений (биоцидов), обладающих бактерицидным и бактериостатическим действием. Известны сотни таких веществ. Однако не все из них сочетают в своём действии такие показатели, как эффективность и безвредность. В настоящее время к биоцидам предъявляются повышенные требования, как с позиции качества, так и с позиции безопасности для человека и окружающей среды.

Главное средство борьбы с биокоррозией – обработка технологических сред и материалов – бактерицидными препаратами. Перспективно также введение в состав конструкционных материалов и защитных покрытий веществ, угнетающих или уничтожающих всю микрофлору. Но самым эффективным способом борьбы с бактериальной коррозией является противокоррозионная защита внутренних металлических поверхностей трубопроводов и нефтехранилищ. Однако, большинство известных биоцидов, разработаны для борьбы с биокоррозией являются низкомолекулярными, токсичными соединений кратковременного действия, поскольку быстро вымываются с металлической поверхности.

Исключения составляют единичные случаи. Например, в МГУ кафедре прикладной биотехнологии для модификации покрытия была использована новая биоцидная добавка – органический олигомерный биоцид, химически взаимодействующий с эпокси связующим, который и после образования пространственно-сетчатой структуры в присутствии отвердителя не вымывается из пленки покрытия. Оптимальная

концентрация биоцида в топливостойкой композиции составляла не более 3 % и зависила от молекулярной массы связующего.

На основе ацетиленовых соединений нами создано две следующих ингибиторов биокоррозии:

1. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3,
2. 1-Фенил-3-метилпентин-1-ол-3,

и установлено их действие на сульфатредуцирующие бактерии –основные возбудители биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов.

Цель исследования-изучение действия вновь синтезированных препаратов-ингибиторов коррозии на жизнедеятельность бактерий-основных возбудителей биокоррозии и установление их бактериостатической и бактерицидной активности. Для этого приготовлена суспензия следующих видов бактерий-основных возбудителей биокоррозии: *Arthrobacter chroococcum*, *Pseudomonas turcosa*, *Rhodococcus eruthropolis*, *Desulfovibrio vulgaris*.

Далее, с целью подбора антимикробных препаратов мы изучали действие на бактериальные клетки различных синтезированных в отчётный период препаратов. Для этого на агаровую среду Раймонда добавляли синтезированный препарат - 1: в концентрациях: ОД; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг препарата на 1л. среды (повторность опыта двукратная).

Предварительные исследования показали эффективность и перспективность использования в качестве антимикробного ингибитора 1 - этинилциклогексанола. Препарат полностью уничтожал бактерии родов *Rhodococcus* и *Pseudomonas*, вызывающих биокоррозию металлической поверхности оборудования. Однако основными возбудителями процессов коррозии являются виды бактерий. Исследования показали эффективность и перспективность тспользования в качестве антимикробных ингибиторов биокоррозии отобранных препаратов: 1-фенил-3-метилбутин-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3, которые в концентрациях 50 и 100 мг/л полностью уничтожали бактерии родов *Pseudomonas turcosa*, *Desulfovibrio*,

Rhodococcus, Arthrobacter и других, вызывающих коррозию металлической поверхности нефтепромыслового оборудования и трубопроводов.

Действие биоцидов нового поколения на бактерии-возбудители биокоррозии



Рис.8. Контроль рост бактерий в среде без добавления биоцидов

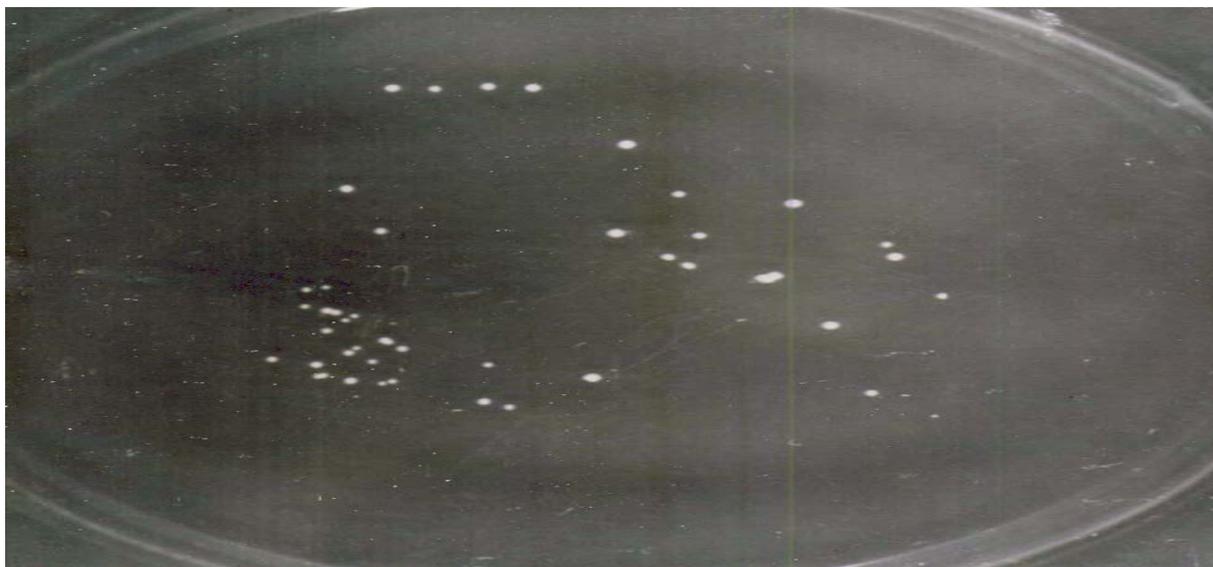


Рис.9. Рост бактериальных колоний при добавлении в среду бактерицида: 1-Фенил-3-метилбутин-1-ола-3

И именно эти биоциды, поданные на патент, рекомендуются для опытно-промышленного испытания и внедрения в нефтедобывающую промышленность.

Таким образом нами впервые синтезированы биоциды нового поколения, два из которых, а именно: 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-

фенил-3-метилпентин-1-ол-3 оказались наиболее эффективными и перспективными в борьбе с микробной коррозией.

Таким образом, найден эффективный способ защиты нефтепромысловых трубопроводов от бактериальной коррозии. Созданы эффективные антикоррозийные препараты (ингибиторы), определена микробиологическая активность синтезированных соединений и выявлено, что 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 являются эффективными биоингибиторами биокоррозии металлов.

3.6. Пути предотвращения биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов и оборудования

При протекании биокоррозии металла в среде нефтепродуктов наиболее активными являются следующие микроорганизмы: сульфатредуцирующие бактерии (размножаются на границе «нефтепродукт/вода»); актиномицеты (размножаются в самих нефтепродуктах, используя углеводороды в качестве питательной среды); грибы (размножаются на поверхности металла в среде нефтепродуктов и образуют видимые плесени и стойкие биоэмульсии, которые могут забивать фильтроочистку и являться причиной аварий).

Эффективным способом борьбы с внутренней коррозией средств транспорта и обеспечения сохранности, как самих емкостей, так и качества содержащихся в них светлых нефтепродуктов является противокоррозионная защита внутренних металлических поверхностей резервуаров лакокрасочными покрытиями на основе модификаций эпоксидных, полиуретановых и смешанных топливо стойких пленкообразующих.

Сами по себе топливо стойкие покрытия на эпоксидной модифицированной основе и смешанных связующих не отличаются стойкостью в среде микроорганизмов.

