

СИНТЕЗ И БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЕВОДОВ

Н.С. Тивас¹, И.А. Четвертнева¹, Г.Ю. Колчина², В.А. Адигезалова³,
Э.М. Мовсумзаде^{1,4}, М.Е. Логинова⁵

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия, 450062

E-mail: tivas.n.s@gmail.com, chetvrtnevaia@mail.ru

²Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия, 450076

E-mail: kolchina.gyu@mail.ru

³Азербайджанская государственная академия физической культуры и спорта, г. Баку, Азербайджан, AZ1072

E-mail: vkar22@yandex.ru

⁴Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия, 117997

E-mail: eldarmm@yahoo.com

⁵АО НПФ Геофизика, г. Уфа, Россия, 450097

E-mail: ufamel@yandex.ru

В работе приведен обзор применения химических веществ – биоцидов в нефтеперерабатывающей промышленности. Биоциды представляют собой группу веществ, предназначенных для борьбы с вредными микроорганизмами, которые способны загрязнять нефтепродукты, что приводит к потере их качеств, образованию шлама и износу трубопроводов и резервуаров для хранения нефтепродуктов. Показано, что основным способом устранения этих микроорганизмов является применение биоцидных присадок, синтезированных на основе различных классов органических веществ. В приведенном обзоре показаны основные представители используемых в современный период биоцидных присадок. Кроме того, показаны результаты исследований автора статьи в области применения биоцидных присадок на основе нанокompозита, образованного на базе частиц алюминия размерностью 40–60 нм, 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропана и раствора сульфанола. Представлен вывод на основе экспериментальных исследований об эффективности нанокompозита в качестве биоцида и о целесообразности его использования в качестве добавки к реагентам, повышающим коэффициент извлечения нефти. В работе предложено исследование гидролиза полисахаридной составляющей древесины - гемицеллюлозы, состоящей из остатков пентоз и гексоз, по природе которых гемицеллюлозы. Также показано, что гемицеллюлозы древесины при сульфитной варке практически полностью переходят в состав целлюлозного продукта в виде моносахаридов. При нейтрально-сульфитной варке - гемицеллюлозы почти полностью остаются в составе сульфитного щелока как полисахариды. Предложена методика разделения ароматической и углеводной части лигноуглеводной части нейтральных лигносульфонатов методом гель - фильтрации. Показано, что углеводная составляющая нейтральных лигносульфонатов (НЛСТ) состоит из пентозанов (ксилозы), что дало основание считать НЛСТ пентозансодержащим сырьем. С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, разработан способ получения производных фурана в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбонилировании с получением фурфурола. Представлена принципиальная технологическая схема получения продуктов фуранового ряда, на основании которых разработан способ получения нового реагента, обладающего выраженными бактерицидными свойствами.

Ключевые слова: биоцидные присадки, синтетические и минеральные масла, способы делигнификации, гемицеллюлозы, лигносульфонат (ЛСТ), пентозансодержащая фракция, продукты фуранового ряда

SYNTHESIS AND BIOCIDAL PROPERTIES OF SYSTEMS BASED ON HYDROCARBONS AND CARBOHYDRATES

N.S. Tivas¹, I.A. Chetvertneva¹, G.Yu. Kolchina², V.A. Adigozalova³,
E.M. Movsumzade^{1,4}, M.E. Loginova⁵

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, 450062

E-mail: tivas.n.s@gmail.com, chetvrtnevaia@mail.ru

²Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, 450076

E-mail: kolchina.gyu@mail.ru

³Azerbaijan State Academy of Physical Culture and Sport, Baku, Azerbaijan, AZ1072

E-mail: vkar22@yandex.ru

⁴Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art), Moscow, Russia, 117997

E-mail: eldarmm@yahoo.com

⁵JSC NPF Geophysics, Ufa, Russia, 450097

E-mail: ufamel@yandex.ru

The paper provides an overview of the use of biocide chemicals in the oil refining industry. Biocides are a group of substances intended to combat harmful microorganisms that can contaminate petroleum products, which leads to the loss of their qualities, the formation of sludge and wear of pipelines and tanks for storing petroleum products. It has been shown that the main method of eliminating these microorganisms is the use of biocidal additives synthesized on the basis of various classes of organic substances. The above overview shows the main representatives of the biocidal additives used in the modern period. In addition, the results of the author's research in the field of using biocidal additives based on a nanocomposite formed on the basis of aluminum particles with a size of 40-60 nm, 1-butoxy-2-oxazolidine methoxypropane and a sulfanol solution are shown. A conclusion is presented on the basis of experimental studies on the effectiveness of the nanocomposite as a biocide and on the feasibility of its use as an additive to reagents that increase the oil recovery factor. The paper proposes a study of hydrolysis of the polysaccharide component of wood - hemicellulose, consisting of pentose and hexose residues, which are hemicellulose in nature. It has also been shown that hemicelluloses of wood during sulfite cooking almost completely pass into the composition of the cellulose product in the form of monosaccharides. With neutral sulfite cooking, hemicelluloses almost completely remain in the sulfite liquor as polysaccharides. Disclosed is a method of separating the aromatic and carbohydrate parts of the lignocarbon part of neutral lignosulphonates using gel-filtration. It was shown that the carbohydrate component of neutral lignosulfonates (NLST) consists of pentosans (xylose), which gave reason to consider NLST as a pentose-containing raw material. In order to practically use the pentose-containing fraction of neutral lignosulfocates, a method has been developed for producing furan derivatives as a result of successive steps: dehydration of pentosans during heating and decarbonylation thereof to obtain furfural. A process flow diagram of furan series products is presented, on the basis of which a method for producing a new reagent having pronounced bactericidal properties is developed.

