бактерицидными свойствами и его можно использовать для предотвращения биodeградации нефти.

Соединение **I** синтезировано и предоставлено для исследований д.х.н. проф. Галкиной И.В. (кафедра высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института имени А.М. Бутлерова КФУ).

Авторы выражают благодарность директору научно-производственного центра «Экологический консорциум» Т.В. Сахно за полезные дискуссии.

1. Беляев, С.С. Развитие микробиологических процессов в пластовых водах нефтяных месторождений / С.С. Беляев, И.А. Борзенков, Е.И. Милехина // Микробиология. - 1990. – Т.59. - № 6. – С. 1118-1126.
2. Муромец, В.И. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении / В.И. Муромец, Н.К. Наградова // Биотехнология. – 2004. - № 1. – С. 77-82.
3. Медведева, М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа/ М.Л. Медведева - М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа, 2005 –312 с.
4. Галкина, И.В. Биологическая активность четвертичных солей фосфония и перспективы их медицинского применения / И.В. Галкина, С.Н. Егорова // Медицинский альманах. Раздел: Фармация. – 2009. - №3.- С. 142-145.
5. Мухаметшина, А.М. Разработка технологии получения высокоэффективного биологически активного вещества «тримиксан» широкого спектра действия [Текст]: дисс. канд. хим. наук: 15.00.02/ Мухаметшина А.М. – Казань, 2008. – 150с.
6. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка бактерицидного защитного действия реагентов - Уфа: ВНИИСПТнефть, 1984 – 36 с.

Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Зиганшина М.Р., Куликова Д.И.
Химико-биологическое моделирование антиоксидантной активности
фосфониевой соли в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода
Desulfobacter

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
(Россия, Казань)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-44

idsp: ljjournal-09-2019-44

Аннотация

Проведено химико-биологическое моделирование антиоксидантной активности фосфониевой соли $[(C_6H_5)_3PC_{16}H_{33}]Br$ в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfobacter*. Показано, что фосфониевая соль значительно замедляет процессы микробиологического окисления нефти.

Ключевые слова: фосфониевая соль, антиоксидантная активность, сульфатвосстанавливающие бактерии *Desulfobacter*, микробиологическое окисление нефти, эффект ингибирования процесса окисления нефти

Abstract

A chemical-biological simulation of the antioxidant activity of the phosphonium salt $[(C_6H_5)_3PC_{16}H_{33}]Br$ in the presence of sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobacter* was carried out. It has been shown that phosphonium salt significantly slows down the processes of microbiological oxidation of oil.

Keywords: phosphonium salt, antioxidant activity, sulfate reducing bacteria *Desulfobacter*, microbiological oxidation of oil, effect of inhibiting the process of oil oxidation

Введение. Вторичные методы добычи нефти приводят к активизации жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ), обитающих в глубинных пластах, почвах, водах. СВБ получают энергию в процессе сульфатного дыхания, конечным продуктом которого является сероводород. Поэтому в процессе жизнедеятельности СВБ могут осуществлять перенос электрона в виде атомов водорода с помощью ферментной системы дегидрогеназ на серосодержащие вещества, находящиеся в нефти (S^{+4} , S^{+6}). В результате продуцируется коррозионно-активный сероводород, что приводит к процессу образования углеводородов с двойными связями, утяжеляющими нефть и ухудшающими ее свойства, т.е. нефть деградирует [1].

Для предотвращения этих процессов можно использовать соединения, подавляющие процессы окисления-восстановления (антиоксиданты), воздействующие либо на ферментативную систему СВБ, либо на химические реакции парафинов нефти [2]. Соединения трехвалентного фосфора имеют неподеленную электронную пару на атоме фосфора, что активирует различные комплексообразующие и каталитические процессы [3, 4]. Поэтому соединения трехвалентного фосфора могут участвовать также и в процессах подавления сульфатного дыхания СВБ.

Цель исследования - выявление антиоксидантных свойств фосфониевой соли $[(C_6H_5)_3PCl_6H_{33}]Br$ (соединение **I**) в присутствии СВБ рода *Desulfobacter*.

Материалы и методы исследования. Об антиоксидантной активности соединения **I** судили по изменению концентраций ионов Fe^{+2} и содержанию Fe^{+3} в водонефтяной эмульсии ВНЭ (табл. 1). Параллельно для подтверждения антиоксидантной активности проводилось определение остаточной концентрации S^{+6} по изменению содержания серы в ВНЭ (рис. 1а-1б).

Для изучения кинетики окисления Fe^{+2} брали ВНЭ (1400 мл или 250мл, дальнейший расчет проведен на 1400 мл), вносили $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ из расчета, что на один литр ВНЭ приходится 32 г/л ионов Fe^{+2} , 10% культуральной среды *Desulfobacter* и 0.3 г/л соединения **I**. Параллельно проводился контрольный опыт без внесения **I**. Ведение ионов Fe^{+2} в ВНЭ приводит к закислению среды, поэтому условия поддерживали титрованием NaOH. Для подпитки ежедневно вносились ионы Fe^{2+} в виде $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ из расчета 9.1 г/л. Общее количество внесенного Fe^{+2} составило 32 г/л. В течение 12 суток отбирались пробы для измерения концентрации Fe^{+2} и Fe^{+3} согласно методике [5]. Проводилось шесть серий экспериментов. Сводные данные по кинетике окисления Fe^{+2} приведены в таблице 1.