Большинство биоцидов в полимерных составах, разработанных для борьбы с биокоррозией, являются низкомолекулярными токсичными соединениями кратковременного действия, поскольку быстро вымываются

из покрытия в среду эксплуатации. К их числу относятся ингибиторы-фунгициды на основе кремнийорганических соединений, хлорной извести, хромовых, фосфатных соединений, спиртовых растворов специальных растений, перекиси водорода, гипохлорида кальция и др. Введение этих соединений в состав модифицированных эпоксидных покрытий резко ухудшает их эксплуатационные свойства. Кроме этого такие соединения являются некоторыми степени ядовитыми и при переработки нефти остаётся в нефтепродуктах, который отрицательно влияет технологический режим, а также экологии региона.

Нами апробированы синтезированные ацетиленовые соединения в качестве ингибиторов биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов, резервуаров и нефтехранилищ.

На основе ацетиленовых соединений нами создано 2 ингибиторов биокоррозии из которых: 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 оказались самими эффективными и перспективными как средства защиты нефтепромысловых трубопроводов от микробной коррозии в условиях жаркого резко-континентального климата нашего региона.

При их использования достигается 100%-ной гибель всех бактериальной клеток возбудители коррозии нефтепромысловых трубопроводов.

ГЛАВА IV. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Исследование электронной структуры и проведение квантово-химических расчетов исходных и синтезированных соединений

Известно, что химические свойства, а также реакционно способность молекул во многом зависят от их электронной структуры и энергетических характеристик.

Предсказание конкретной координации донорных центров гетероциклических соединений является весьма трудной и актуальной задачей органической химии. С бурным развитием методов квантово-химических расчетов молекул появилась возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза органических и др. соединений.

Исходя из этого были исследованы вышеуказанные параметры использованных исходных ААС и образующихся их виниловых эфиров.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения молекул 1-фенил-метилбутин-1-ола-3 и его винилового эфира полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ (Рис. 10-15).

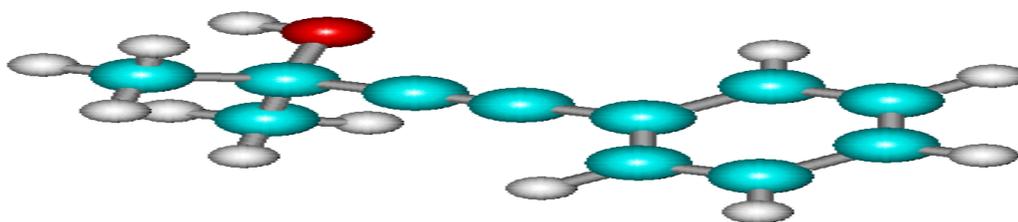


Рис. 10. 3D структура 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

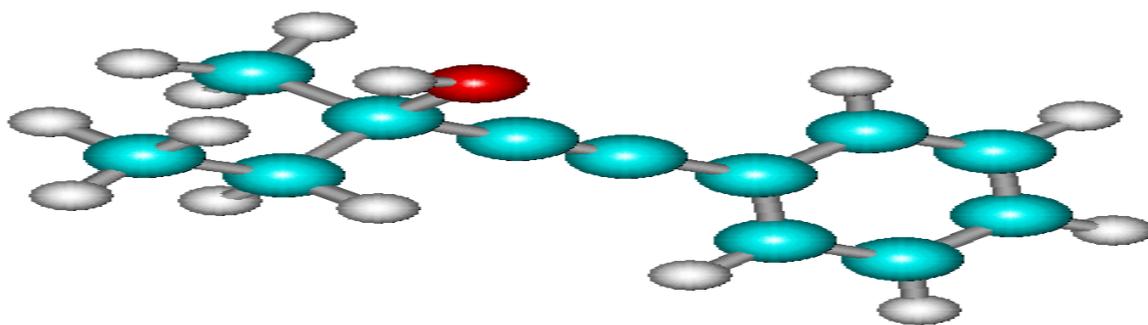


Рис. 11. 3D структура 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3

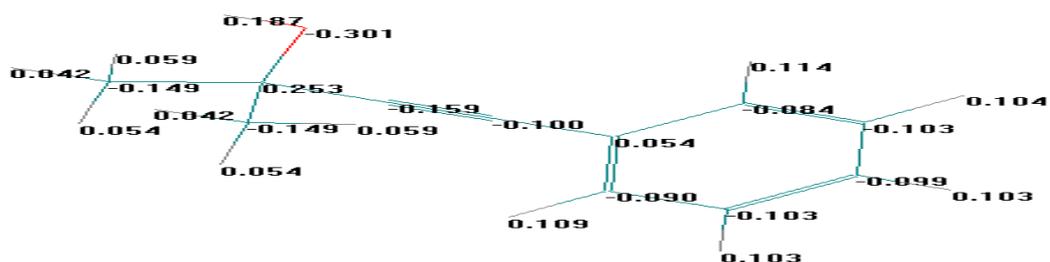


Рис. 12. Распределение зарядов на атомах молекулы 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

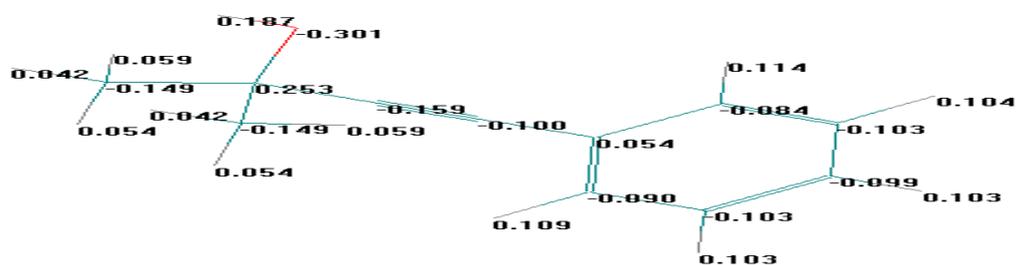


Рис. 13. Распределение зарядов на атомах молекулы 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3

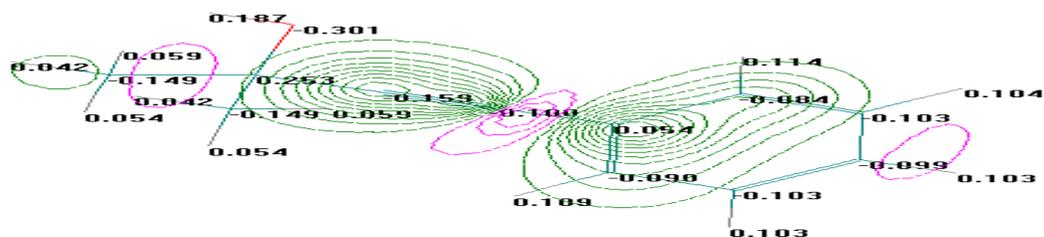


Рис. 14. Распределение электронной плотности в молекуле 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

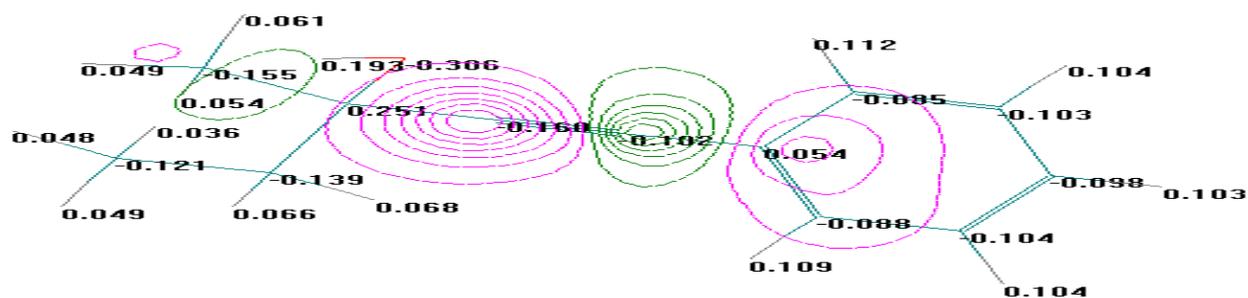


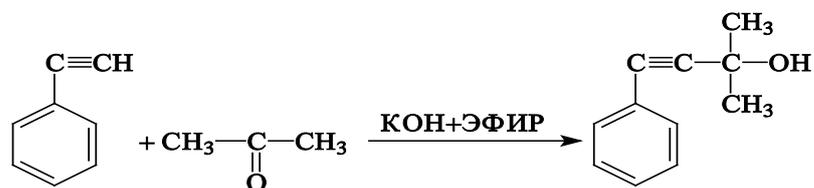
Рис. 15. Распределение электронной плотности в молекуле 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3

Таким образом, выполненные квантово-химические исследования электронной структуры и энергетических характеристик выбранных молекул позволяют определить приоритетные центры связывания ароматического соединения и показывают, что такое моделирование может быть эффективно использовано для определения активных центров молекул [56, 57].