Key words: biocidal additives, synthetic and mineral oils, delignification methods, hemicelluloses, lignosulfonate (LST), pentose-containing fraction, furan products

Для цитирования:

Тивас Н.С., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Адигезалова В.А., Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е. Синтез и биоцидные свойства систем на основе углеводородов и углеводов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 21–30. DOI: 10.6060/rcj.2024682.3.

For citation:

Tivas N.S., Chetvertneva I.A., Kolchina G.Yu., Adigozalova V.A., Movsumzade E.M., Loginova M.E. Synthesis and biocidal properties of systems based on hydrocarbons and carbohydrates. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 21–30. DOI: 10.6060/rcj.2024682.3.

ВВЕДЕНИЕ

Биоциды - химические вещества, или микроорганизмы, предназначенные для борьбы с вредными и болезнетворными организмами, находят широкое применение в пищевой, медицинской, нефтеперерабатывающей и сельскохозяйственной областях промышленности. Основой биоцидов служат вещества, способные подавлять жизнедеятельность биоорганизмов. В целом, биоциды можно разделить на пестициды, альгициды, фунгициды, гербициды, инсектициды, акарициды, зооциды и др.

В работе рассмотрено применение биоцидов в нефтеперерабатывающей промышленности. Так, в работе [1] отмечается, что основной микробной проблемой в нефтеперерабатывающей промышленности является загрязнение хранящихся продуктов, что может привести к потере качества продукта, образованию шлама и износу трубопроводов и резервуаров для хранения как на нефтеперерабатывающем заводе, так и у конечного потребителя. В данной статье авторы попытались предложить представителей огромного количества препаратов, систем, соединений, целых классов реактивов и реагентов ответственных за охрану окружающую среду, которые обладают антимикробными и антибактериальными свойствами.

В работе [2] отмечается, что основной микробной проблемой в нефтеперерабатывающей промышленности является загрязнение хранящихся продуктов, что может привести к потере качества продукта, образованию шлама и износу трубопроводов и резервуаров для хранения как на нефтеперерабатывающем заводе, так и у конечного потребителя. В данной работе рассматриваются три основных класса топлива – бензин, авиационный керосин и дизельное топливо, соответствующие все более тяжелым нефтяным фракциям, топливам, представляющим наиболее серьезные микробиологические проблемы, в частности, дизельное топливо. Перечислены многочисленные микроорганизмы, вызывают большие финансовые проблемы. Микробное заражение топлива приводит к тому, что затраты промышленности исчисляются сотнями миллионов долларов в год. Нефтяная и газовая промышленность тратит большие деньги на биоциды, чтобы защитить буровые растворы. Исследований, касающихся прямых экспериментов с людьми, не обнаружено, что свидетельствует о необходимости дополнительных исследований в этой области, поскольку очевиден потенциальный рост производства и потребления биодизеля в

мире. Таким образом, необходимы дополнительные исследования противомикробных препаратов для использования в биодизельном топливе с широким спектром действия (бактерицидным и фунгицидным) и дальнейшие токсикологические испытания, чтобы гарантировать отсутствие или испытания, чтобы гарантировать отсутствие или незначительное воздействие на окружающую среду.

В работе [3] были предприняты попытки контролировать рост микроорганизмов в резервуарах для хранения дизельного топлива военно-морских сил Новой Зеландии на военно-морской базе Девонпорт (г. Окленд) с помощью биоцидов. В работе [4] было, что биоциды являются важнейшими компонентами жидкостей для гидравлического разрыва («гидроразрыва пласта»), используемых при разработке нетрадиционных месторождений сланцевого газа. Бактерии могут вызывать биозасорение и препятствовать добыче газа, производить токсичный сероводород и вызывать коррозию, приводящую к выходу из строя скважинного оборудования. Использование биоцидов, таких как глутаровый альдегид и четвертичные аммониевые соединения, вызвало общественное беспокойство и дебаты среди регулирующих органов относительно воздействия непреднамеренных выбросов в окружающую среду и влияние на экосистему и здоровье человека. В этой работе представлен критический обзор потенциальной судьбы и токсичности биоцидов, используемых в операциях гидроразрыва пласта.

В работе [5] отмечается, что серьезную озабоченность вызывает микробное загрязнение хранимого дизельного/биодизельного топлива с течением времени и последующие изменения в химическом составе топлива. Было также показано, что использование биоцидов является эффективной стратегией для решения этой проблемы, но в некоторых странах, таких как Бразилия, продукты еще не выпущены и не лицензированы для использования. Цель этого исследования состояла в том, чтобы оценить эффективность многофункциональной добавки, содержащей биоцид (т.е. 3,3-метиленис(5-метилоксазолидин); сокращенно МВО), в составе 50% состава (АМ-МВО50) для контроля микробного загрязнения в имитируемых условиях хранения. Эксперимент проводился в двух условиях: лабораторных и полевых (реальные условия). В обоих экспериментах смесь В10, обработанную АМ-МВО50, а также необработанную топливную смесь хранили в моделируемых условиях хранения в течение 35 и 90 дней соответственно. Контроли-

ровали эффективность добавки и изменения окислительной стабильности, содержания воды, плотности и вязкости. Результаты показали, что оцениваемый продукт является эффективной обработкой для контроля микробного роста при концентрации 1000 частей на миллион, демонстрируя биоцидное действие через 7 дней в резервуарах, содержащих обработанное топливо, и с низкой микробной нагрузкой и биостатическим действием в резервуарах, содержащих обработанное топливо и топливо с высокой микробной нагрузкой. В баках, содержащих топливо, обработанное АМ-МВО50, через 90 дней не наблюдалось ни адгезии биопленки на границе раздела масло/вода, ни значимых изменений параметров качества, таких как устойчивость к окислению, содержание воды, вязкость и плотность. Сравнение лабораторных и полевых результатов показало, что условия применения, определенные в лабораторных условиях, могут служить только в качестве предварительного руководства для полевого (реального) применения и что их следует контролировать и корректировать для каждой конкретной системы.

Следует отметить, что основной вид биоцидных добавок, используемый в настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности, марки Grotamar®, широко известен как одна из самых надежных биоцидных добавок на рынке для обработки и предотвращения микробного загрязнения топлива и масел. Grotamar® 71 и Grotamar® 82 являются эффективными биоцидами для обработки и предотвращения микробного загрязнения дизельного топлива, судового топлива и масел. Оба препарата основаны на одном и том же высокоэффективном активном компоненте и обладают широким спектром действия [6, 7].

Kathon™ Fuel 15 – это высокоэффективная биоцидная добавка, предназначенная для обработки и предотвращения микробного загрязнения топлива. Однако она больше не одобрена для использования. В патентах [8, 9] предложена смесь присадок к ракетным топливам, которая включает а) хотя бы один N-формаль, б) хотя бы один антиоксидант и в) хотя бы один ингибитор коррозии. Смесь присадок обеспечивает биоцидные и антикоррозионные свойства топлив с добавками, особенно если они содержат фракции возобновляемых ресурсов, таких как биодизель, и при контакте с медьсодержащими поверхностями.

В еще одном патенте [10] предложены композиции, полученные путем этерификации многоатомных спиртов фракции высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметил-диоксана-1,3

борной кислотой при повышенной температуре и перемешивании с непрерывной отгонкой выделяющейся реакционной воды и формальдегида с последующим гидролизом образующихся промежуточных продуктов.

В работе [11] предложена новая биоцидная композиция, состоящая из одного или нескольких 3-йод-2-пропинилбутилкарбамата (IPBC), октилзотиазолинона (OIT), дийодметил-р-толилсульфона (DIMTS), биоцидов на основе триазина, а в работе [12] описан экспресс-метод для определения эффективности биоцида.

Исследована антимикробная активность многофункционального антифрикционного концентрата МКФ-18НТ, являющегося модификацией одной из наиболее распространенных добавок металлоплакирующего действия – медьсодержащей присадки МКФ-18 [13]. Установлено, что концентрат МКФ-18НТ, применяемый в качестве смазки, является эффективным биологически активным веществом, обладающим сильным биоцидным действием по отношению к бактериальной и грибной микрофлоре. Показано, что присадка МКФ-18НТ при ее введении в минеральные и полусинтетические масла подавляет рост плесневых грибов, что способствует уменьшению микробиологической коррозии. На основании литературных данных и проведенных экспериментов установлено оптимальное содержание присадки МКФ-18НТ в смазочных материалах с позиций ее фунгицидного действия.

Приведены результаты изучения антимикробной активности широкого ряда алифатических и ароматических S-эфиров тиокарбоновых кислот [14]. В работе [15] авторами рассмотрены способы защиты материалов от биоповреждений. Приводится классификация биоцидов, обсуждаются экспериментальные факты, приведены примеры по применению антимикробных материалов. Представлены требования к биоцидам и обсуждаются методы оценки антимикробных свойств биоцидов [16].

В статьях [17–19] приведены результаты микробиологических исследований биодизеля, произведенного путем переэтерификации растительных масел с использованием нанокатализатора СаО и его 7%-ной топливной композиции с маслом. Установлено, что как биодизель, так и его 7%-ная топливная композиция не являются биологически безопасными и могут быть полностью поражены бактериями и грибами. В работе [20] установлены зависимости бактерицидных и фунгицидных свойств рассмотренных образцов среди бис[n - α -метилбензил- m -метил-2-гидрокси-фенил]ди

сульфид(селенид)ов. Приведены результаты испытаний α -фенил- β -нитроэтилена в качестве биоцида для защиты биодизеля и его топливных композиций от биологического разрушения.

Предложена смазочная композиция, включающая машинную смазку и противомикробную добавку [21, 22]. Антимикробный агент имеет коэффициент распределения между водой и смазкой для машин от 0,01 до 1000, а смазочная композиция обеспечивает, по меньшей мере, двухлогарифмическое снижение количества бактерий в воде примерно за две недели или по меньшей мере двухлогарифмическое уменьшение количества плесени и дрожжей в воде примерно через месяц при концентрации бактерий от 105 до 106 КОЕ/мл.