4.2 О механизме образования ароматических ацетиленовых спиртов

В литературе имеются различные сведения о синтезе ААС высказанные Б.А. Трофимовым, В.В. Новокшоновым, В.И. Поткиным, Е.А. Дикусаром и учениками Л.А. Опарина и Л.Н. Паршиной. Эти сведения, хотя и дополняют друг – друга, но высказаны на основе различных представлений. Надо отметить, что ими даны механизмы образования для ацетиленовых спиртов, а для ароматических ацетиленовых спиртов таковые отсутствуют. Исходя из этого нами предложены предполагаемые механизмы образования ААС. В качестве примера предложены механизмы реакций синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 [58].

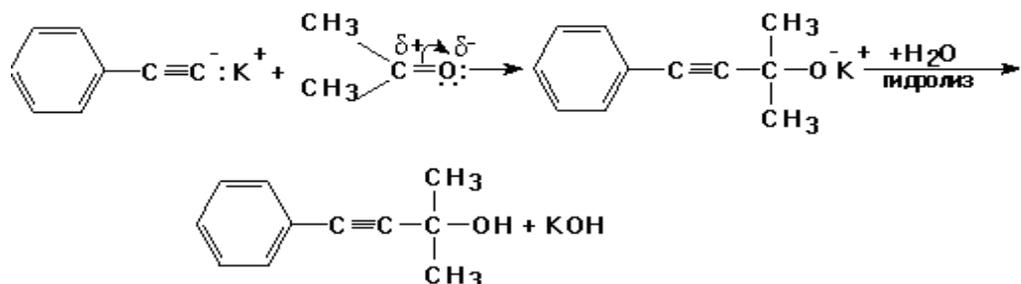
Тройные связи молекул алкинов склонны к поляризации, что в свою очередь, повышает их способность к реакции электрофильного присоединения. Следует отметить и кислотные свойства алкинов, которые проявляются за счет сильной поляризации связи С–Н. Поэтому атом водорода при углероде, связанный тройной связью, может замещаться на другие группы [59]. Например, ароматический ацетиленовый углеводород-фенилацетилен в присутствии катализатора КОН в растворе диэтилового эфира взаимодействует с ацетоном (реакция Фаворского), образуя 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 по схеме:



Механизм реакции: на первой стадии водород при тройной связи фенилацетилена, связываясь с калием, образует устойчивый нуклеофильный реагент «ацетиленид» ион:

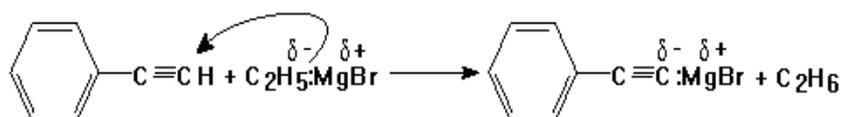


который далее взаимодействует с ацетоном с образованием третичного 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3:

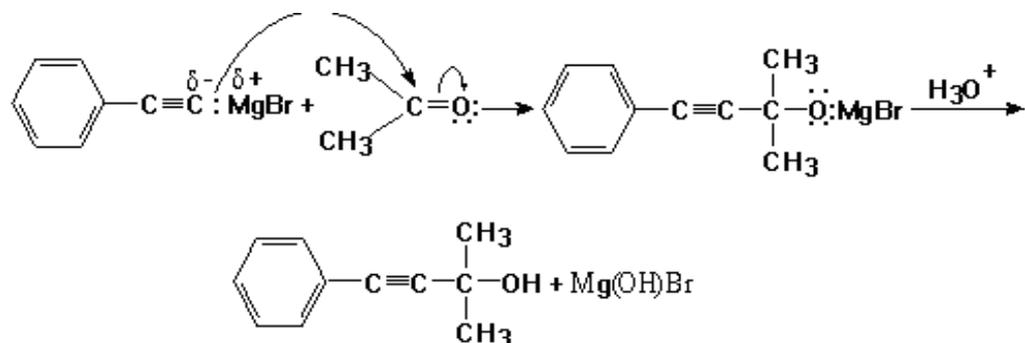


Химия элементарных соединений быстрыми темпами способствует развитию синтетической химии. Известно, что элементарные органические соединения, в том числе магниорганические имеют, важное значение в органическом синтезе [60].

Фенилацетилен благодаря подвижности атома водорода взаимодействует с этилмагнийбромидом (реакция Гриньяра) и образует алкинил магнийбромид, обладающий слабыми основными свойствами. Первой стадией реакции является «кислотно-основное» взаимодействие фенилацетилена с реактивом Гриньяра [61].

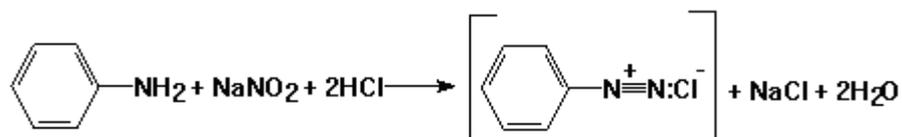


Далее происходит нуклеофильное присоединение алкинилмагния бромида к ацетону с образованием 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3:

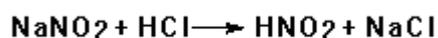


Реакция диазотирования заключается во взаимодействии нитрозирующих реагентов в кислой среде с первичными ароматическими

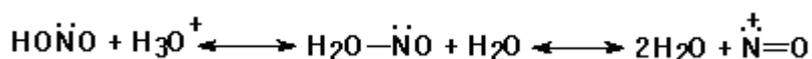
аминами с образованием соли диазония. Нами изучена реакция 3-метилбутин-1-ола-3 с анилином и получен 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3. При этом в растворах разбавленной соляной кислоты и NaNO_2 происходит диазотирование анилина с образованием устойчивой соли диазония [62, 63]:



Вначале образуется азотистая кислота по реакции:

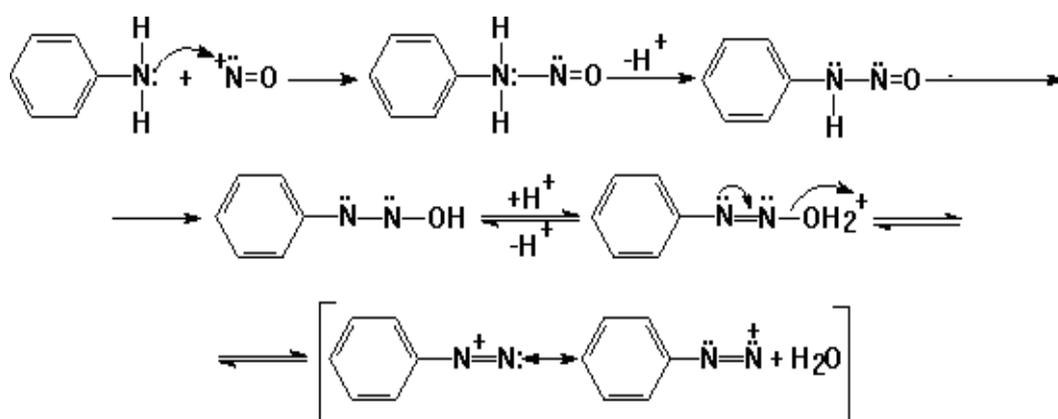


далее образуется ион нитрозония:

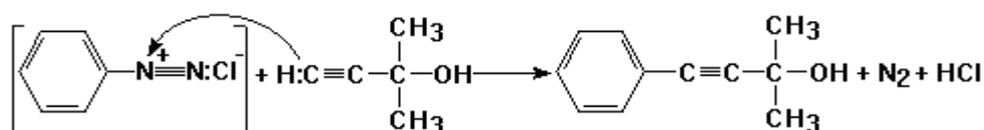


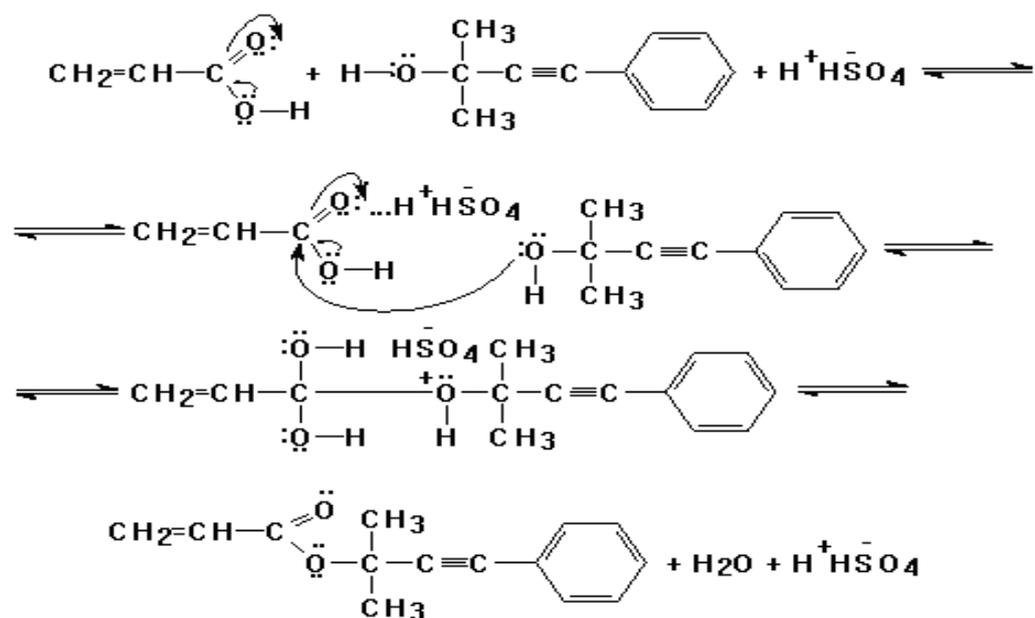
в результате взаимодействия, которого с анилином вначале образуется N-нитроза аммоний ион, затем N-нитрозамин и, наконец, за счет миграции протона образуется диазогидроксид и соответствующий ароматический ион диазония [64].

Пара электронов ковалентной связи C:N в соли диазония переходит к атому азота, в результате чего происходит нуклеофильное замещение:



Согласно механизму данная реакция сопровождается выделением азота и образованием 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3:





Таким образом, исследовано распределение электронной плотности и зарядов в молекулах исходных соединений, проведены их квантово-химические расчеты, а также математическое моделирование синтезированных ацетиленовых спиртов. На основании полученных результатов, а также использованных литературных материалов предложены предполагаемые механизмы образования синтезированных ацетиленовых спиртов [65].

ГЛАВА V. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛБУТИН-1-ОЛА-3

5.1. Общая характеристика производства и его технико-экономический уровень

Среди многочисленных органических соединений особое значение имеют АС. Сочетание высокой реакционной способности с тройной связью фрагмента ненасыщенной системы делают эти соединения ценными перспективными интермедиатами для применения в тонком органическом синтезе для получения ценных эксплуатационных материалов, применяемых в сельском хозяйстве, медицине, химической промышленности, радиоэлектронике в качестве полупроводниковых материалов, а также как ингибиторов коррозии металлических поверхностей.

Одним из наиболее удобных, технологически выгодных, безопасных и практичных методов синтеза ААС является этинилирование карбонильных соединений ФА по методу Фаворского. В связи с этим изучена технология получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 взаимодействием ФА с ацетоном.

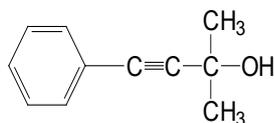
5.2. Характеристика производимой продукции

1. 1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3

Бесцветная жидкость с характерным запахом.

Эмпирическая формула – $C_{11}H_{12}O$

Структурная формула



Молекулярная масса, у.е. – 160,0

Температура кипения, °С – 147

Плотность при 20 °С, г/см³ – 1,9320

Показатель преломления, – 1,4560

Растворимость: в воде – растворяется

в органических растворителях – хорошо растворяется

5.3. Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов

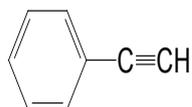
1. Фенилацетилен

Фенилацетилен представляет маслянистую жидкость темно- жёлтого цвета с острым запахом.

Эмпирическая формула



Структурная формула



Молекулярная масса, у.е.	–	102
Температура кипения, °С	–	141-143
Плотность при 20 °С, г/см ³	–	0,9295
Показатель преломления	–	1,5589
Растворимость: в воде	–	не растворяется
в органических растворителях	–	растворяется

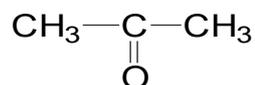
2. Ацетон

Бесцветная жидкость с острым запахом.

Эмпирическая формула



Структурная формула



Молекулярная масса, у.е	–	58
Температура кипения, °С	–	56
Плотность при 20 °С, г/см ³	–	0,7908
Показатель преломления	–	1,3588
Растворимость: в воде	–	растворяется
в органических растворителях	–	растворяется

4. Диэтиловый эфир

Бесцветная жидкость с характерным запахом.

Эмпирическая формула



Структурная формула



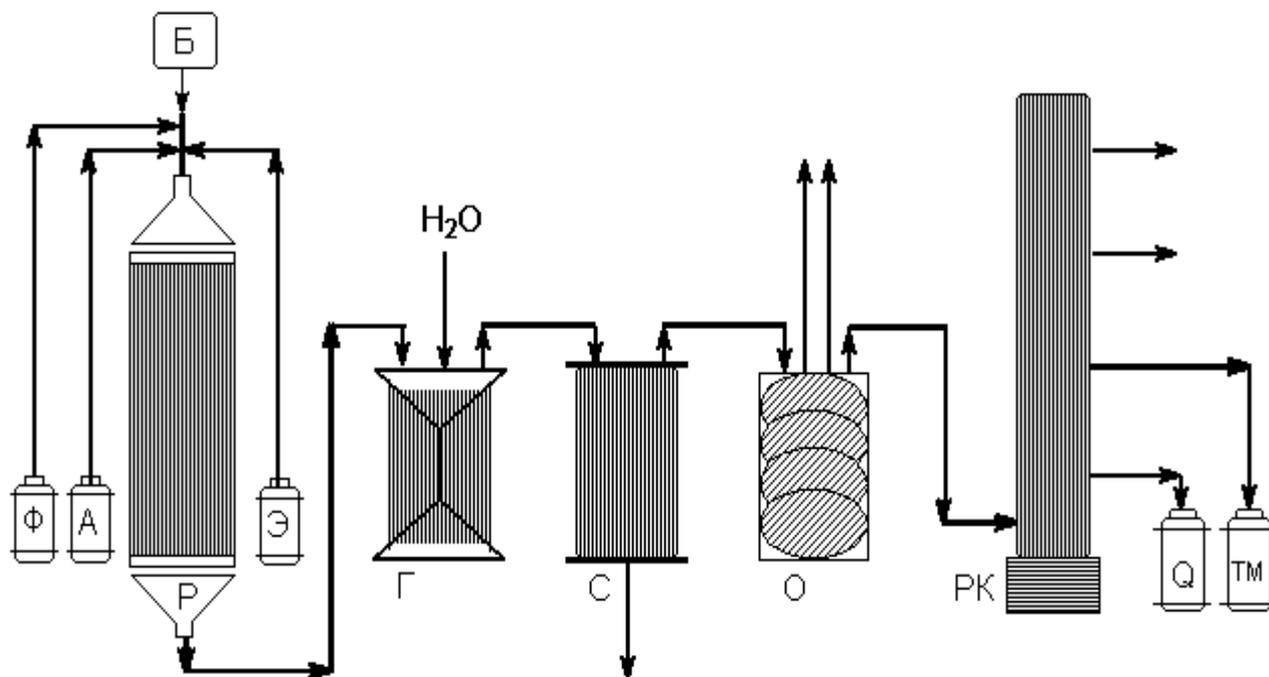
Молекулярная масса, у.е.



Температура плавления, °С	–	-116,2
Температура кипения, °С	–	34,51
Плотность при 20 °С г/см ³	–	0,7138
Показатель преломления	–	1,3526
Растворимость: в воде	–	мало растворяется
в спирте, бензоле, хлороформе	–	растворим

5.4. Технология производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

Технологический процесс производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 разработан совместно с сотрудниками ОАО «Навоийазот».



Ф- емкость для фенилацетилена, А- емкость для ацетона, Э- емкость для диэтилового эфира, Б- бункер для катализатора, Р- реактор, Г- емкость для гидролиза, С- сепаратор, О- отпарк, РК- ректификационная колонка, Q- емкость для отходов, ТМ- емкость для ААС.

Рис. 16. Принципиальная технологическая схема процесса получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

В реактор Р из бункера Б загружается КОН, из емкости Э абсолютный эфир и образуется суспензия. В суспензию из емкости Ф подаётся фенилацетилен, а из А с помощью насоса ацетон. Реактор снаружи охлаждается жидким азотом, который подаётся из баллона. Процесс в этих условиях при температуре 0°C проводится при продолжительности 6 часов. Образующийся катализат гидролизуется в емкости Г и подается в сепаратор С, в котором жидкий слой подается в отпарку О, а остаток в другой емкости. Из отпарки органическая часть подается в ректификационную колонку РК. При этом последовательно выделяются непрореагировавшие ацетон и

фенилацетилен, которые соответственно подается в емкости. При 145-147⁰С выделяется 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и собирается в емкость ТМ. Смолистый остаток выливается в емкость Q.

Изучение всех параметров технологии синтеза

1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3:

- технологический процесс проводится при атмосферном давлении;
- общая продолжительность процесса составляет 10 часов, из них 2 часа приготовление суспензии; взаимодействие реагентов между собой 6 часов, гидролиз промежуточных продуктов- 0,5 часов, сепарация 0,5 часов и фракционное разделение образующихся продуктов- 1 час;
- для начальных трёх этапов температура процесса 0⁰С, четвертого этапа- 100⁰С и для процесса ректификации 180⁰С;
- процесс проводится периодически и непрерывно, и при этом подача фенилацетилена составляет 0,476 л/час, ацетона 0,315 л/час, ДЭЭ 0,375 л/час и КОН 0,113 кг/час;
- выход 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 составляет 3,15 мол/л час и скорость реакции 0,39 мол/л. час. При этом энергия активации реакции равно 9,16 ккал/моль;
- при проведении процесса соблюдается требования техника безопасности и защиты окружающей среды;
- установлено, что 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 кипит при 145-147⁰С, плотность 1,450 г/см³, показатель преломления 1,9320, его строения установлено по данному ИК- и ПМР- спектроскопии, состав- по данным элементного анализа, а чистота- методом ГЖХ.

5.5. Материальный баланс производства

1. Получение 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

Схема производства 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

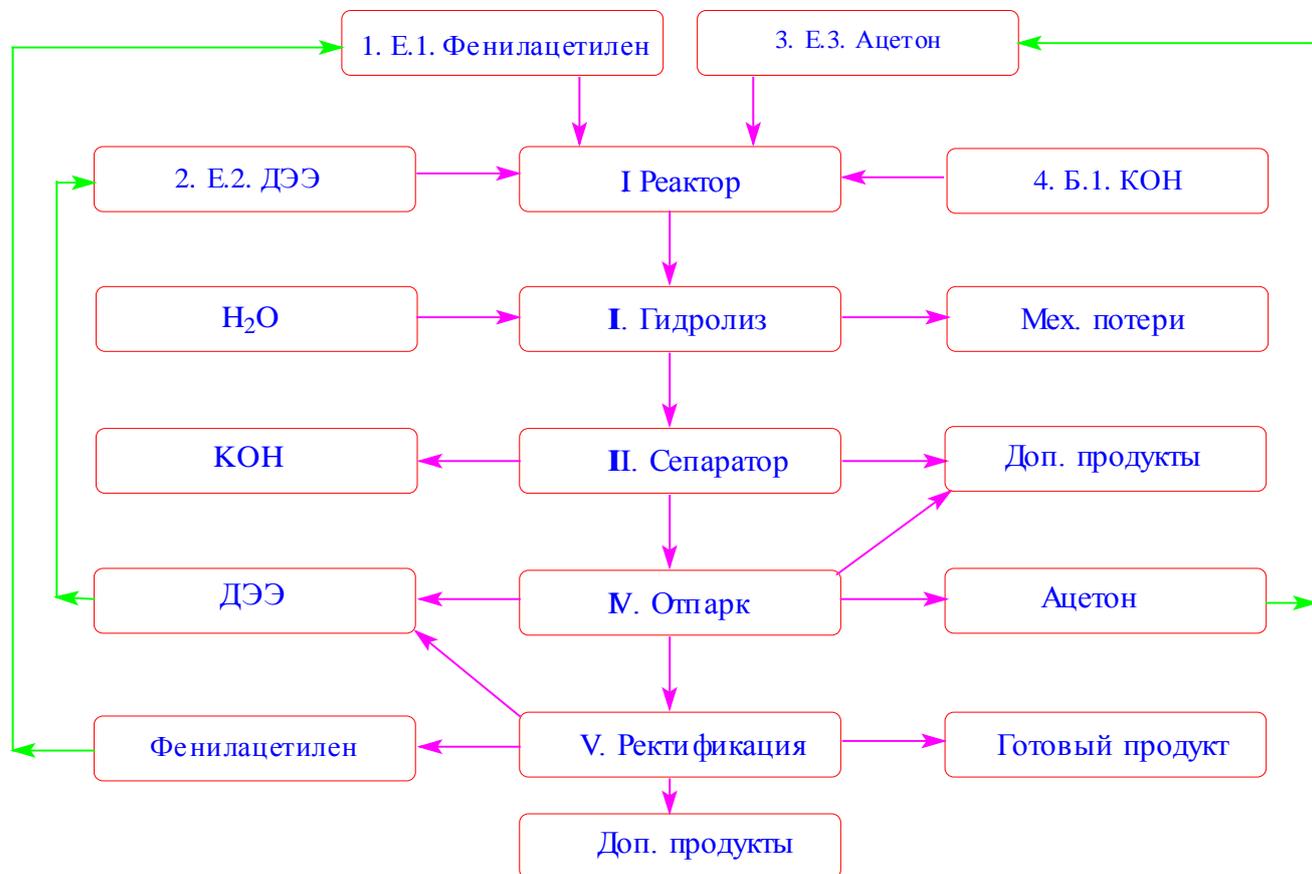


Таблица 8

Стадия I. Получение раствора 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