Природные противомикробные препараты из растений, микро- организмов и животных охватывают широкий спектр соединений, включая фенолы, терпены, бактериоцины, пептиды, ферменты/белки, природные полимеры, жирные кислоты (липиды), органические кислоты и смеси биологически активных соединений, таких как эфирные масла и экстракты растений [23]. Противомикробные препараты на биологической основе модифицируют или синтезируют из химических веществ, полученных из биологических источников. В настоящем обзоре обсуждаются основные типы природных и биологических противомикробных препаратов, механизмы инактивации против микроорганизмов, взаимосвязь между структурой и действием для коммерческого применения и потребности в будущих исследованиях.

В работе [24] представлены результаты исследования возможностей применения нанокompозита на основе частиц алюминия размерностью 40-60 нм, 1-бутокси - 2 - оксазолидинметоксипропана и раствора сульфанола для борьбы с коррозией, вызываемой сульфатвосстанавливающими бактериями. Биоцидные свойства разработанного нанокompозита были исследованы на образцах, полученных из закачиваемой верхней и нижней пластовых вод и сырой нефти месторождения Биби-Эйбат Апшеронского полуострова (Азербайджанская Республика). По результатам тестов отмечена высокая эффективность и быстрота действия разработанного нанокompозита на микроорганизмы. Кроме того, в экспериментах выявлен синергетический эффект взаимодействия наночастиц алюминия и 1-бутокси-2-оксазолидинметокси - пропана в качестве биоцида. отношении бактерий *Desulfobacterium*, *Desulfonema*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium chryseogenum*, *Clado- sporium resinae* и *Candida*

tropicalis на образцах смазочного масла М-8 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости. Уровень противомикробной активности определялся по величине диаметра зоны угнетения микроорганизмов, составившей 3,0 см для бактерий и 1,0 см – для плесневых грибов. Сделан вывод об эффективности нанокompозита в качестве биоцида и о целесообразности его использования в качестве добавки, повышающим коэффициент извлечения нефти.

Надо отметить, что большая часть углеводов природной биомассы представлено в виде биополимера целлюлозы, которая трудно растворима и не подвергается использованию для получения энергии. В связи с этим возникает необходимость переработки биомассы в вещества с малым содержанием кислорода. Поэтому переработка растительного сырья, целлюлозы, лигносульфонатов и вообще пентозансодержащего сырья в ценные химические соединения является приоритетной задачей современной химии и химической технологии. Один из развивающихся подходов к переработке биомассы является дегидрирование углеводов в производные фурана, к примеру, гидроксиметилфурфурола, который явился основой получения практически важных продуктов, полимеров, фармацевтических препаратов, растворители и топлива [25].

Одним из первых производств гидроксиметилфурфурола является кислотно-каталитическая дегидратация фруктозы. В литературе предлагается схема, согласно которой при синтезе гидроксиметилфурфурола из полисахаридов сначала происходит гидролиз полисахаридов до глюкозы, или фруктозы [26, 27]. Глюкоза обратимо изомеризуется во фруктозу, которая затем теряет три молекулы воды с образованием гидроксиметилфурфурола (рис. 1, 2).

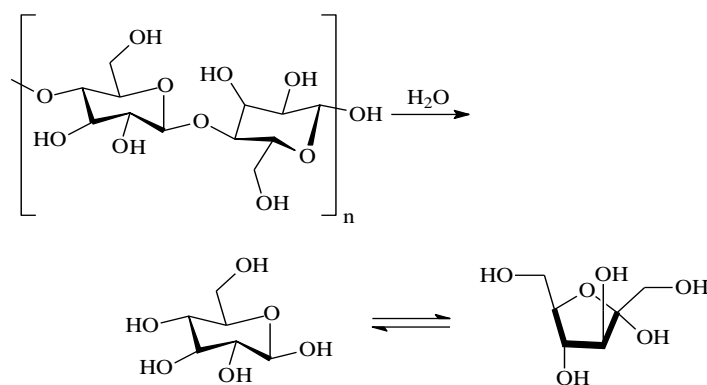


Рис. 1. Получение гидроксиметилфурфурола из глюкозы

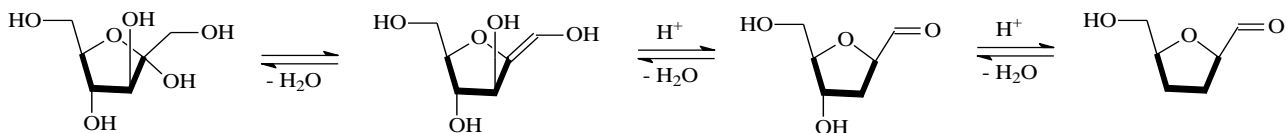


Рис. 2. Получение гидроксиметилфурфуrolа из фруктозы

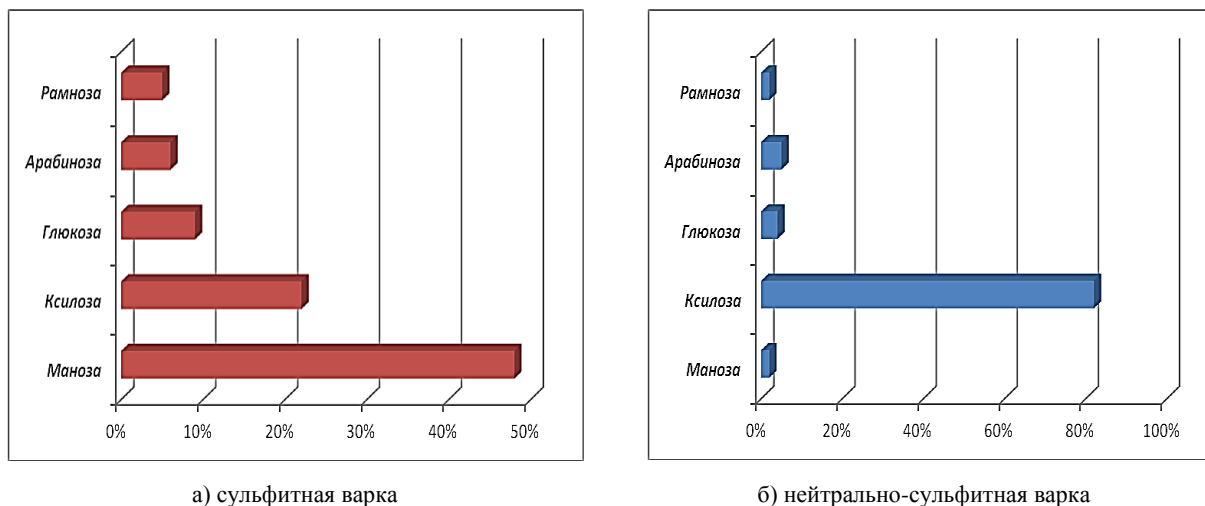


Рис. 3. Состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных сульфитной (а), нейтрально-сульфитной варкой (б)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полисахаридная составляющая древесины - гемицеллюлозы, состоят из остатков пентоз и гексоз. Гемицеллюлозы древесины при сульфитном способе делигнификации (варке) практически полностью переходят в состав целлюлозного продукта в виде моносахаридов. При нейтрально – сульфитном способе делигнификации гемицеллюлозы почти полностью остаются в составе сульфитного щелока как полисахариды.

С целью получения из гемицеллюлоз полезных продуктов в работе был исследован состав углеводной части ЛСТ, что выявило существенное отличие углеводной части лигносульфонатов сульфитного и нейтрального сульфитного способа варки древесного сырья. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что в составе лигносульфонатов нейтрального способа получения углеводная часть представлена, в основном, пентозами, (ксиланами), в составе сульфитных ЛСТ - гексозами (маннанами). На рис. 3 представлен состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных в результате сульфитного и нейтрально-сульфитного способа делигнификации [28].

Таким образом, было установлено, что углеводная часть относится к категории пентозансодержащего сырья. С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель - фильтрации, успешно апробировано в лабораторных условиях получения производных фурана.

Фуран как продукт конверсии пентозанов, получали в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбонилировании с получением фурфуrolа (рис. 4).

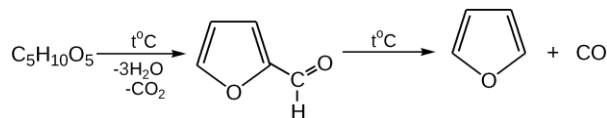
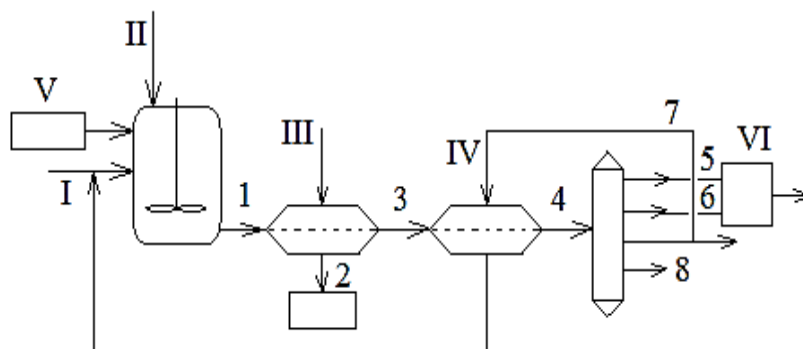


Рис. 4. Схема конверсии пентозанов через стадию фурфуrolа до фурана

Принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов имеет следующий вид (рис. 5).

Составлен материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (таблица).

**Реактор периодического действия с мешалкой:**

сырьевые потоки

I – вода техническая

II – пентозансодержащая фракция лигносульфоната (после гелевой фильтрации)

V – парогенератор

Центрифуга с сепарирующим барабаном:III – H₂SO₄**Экстрактор горизонтальный смешительно-отстойного типа:**

IV – толуол

Колонный экстрактор тарельчатого типа с нагревательным элементом**Смеситель циркуляционный**

VI – отбор фракций 5,6 для целевого реагента ЛДФР

продуктовые потоки

1 – ксилоза

2 – твердая фаза с сепарирующего барабана

3 – жидкая фаза на экстракцию толуолом

4 – органический слой на фракционирование в колонный экстрактор

5 – фуран (31 °С) на смеситель

6 – ТГФ (66 °С) на смеситель

7 – толуол (110 °С) на рециклинг в горизонтальный экстрактор

8 – фурфурол (161 °С)

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения из пентозансодержащей фракции нейтральных ЛСТ продуктов фуранового ряда