№	Расход	Масса, кг	Приход	Масса, кг	
1.	Фенилацетилен 100% ный	685,0	1	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 100%	1543,0
	В том числе C ₆ H ₅ CCH	671,3		В т.ч. C ₆ H ₅ C≡CCOH(CH ₃) ₂	875,35
	C ₆ H ₅ CHCH ₂ 0,8%	5,48		ДЭЭ 27,3%	421,95
	C ₆ H ₆ 0,5%	3,425		C ₆ H ₆ 0,22%	3,425
	C ₆ H ₄ (OH) ₂ 0,7%	4,795		C ₆ H ₄ (OH) ₂ 0,3%	4,795
2.	Ацетон 100 % ный	388,0	H ₂ O 0,97%	14,99	
	В т.ч. CH ₃ COCH ₃ 9,5%	386,06	C ₆ H ₅ CHCH ₂ 0,35%	5,48	
	H ₂ O 0,5%	1,94	C ₆ H ₅ CCH 1,34%	20,726	
3.	ДЭЭ 100% ный	435,0	CH ₃ COCH ₃ 1,43%	22,10	
	В т.ч. (C ₂ H ₅) ₂ O 97%	421,95	C ₆ H ₅ ССК 0,4%	6,323	
	H ₂ O 3%	13,05	C ₆ H ₅ C≡ССОК(CH ₃) ₂ 9,22%	142,383	
4.	КОН	35,0	КОН 1,65%	25,478	
	Итого	1543,0	Итого	1543,0	

Таблица 9

Стадия II. Материальный баланс процесса гидролиза

№	Расход	Масса, кг		Приход	Масса, кг
1	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 100% ный	1543,0	1	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 100% ный	1743,0
	В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$ 56,7%	875,35		В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$ 57,3%	1000
	ДЭЭ 27,3%	421,95		ДЭЭ 24,2%	421,95
	C_6H_6 0,22%	3,425		C_6H_6 0,196%	3,425
	$C_6H_4(OH)_2$ 0,3%	4,795		$C_6H_4(OH)_2$ 0,27%	4,795
	H_2O 0,97%	14,99		H_2O 12,56%	219,0
	$C_6H_5CHCH_2$ 0,35%	5,48		$C_6H_5CHCH_2$ 0,31%	5,48
	C_6H_5CCH 1,34%	20,726		C_6H_5CCH 1,33%	23,2
	CH_3COCH_3 1,43%	22,10		CH_3COCH_3 1,26%	22,10
	C_6H_5CCK 0,4%	6,323		$C_6H_5C\equiv CCOK(CH_3)_2$ 0,53%	9,35
	$C_6H_5C\equiv COK(CH_3)_2$ 9,22%	142,383		КОН 1,93%	33,7
КОН 1,65%	25,478				
2	H_2O	200,0			
	Итого	1743,0		Итого	1743,0

Таблица 10

Стадия III. Материальный баланс процесса сепарации

№	Расход	Масса, кг		Приход	Масса, кг	
1	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 100% ный	1743,0	1	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 100% ный	1699,5	
	В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$ 57,3%	1000		В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$ 58,9%	1000	
	ДЭЭ 24,2%	421,95		ДЭЭ 24,8%	421,95	
	C_6H_6 0,196%	3,425		C_6H_6 0,2%	3,425	
	$C_6H_4(OH)_2$ 0,27%	4,795		$C_6H_4(OH)_2$ 0,28%	4,795	
	H_2O 12,56%	219,0		КОН 0,3%	5,10	
	$C_6H_5CHCH_2$ 0,31%	5,48		H_2O 12,9%	219,0	
	C_6H_5CCH 1,33%	23,2		C_6H_5CCH 1,36%	23,2	
				CH_3COCH_3 1,3%	22,1	
	CH_3COCH_3 1,26%	22,10		2	Отделенный катализатор отстойника	43,43
	$C_6H_5C\equiv CCOK(CH_3)_2$ 0,53%	9,35			В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOK(CH_3)_2$	9,35
КОН 1,93%	33,7	КОН	28,6			
			$C_6H_5CHCH_2$	5,48		
	Итого	1743,0		Итого	1743,0	

Таблица 11

Стадия IV. Материальный баланс процесса отпарки

№	Расход	Масса, кг		Приход	Масса, кг
1.	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3	1699,5	1.	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 100%-ный	1066,735
	В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$	1000		В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$	1000
	ДЭЭ	421,95		ДЭЭ	8,41
	C_6H_6	3,425		КОН	5,1
	$C_6H_4(OH)_2$	4,795		C_6H_5CCH	23,2
	КОН	5,10		H_2O	25,3
	H_2O	219,0		$C_6H_4(OH)_2$	4,795
	C_6H_5CCH	23,2	2.	Дополнительные продукты	632,765
	CH_3COCH_3	22,1		В т.ч. C_6H_6	3,425
				H_2O	193,7
				ДЭЭ	421,95
				CH_3COCH_3	13,69
	Итого	1699,5		Итого	1699,5

Таблица 12

Стадия V. Материальный баланс процесса ректификации

№	Расход	Масса, кг		Приход	Масса, кг
1.	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3, 100%-ный	1066,735	1.	Раствор 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3	1003,5
	В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$	1000		В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$	997,5
	ДЭЭ	8,41		C_6H_5CCH	1,213
	КОН	5,1		$C_6H_4(OH)_2$	4,795
	C_6H_5CCH	23,2	2.	Дополнительные продукты и отходы	63,215
	H_2O	25,3		В т.ч. $C_6H_5C\equiv CCOH(CH_3)_2$	2,5
	$C_6H_4(OH)_2$	4,795		C_6H_5CCH	21,9
				КОН	5,1
				H_2O	25,3
				Ацетон	8,41
	Итого	1066,735		Итого	1066,735

5.6. Промышленное исследование режимов работы получения

1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

С целью изучения режимов работы, исходя из концентрации исходных веществ и количества получаемого продукта, были проведены испытания на установке, созданной согласно технологической схеме. Главной целью технологического исследования режима работы двух реакторов $P_1 - P_2$ явилось изучение влияния температурного режима и продолжительности реакции на выход продуктов.

Параметры, характеризующие работу установки, измеряли с помощью контрольно-измерительных приборов щита управления установки, манометров и термометров.

Чистоту получаемых продуктов анализировали в лабораторных условиях методами ГЖХ, ТСХ, а их структура доказана ИК- и ПМР-спектроскопическими методами.

Измерения проводились в течение нескольких дней с интервалом в 8 час в установившемся режиме работы установки получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3.

Процесс синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 при температуре $-10-10^{\circ}\text{C}$ проходит медленно, понижение температуры до -10°C и ниже приводит к значительному увеличению его скорости, при этом выход спирта находится в пределах 36,4-74,1%.

Результаты технологических исследований получения 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 соответствовали данным, полученным в лабораторных условиях.