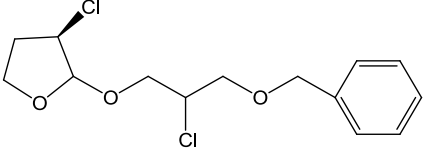
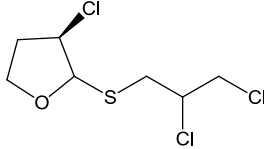
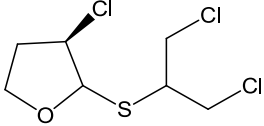
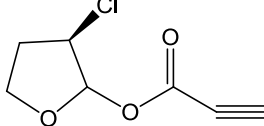
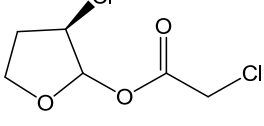
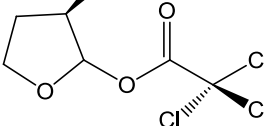
Таблица

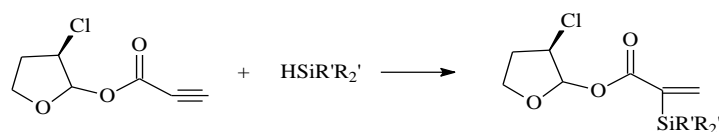
Материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (дегидратация пентозансодержащей фракции в составе нейтральных лигносульфонатов)

Вход	m, г	w, % масс.	Выход	m, г	w, % масс.
1	2	3	4	5	6
<i>Стадия 1. Фракционирование сырья методом гелевой фильтрации</i>					
1 Нейтральный лигносульфонат натрия	100	100			
2 Фракция 1 ароматическая				50	50
3 Фракция 2 полисахаридная (пентозансодержащая)				30	30
			4 Потери	20	20
Итого	100	100	Итого	100	
<i>Стадия 2. Гидролиз пентозансодержащей фракции</i>					
1 Пентозан (ксилян)	5	2			
2 Вода	250	98	1 Ксилоза	150	65,4
			2 Потери (на испарение)	105	34,6
Итого	255	100	Итого	255	100
<i>Стадия 3. Стадия разделения и дегидратации</i>					
1 Гидролизированный продукт (ксилоза)	150	91	1 Твердая фаза	10	6
2 Серная кислота	15	9	2 Жидкая фаза	150	91
			3 Потери	5	3
Итого	165	100	Итого	165	100
<i>Стадия 4. Экстракция фурфурола толуолом</i>					
1 Жидкая фаза после разделения	155	60,8			
2 Толуол	100	39,2	1 Органический слой	155	60,8

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
			2 Водный слой (на рецилинг)	100	39,2
			3 Потери	0	0
Итого	255	100	Итого	255	100
<i>Стадия 5. Выделение фурфурола и промежуточных продуктов методом разгонки по температурам кипения</i>					
1 Органический слой	140	100	1 Фракция 1 Фуран (31 °С)	15	10,7
			2 Фракция ТГФ (66 °С)	15	10,7
			3 Фракция 3 Тoluол (110 °С)	50	35,7
			4 Фракция 4 Фурфурол (161 °С)	50	35,7
			5 Потери	10	7,2
Итого	140		Итого	140	100
Всего	915	100	Всего	915	100

	
Рис. 6. 3-хлор-2-тетрагидрофурилоксибензилокси-2-хлорпропан	Рис. 7. 1-(3-хлор-2-тетрагидрофурилтио)-2,3-дихлорпропан
	
Рис. 8. 2-(3-хлор-2-тетрагидрофурилтио)-1,3-дихлорпропан	Рис. 9. 3-хлор-2-тетра-гидрофурил-пропиноат
	
Рис. 10. 3-хлор-2-тетра-гидрофурил-α-хлорэаноат	Рис. 11. 3-хлор-2-тетрагидро-фурил-α,α,α-трихлор-эаноат



Si: R' = R₂' = —(OC₂H₅)₃

Рис. 12. 3-хлор-2-тетрагидрофурилтриэтоксисилан

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объединение 1 и 2 фракций - фурана и тетрагидрофурана с выходом порядка 25% стали основной реагента ЛДФР, обладающего бактерицидными свойствами, которые востребованы при строительстве нефтегазовых скважин для подавления бактериальной деструкции бурового раствора на полисахаридной основе [29].

Разработка методов синтеза и получения производных фурана, в принципе является важным направлением получения целого ряда биоактивных препаратов, фунгицидов и пестицидов. А география их применения широка как в промышленности, так и сельском хозяйстве. В последние годы в литературе появилось ряд сообщений о соединениях с хлортетрагидрофурильным фрагментом, обладающих биологической активностью. Поэтому

представлялось интересным изучить антимикробные свойства некоторых из синтезированных соединений [30, 31]. Противомикробное действие полученных соединений изучали методом серийных разведений по общепринятой методике, приведенной в приказе Минздрава от 13 марта 1975 г. N 250 «Об унификации методом определения чувствительности микроорганизмов к химиотерапевтическим препаратам».

Проведенные испытания показали, что многие, различные по структуре и строению хлортетрагидрофурановые соединения, представленные ниже, задерживают синегнойную палочку в течение различных экспозиций при степени разведения 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 (рис. 6-12).

В контрольных опытах в этих же разведениях спирта отмечен сплошной рост культуры. Особенно интересен результат антибактериального действия в отношении синегнойной палочки хлортетрагидрофурил - трихлорацетата и пропиолата, которые оказывали губительное действие даже в разделе-

нии 1:1600 через 20 мин воздействия. Наиболее эффективными по отношению к дрожеподобному грибку кандидаальбикано оказались соединения (рис. 6-11), которые подавляли рост бактерий в разведении 1:400, а вещества 14 и 19 оказывали губительное действие на дрожеподобный гриб даже в разведении 1:800 через час воздействия. В отношении спорообразующей бациллы рода антракондас все испытываемые вещества были малоэффективны, так как отсутствие роста было только при разделении 1:100.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно бесспорно утверждать, что практически все производные тетрагидрофуранов обладают антимикробными свойствами, подавляя рост грибов и бактерий.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaylarde C., Bento F., Kelley J. *Reyista de Microbiologia*. 1999. V. 30. N 1. P. 3714–3721. DOI: 10.1590/S0001-37141999000100001.
2. Luz G., Sousa B., Guedes A. [et al.] *Molecules*. 2018. V. 23. N 10. P. 2698–2703. DOI: 10.3390/molecules23102698.
3. Hettige G., Sheridan E. *International Biodeterioration*. 1989. V. 25. N 1–3. P. 175–189. *International Biodeterioration* 0265-3036/89/S03.50.
4. Kahrilas G., Biotevogel J., Stewan P. [et al.] *Environmental Science Technology*. 2015. V. 49. N 12. P.16–32. DOI: 10.1021/es503724k.
5. Zimmer A., Viscardi S., Oliboni A. [et al.] *Biodiesel Research Journal*. 2017. V. 4. P. 627–636. DOI: 10.18331/BRJ2017.4.2.7.
6. Sieger W., Lee P.H. *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*. 2002. Kuala-Lumpur. Malaysia. 39 p. DOI: 10.2118/74087-MS.
7. Coststella K., do Vaile Thayana F., Sentos Ellen D. [et al.] *Journal of Brazilian Chemical Society*. 2018. V. 29. N 12. P. 5053–5059. DOI: 10.21577/0103-5053.20180140.
8. Pat. 102009033161A1. DE., 2011 Additive for the bactericidal and anticorrosive finishing of fuels. DOI: 10.24412/2071-6176-2022-4-12-23.
9. Pat. 2011006734A3. WO, 2011. Additive mixture for the bactericidal and anticorrosive additization of fuels.
10. Pat 2012141678A. RU 2012. Способ получения биоцидной композиции.
11. Pat. 217015A201. RU 2017 Биоцидная композиция и способ ее применения.
12. Бухарев Г.М. *Авиационные материалы и технологии*. 2016. N S2 (44). С. 22–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-22-27.
13. Карпов К.А., Зачиняева А.В., Геряинов Е.С. [и др.]. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. N 5. С. 595–600. DOI: 10.1134/S0028242119050095.

REFERENCES

1. Gaylarde C., Bento F., Kelley J. *Reyista de Microbiologia*. 1999. V. 30. N 1. P. 3714–3721. DOI: 10.1590/S0001-37141999000100001.
2. Luz G., Sousa B., Guedes A. [et al.] *Molecules*. 2018. V. 23. N 10. P. 2698–2703. DOI: 10.3390/molecules23102698.
3. Hettige G., Sheridan E. *International Biodeterioration*. 1989. V. 25. N 1–3. P. 175–189. *International Biodeterioration* 0265-3036/89/S03.50.
4. Kahrilas G., Biotevogel J., Stewan P. [et al.] *Environmental Science Technology*. 2015. V. 49. N 12. P.16–32. DOI: 10.1021/es503724k.
5. Zimmer A., Viscardi S., Oliboni A. [et al.] *Biodiesel Research Journal*. 2017. V. 4. P. 627–636. DOI: 10.18331/BRJ2017.4.2.7.
6. Sieger W., Lee P.H. *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*. 2002. Kuala-Lumpur. Malaysia. 39 p. DOI: 10.2118/74087-MS.
7. Coststella K., do Vaile Thayana F., Sentos Ellen D. [et al.] *Journal of Brazilian Chemical Society*. 2018. V. 29. N 12. P. 5053–5059. DOI: 10.21577/0103-5053.20180140.
8. Pat. 102009033161A1. DE., 2011 Additive for the bactericidal and anticorrosive finishing of fuels. DOI: 10.24412/2071-6176-2022-4-12-23
9. Pat. 2011006734A3. WO, 2011. Additive mixture for the bactericidal and anticorrosive additization of fuels.
10. Pat 2012141678A. RU 2012. METHOD OF PRODUCING BIOCIDAL COMPOSITION
11. Pat. 217015A201. RU 2017 Biocidal composition and method of its application.
12. Bukharev G.M. *Aviation materials and technologies*. 2016. N S2 (44). S. 22–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-22-27.
13. Karpov K.A., Zachinyaeva A.V., Geryainov E.S. [et al.]. *Petrochemicals*. 2019. V. 59. N 5. P. 595–600. DOI: 10.1134/S0028242119050095.