**5.7. Ежегодные нормы расхода основных видов сырья,
материалов и энергоресурсов**

Таблица 13

№	Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Ед. изм.	Регламентные (проектные) нормы расхода на 10 тонн готового продукта
			кг
1.	Фенилацетилен	кг	6850,0
2.	Ацетон	кг	3880,0
4.	1-Фенил-3-метилбутин-1-ол-3	кг	8851,0
5.	КОН	кг	1217,15
6.	ДЭЭ	кг	5350,0
7.	ТГФ	кг	1245,0
8.	Электроэнергия	тыс. кВт	0,92
9.	Пар	Гкал	0,128
10.	Вода (хладоагент)	тыс. м ³	0,143

5.8. Ежегодные нормы образования отходов производства

Таблица 14

Наименование отхода со стадии, состав	Направление использования, метод очистки и т.д.	Норма образования отхода (кг/т)		
		по проекту	научно- обоснован ная	по годам действия регламента
ДЭЭ	Возвратный отход – направляется в стадию 1.	518,95	518,95	518,95
Ацетон		22,10	22,10	22,10
Фенилацетилен		22,962	22,962	22,962
Алкоголят		83,20	83,20	83,20
ТГФ				
КОН		116,95	116,95	116,95
Стирол		5,48	5,48	5,48
Вода				
Гидрохинон	4,375	4,375	4,375	

5.9. Ориентировочная калькуляция стоимости синтеза

1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

Проведена ориентировочная калькуляция синтеза 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 в промышленных условиях ОАО «Навоизот». В таблицах приведены данные по расходу реагентов, электроэнергии на синтез одной тонны 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 (Табл. 17).

Таблица 15

Ориентировочная калькуляция получения 1 т 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3

№		Ед. изм.	Цена, сум.	Норма расхода на 1 т продукта	Сумма расхода (на 1 т продукта), сум.
1.	Фенилацетилен	кг	24578	685,0	16835930
2.	Ацетон	кг	20534	388,0	7967192
3.	КОН	кг	17600	35,0	616000
4.	ДЭЭ	кг	21874	435,0	9515190
5.	Электроэнергия	тыс.	55400,72	0,38	21052,2
6.	Пар	кВт	15200,55	0,061	927,23
7.	Вода (хладоагент)	Гкал тыс.м ³	20854,19	0,065	1355,52
	Материальные затраты с учетом потери				4957587,0
	Условно постоянные затраты. Зарплата персонала (4 чел).		4X400000	6 рабочих дней	320000
	Эксплуатационные затраты (12,5% от уровня капитальных затрат)				200000
	Отчисление (соц.страх. 20%)				32000
	Себестоимость				35477587,0
	Неучтенные производственные расходы (10% от себестоимости)				3547758,70
	НДС 20%				7805069,14
	Итого				46830414,84

8. Материальные затраты с учетом расхода сырья, материалов, энергоресурсов, а также с учетом потери составляют 34957587,0 сум.
9. Эксплуатационные затраты: примем 12,5% от уровня капитальных затрат
 $1600000 \cdot 0,125 = 200000$ сум.
10. Прочие неучтенные затраты: примем 10,0% от суммы всех затрат
 $P = (34957587,0 + 320000 + 200000) \cdot 0,1 = 35477587$ сум.
11. Отчисление (соц. страх- 20%) 320000 сум.
12. Себестоимость (с учетом эксплуатационных затрат, соц. страхованная и неучтенных производственных расходов):
 $Cб. = 35477587,0 + 3547758,7 = 39025345,7$ сум.
13. НДС 20% = $39025345,7 \cdot 0,2 = 7805069,14$ сум.
14. Итого цена препарата: $Ц = Cб + НДС = 7805069,14 + 39025345,7 = 46830414,84$ сум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Систематически исследован синтез ароматических ацетиленовых спиртов 1-фенил-3-метилбутин-1-ола-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ола-3 по методам Фаворского, Гриньяра-Иоцича и diazotирования. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных реагентов, количества и природы растворителей и катализаторов. Определены оптимальные условия реакций. Выявлено, что использованные методы синтеза ацетиленовых спиртов по выходу продуктов располагаются по своей эффективности в следующий ряд: diazotирование < Фаворского < Гриньяр-Иоцича.
2. Проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты ароматических ацетиленовых спиртов. Приведены предполагаемые механизмы образования синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов. Структура синтезированных соединений доказана ПМР- и ИК-спектроскопией.
3. Впервые изучена и установлена причина биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов предприятий НХК «Узбекнефтегаз», а именно нефтяных месторождений Кокдумалак, Северный Уртабулак, Южный Уртабулак и Крук.
4. Впервые изучена причина биокоррозии нефтепромысловых трубопроводов предприятий НХК «Узбекнефтегаз». Описаны таксоны бактерий разных физиологических групп на уровне пяти семейств, восьми родов и шестнадцати видов. Пополнение коллекций микроорганизмов культурами, использующими углеводороды нефти в качестве единственного источника углерода, существенно для разработки биотехнологий.
5. Разработаны экспресс-методы исследования и установления бактериальных возбудителей биокоррозии. Таксономически описано и найдено

систематическое положение у части выделенных бактерий – активных возбудителей коррозии нефтепромысловых трубопроводов.

6. Изучено действие синтезированных новых препаратов на жизнедеятельность бактерий-возбудителей коррозии; установлены минимальные «бактерицидные» и «бактериостатические» концентрации. Отобраны два антимикробных препаратов, угнетающие рост и размножение бактерий-основных возбудителей биокоррозии установлена минимальные концентрации каждого из синтезированных новых препаратов. Выявлено, что 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 и 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 являются эффективными биоингибиторами биокоррозии металлов.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Котляревский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. Реакции ацетиленовых соединений. –Новосибирск: Наука, 1967. – С. 354.;
2. Щелкунов А.П. Синтез монозамещенных ацетиленов. –Алма-ата: Наука, 1970. –С. 157.;
3. Химия ацетиленовых соединений. Труды III Всесоюзной конференции. – Москва: Наука, 1972. –С. 419.;
4. Шостаковский. М.Ф. Химия ацетиленовых соединений. –Москва: Наука, 1988. –С. 328.;
5. Вайе Г.Г. Химия ацетиленовых соединений. –Москва: Химия, 1973. –С. 414.;
6. Курбанов Ф.К. Исследование и разработка высокотемпературных ингибиторов коррозии на основе ацетиленовых соединений. Автореферат дис.доктора.хим.наук. –Москва: 1981. –С. 41.;
7. Махсумов А.Г. Синтез, свойства, применение пропаргиловых эфиров и их производных. Автореферат дис.докт.хим.наук. –Москва: 1985. –С. 43.;
8. Патент №2996557. США. Получение ацетиленовых спиртов. Blumental J.H. // РЖХим.-1983.-1588П.
9. Патент №5326 Япония. Мацудзава И. Получение алкинов.// РЖХим. 1987.- 42320П.
10. Кириллова Л.П., Речкина А.В., Верещагин Л.И. Синтез вторичных ацетиленовых спиртов // Журнал органической химии. –Ленинград, 1971.- Т.7. №12.-С. 2469-2470.;
11. А.С. 623850 СССР. Кл. С07 С33/04, С 07 С29/00. Способ получения ацетиленовых спиртов./ Геворкян А.А., Меликян А.С., Казарян П.И, Блажин Ю.М., Огородников С.К., Смолин Ю.И. // РЖХим. 1983.-10Н31П.
12. Бергман А.Р., Зульцбахер А.Ш., Херман С.Д. Исследование в области ацетилена. Конденсация ацетилена с альдегидами и кетонами.//J.Appl.Chem. 1953. Т.3. №1.-С. 34-42.;