14. Алиев И.А., Беловежцев П.А., Опарина Л.А. Нефтехимия. 2019. Т. 59. N 1. С. 91–97. DOI: 10.1134/S0028242119010027.
15. Пекташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е. [и др.] Вестник Казанского Технологического Университета. 2012. N 2. С. 64–69.
16. Разуваев А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2011, т. LV, № 3. С.117-120.
17. Mahmudova L.R., Movsumzadeh M.M., Akhmedov I.M. [et al.] Theoretical and Applied Science. 2016. V. 39. N 7. P. 70–74. DOI: 10.15863/TAS.2016.07.39.12.
18. Azizova S., Aliyev F. Authorea. 2022. N 6. P. 213–219. DOI: 10.22541/au.165841923.32596096/v1.
19. Paushkin Y.M., Rabotnova L.L., Vishnyakova T.P. [et al.] Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1968. V. 4. P. 295–299. DOI: 10.1007/BF00715677.
20. Логинова М.Е., Колчина Г.Ю., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. Российский химический журнал. 2023. Т. 67. № 3. С. 51–56.
21. Pat 6310013B1, US, 1999 Lubricant compositions having antimicrobial properties and methods for manufacturing and using lubricant compositions having antimicrobial properties.
22. Pat. 2001030946. WO. 2001 Lubricant compositions having antimicrobial properties and methods for manufacturing and using lubricant compositions having antimicrobial properties.
23. Xuetong F., Ngo H., Changqing W. Natural and Xuetong F., Ngo H., Changqing W. ACS Symposium Series. 2018. V. 1287. N 1. P. 1–24. DOI: 10.1021/bk-2018-1287.ch001.
24. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Шамилов Ф.В. Территория Нефтегаз. 2019. N 3. С. 26–29.
25. Чернышев В.М., Кравченко О.А., Ананников В.П. Успехи химии. 2017. Вып. 86(5). С. 357–387. DOI: 10.1070/RCR4700.
26. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988 592 с. ISBN: 5-7245-0008-6.
27. Мовсумзаде Э.М., Алиев Г.Р., Караханов Р.А., Бирюкова Д.А. Важный продукт народного хозяйства. Баку: Знание. 1986. 54 с. NLR01 005862925.
28. Мовсумзаде Э.М., Алиев С.Г., Гатами И.Г. Алиев Г.Р. ЖОрХ. 1990. Т. 26. С. 1335–1339. DOI: 10.1002/chin.199047101.
29. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4–121.
30. Логинова М.Е., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 94–102.
31. Мовсумзаде Э.М., Алиев С.Г., Гатами И.Г., Алиев Г.Р. ЖОрХ. 1990. Т. 26. С. 1335–1339. DOI: 10.1002/chin.199047101.
14. Aliyev I.A., Belovezhets P.A., Oparina L.A. Petrochemistry. 2019. V. 59. N 1. P. 91–97. DOI: 10.1134/S0028242119010027.
15. Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E. [et al.] Bulletin of Kazan Technological University. 2012. N 2. P. 64–69.
16. Razuvaev A.V. Russian Journal of General Chemistry. 2011, vol. LV, N 3. P.117-120.
17. Mahmudova L.R., Movsumzadeh M.M., Akhmedov I.M. [et al.] Theoretical and Applied Science. 2016. V. 39. N 7. P. 70–74. DOI: 10.15863/TAS.2016.07.39.12.
18. Azizova S., Aliyev F. Authorea. 2022. N 6. P. 213–219. DOI: 10.22541/au.165841923.32596096/v1.
19. Paushkin Y.M., Rabotnova L.L., Vishnyakova T.P. [et al.] Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1968. V. 4. P. 295–299. DOI: 10.1007/BF00715677.
20. Loginova M.E., Kolchina G.YU., Babaev E.R., Movsumzade E.M. Russian Journal of General Chemistry. 2023. V. 67. N 3. P. 51–56. DOI: 10.6060/rcj.2023673.7
21. Pat 6310013B1, US, 1999 Lubricant compositions having antimicrobial properties and methods for manufacturing and using lubricant compositions having antimicrobial properties.
22. Pat. 2001030946. WO. 2001 Lubricant compositions having antimicrobial properties and methods for manufacturing and using lubricant compositions having antimicrobial properties.
23. Xuetong F., Ngo H., Changqing W. Natural and Xuetong F., Ngo H., Changqing W. ACS Symposium Series. 2018. V. 1287. N 1. P. 1–24. DOI: 10.1021/bk-2018-1287.ch001.
24. Shamilov V.M., Babaev E.R., Shamilov F.V. Neftgaz territory. 2019. N 3. P. 26–29.
25. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Anannikov V.P. Success of chemistry. 2017. No. 86(5). P. 357–387. DOI: 10.1070/RCR4700.
26. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Chemistry. 1988 592 p. ISBN: 5-7245-0008-6.
27. Movsumzade E.M., Aliyev G.R., Karakhanov RA, Biryukova D.A. An important product of the national economy. Baku: Knowledge. 1986. 54 p. NLR01 005862925.
28. Movsumzade E.M., Aliyev S.G., Gatami I.G. Aliyev G.R. Russ. J. Org. Chem. 1990. V. 26. P. 1335–1339. DOI: 10.1002/chin.199047101.
29. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Volov Oshin A.I., Nifantiev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogo-vina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
30. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Kolchina G.Y., Movsumzade E.M., Tivas N.S ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 3. P. 94–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6908.
31. Movsumzade E.M., Aliyev S.G., Gatami I.G., Aliyev G.R. Russ. J. Org. Chem. 1990. V. 26. P. 1335–1339. DOI: 10.1002/chin.199047101.

Поступила в редакцию (Received) 12.01.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 23.04.2024