13. Назаров И.Н., Котляревский И.Л., Рябченко В.Ф. Производные ацетилена. Сообщение 174. Конденсация альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением. // Изд.АН СССР. 1956. №8.-С. 860-866.;
14. Щелкунов А.В., Василева Р.Л. Способ получения ацетиленовых карбонильных соединений.// В сб. «Химия ацетилена» –Москва: Наука, 1982. –С. 175-178.;
15. Бабаян А.Т. Расщепление ацетиленовых γ -гликолей действием карбоната калия. // ЖОХ.-1969.-Т.9.-№5.-С. 396-400.;
16. Климанова З.В., Татарчук В.В. Расщепление трет- гидроксилсодержащих ацетиленовых соединений.//Труды хим. Metallург. Ин-та АН КазССР.- 1972.В.8. -С.45-48.;
16. Патент №5375 Япония. Способ получения этинилкарбинолов./ Тацуо И.Э., Индо М.И., Комацу А.А., Акутагава С.И. // РЖХ -1975. 13Н136П.;
17. Патент №2018971 ФРГ.Способ получения ацетиленмоноалканолов./ Rasedach H., Bittler K., Francke D., Hoffman W.// РЖХ -1975. 8014П.;
18. Alcaide В.Е., Almendros Р.О., Aragonillo С.Р. Новые аспекты химии карбонил лактамов в присутствии индия. / РЖХим. -2005. 14-19.;
19. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола.// Журнал органической химии. -2002. Т.38. Вып.9. –С. 1316-7-20.;
20. Щелкунов С.А., Сивоболова О.А., Яшнова Н.И. Влияние комплексообразователя на реакционную способность магнийорганических соединений в толуоле. // Журнал органической химии. -2002.Т.38. Вып.5. –С. 787-789.;
21. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтезы и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата. -1976. -С. 142-143.;
22. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. -Новосибирск. Наука.: -1987, -С. 97.;

23. Балова И.А., Морозкина С.Н., Воскресенский С.В., Ремизова Л.А. Последовательные реакции диацетиленов: «Ацетиленовая молния» и оксиалкилирования альдегидов лития 1,3-диенов как путь синтеза α и β -длинацепных диацетиленовых спиртов. // Журнал органической химии. - 2000. Т.10 -С.1466-1473.;
24. Буянов. В. Н., Бондаренко Е. М. Лабораторные работы по органической химии (реакции диазотирования и Гриньяра). -Москва.: МХТИ. -1984. -С 48-55.;
25. Терней А. Современная органическая химия. -Москва.: Мир. 1981. - Т.1 –С. 670.;
26. [www. Chimik.ru](http://www.Chimik.ru)// Диазотирования. –С 34- 50.;
27. Белов Б.И., Козлов В.В. Условия диазотирования и свойства diazosоединений. // Успехи химии. -1963. Том 32, № 2, -С 121-153.;
28. Пестов А.Г., Жохова О.К. Диазо- и азосоединения. Методические указания для организации УИРС. –Волгоград. -1995. –С. 9.;
29. Академик Фаворский А.Е. Избранные труды. -Москва.: Изд. АН СССР, - 1961. -С. 790.;
30. И.Андрюк, В.И.Билай, Э.З.Ковалев, И.А.Козлова (Отв. ред. В.В.Смирнов) Микробная коррозия и ее возбудители. –Киев, Наук.Думка. 1980. 287 с.
31. Благник Р., Занова В. Микробиологическая коррозия. Москва: Химия, 1965.
32. Герхардт Ф.М. Методы в бактериологии. Москва: Мир, 1984.
33. Егоров Н.С. Практикум по микробиологии. №9, 1986.
34. Коррозия. Справочник под.ред. Л.Л. Шрейдера. Москва, 1981.
35. Begag S.S. Manual of systematic Bacterology, 1989. p 2362-2369.
36. Сб.статей. Актуальные вопросы биоповреждений. –М. «Наука». 1983. 239 с.
37. В.Д.Ильичев, Б.В.Бочаров, А.А.Анисимов и др. Биоповреждения. –М. «Высшая школа», 1987.
38. Эль-Регистан Г.И., Мулюкин А.Л., Николаев Ю.А., Сузина Н.Е., Гальченко В.Ф., Дуда В.И. // Микробиология. 2006. Т. 75. № 4. С. 446–456.

39. Бухарин О.В., Гинцбург А.Л., Романова Ю.М., Эль-Регистан Г.И. Механизмы выживания бактерий. М.: Медицина, 2005. 367 с.
40. Волошин С.А., Капрельянц А.С. // Биохимия. 2004. Т. 69. № 11. С. 1555–1564.
41. Мулюкин А.Л., Филиппова С.Н., Козлова А.Н., Сургучева Н.А., Богданова Т.И., Цаплина И.А., Эль-Регистан Г.И. // Микробиология. 2006. Т. 75. № 4. С. 472–482.
42. Мартиросова Е. И., Карпекина Т. А., Эль-Регистан Г. И. // Микробиология. 2004. Т. 73. № 5. С. 708–715.
43. Давыдова О. К., Дерябин Д. Г., Никиян А. Н., Эль-Регистан Г. И. // Микробиология. 2005. Т. 74. № 5. С. 616–625.
44. Вострокнутова Г.А., Капрельянц А.С., Эль-Регистан Г.И., Скрыпин В.И., Козлова А.Н., Островский Д.Н., Дуда В.И. // Прикл. биохимия и микробиология. 1985. Т. 21. №. 3. С. 378–381.
45. Кейтс М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975. С. 322.
46. Gubernator J., Stasiuk M., Kozubek A. // Biochim. Biophys. Acta. 1999. V. 1418. P. 253–260.
47. Kozubek A., Tyman J.H.P. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 1. P. 1–31.
48. Bitkov V.V., Nenashev V.A., Pridachina N.N., Batrakov S.G. // Biochim. Biophys. Acta. 1992. V. 1108. P. 224–232.
49. Kozubek A., Pietr S., Czerwonka A. // J. Bacteriol. 1996. V. 178. № 14. P. 4027–4031.
50. Фаворский А. Е., Скосаревский М. П. Протокол заседания отделения химии, 1900 // ЖРФХО , 1900, Т. 32. В. 8. С. 645-655.
51. А.с.31017 СССР. Способ получения диметилацетиленилкарбинола /Избранные труды А. Е. Фаворского М. 1948. С. 41.
52. Colonge J., Gelin R. Sur les alkools- γ -acetyleniques Vrais //C.r.Acad.sci.-1953.- С.236.-№.22.-P.2074-2076.

53. Tarrant P., Warner D.A., Taylor R. E. Реакции трифторацетона с ацетиленом // J.Amer.Chem. Soc.1953. - vol.75.
54. Dear Robert E. A., Gilbert Eferet E. Фторированные ацетиленовые спирты и соответствующие аллены //J.Orq. Chem.1968.-Vol. 33. - № 2. - P. 819-823.
55. Jones E.R.H., Skatteboll L., Whiting M.C. Часть 1. Получение и применение для синтезов этинилмагнийбромида //J.Chem.Soc.-1956. № II. P. 4765-4768.
56. Кнунянс И.Л., Бояринов А.Д. Математическое моделирование. Химическая энциклопедия. -Москва. -2008, Том 3. –С. 1454-1465.;
57. Фурсова П.В., Левич А.П. Математическое моделирование химических процессов. Проблемы окружающей среды (обзорная информация ВИНТИ). –Самара. -2002. № 9, -С. 28-39.;
58. Нейланд О.Я. Органическая химия. –Москва. -1990. –С. 152-156 и 546-560.;
59. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. –Москва. -1991. –С. 234-238.;
60. Терней А. Современная органическая химия. -Москва. 1981. Т.2 –С. 615.;
61. Каррер А.А. Органическая химия. –Москва. -1960. –С. 81-106.;
62. Тожимухамедов Х.С., Шохидоятов Х.М. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва реакцияларнинг механизми. (Органик реакцияларнинг механизми). II қисм. - Тошкент. -2001. –С. 56-78.;
63. Шабаров Ю.С. Органическая химия. -Москва.: Химия. -1994.-С. 848.;
64. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. -Москва. -1990. –С. 425-439.;
65. www. XiMiK@ru. Механизмы реакций органических соединений. Авт. Рахимич А.М. –Москва. -2008.;

ПРИЛОЖЕНИЕ