Содержание серы (ионов S^{+6}) в ВНЭ определяли с помощью прибора «СПЕКТРОСКАНС». Остаточную концентрацию S^{+6} определяли по формуле: $C_{ост.} = 2.28 - C_{потр.}$ (1), где $C_{ост.}$ - остаточная концентрация ионов S^{+6} , г/л; $C_{потр.}$ - концентрация восстановленных ионов S^{+6} культурой *Desulfobacter*, г/л; 2.28 – исходная концентрация ионов S^{+6} , г/л (внесено ионов Fe^{+2} 32 г/л в виде $FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Эффект ингибирования (ЭИ) окисления определяли по формуле (2):

$ЭИ = \{ \sum Fe^{+3}(\text{контроль}) - \sum Fe^{+3}(\text{опыт}) / \sum Fe^{+3}(\text{контроль}) \} \cdot 100\%$ (2), где $\{ \sum Fe^{+3}(\text{контроль}) \}$ - суммарная концентрация Fe^{+3} в контроле; $\sum Fe^{+3}(\text{опыт})$ – суммарная концентрация Fe^{+3} в опыте

Результаты и их обсуждение. Как следует из таблицы 1, в контроле процесс окисления ионов $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ протекает интенсивно в течение всего двенадцатисуточного цикла.

Таблица 1

Кинетика изменения концентраций ионов Fe^{+2} и Fe^{+3}

Время, сутки	Контроль, конц-ция ионов			Опыт; конц-ция ионов		
	Fe^{+2} , г/л	Fe^{+3} , г/л	$\sum Fe^{+3}$, г/л	Fe^{+2} , г/л	Fe^{+3} , г/л	$\sum Fe^{+3}$, г/л
1	1.8	3.8	3.8	0	0	0
2	0.4	1.8	5.6	0.52	1.22	1.22

3	0.4	1.87	7.47	0.3	0.98	2.2
4	0.4	2.5	9.97	0	0.92	3.12
5	0.6	4.2	11.2	0	1.2	4.32
6	0.2	0.4	11.6	0.4	0.94	5.26
7	0.26	0.8	12.4	0.15	0.54	5.8
8	0.5	1.41	13.8	0	0.15	5.95
9	0.65	2.2	16	0	0	5.95
10	0.49	2.88	19	0	0	5.95
11	0.25	4.6	23.4	0	0	5.95
12	0	8	32	0	0	5.95

На 12 сутки концентрация ионов Fe^{+3} достигает 8 г/л, что указывает на полное окисление ионов Fe^{+2} до ионов Fe^{+3} культурой *Desulfobacter*.

В опытах в присутствии **I** процесс окисления ионов $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ носит иной характер. Так, на вторые сутки концентрация ионов Fe^{+2} и ионов Fe^{+3} падает до 0 г/л, что указывает на торможение процесса окисления. На восьмые сутки процесс окисления полностью прекращается.

Расчеты показывают, что в присутствии **I** окисляется только 6 г/л ионов Fe^{+2} из 32 г/л исходных ионов Fe^{+2} . Следовательно, процесс окисления тормозится в 5.3 раза или на 74.8%. Этот факт указывает на высокую антиокислительную способность соединения **I**.

Исследования по содержанию серы в ВНЭ показали следующие результаты (рис. 1а). В опытных данных по сравнению с контрольными данными восстанавливается меньшее количество S^{+6} . В присутствии соединения **I** процесс восстановления S^{+6} культурой *Desulfobacter* на пятые – десятые сутки постоянный и составляет за сутки 0.144 г/л или 6.3%. В контрольном опыте идет увеличение доли восстановившихся ионов S^{+6} за каждые сутки и на десятые сутки составляет 0.77 г/л или 34%.

Рисунок 1 - Кинетика восстановления ионов S^{+6} культурой *Desulfobacter* (а) и содержание остаточных ионов S^{+6} в ВНЭ (б): 1- контроль, 2- опыт

В результате за 12 суток в контрольном опыте восстановилось 1.137 г/л ионов S^{+6} . В присутствии **I** восстанавливается только 0,287 г/л ионов S^{+6} . В результате процесс восстановления ионов S^{+6} тормозится в присутствии **I** на 67.3% по сравнению с контрольным опытом. Таким образом, добавка соединения **I** тормозит процесс образования сероводорода и процесс окисления ионов Fe^{+2} , которые вместе являются причиной ухудшения качества нефти и биокоррозии оборудования.

По содержанию остаточных ионов S^{+6} в ВНЭ (рис. 1б) можно сделать следующие выводы. В течение первых суток в контрольном опыте культура *Desulfobacter* за первые сутки потребила 0.249 г/л или 11% ионов S^{+6} из ВНЭ. На пятые сутки потребление составило 0.519 г/л или 23%. За 12 суток в контрольном опыте было использовано из ВНЭ 1.137 г/л ионов S^{+6} или 49.8%.

В присутствие соединения **I** в течение первых суток потребление S^{+6} не фиксируется, что означает, что процесса окисления ионов Fe^{+2} не происходит. На вторые сутки культура *Desulfobacter* начинает потреблять S^{+6} и на пятые сутки потребление составляет 0.144 г/л или 6.3 %. За 12 суток культура *Desulfobacter* потребила 0.287 г/л, что составляет 12.5%.

Таким образом, введение **I** замедляет процесс потребления S^{+6} культурой *Desulfobacter* на 25%, при этом процессы микробиологического окисления тормозятся на 75%.

Для выявления эффективности антиоксидантных свойств при использовании **I** проведена оценка ингибирования окисления (рис. 3). Наибольший эффект ингибирования процесса окисления Fe^{+2} наблюдается на первые сутки (100%). Следовательно, в течение первых суток микроорганизмы не ведут окислительные процессы. Наименьший эффект ингибирования окисления Fe^{+2} фиксируется на 4 сутки – 68,92%. На двенадцатые сутки микроорганизмы окислили 25% металла, что составляет 75% эффекта ингибирования процесса окисления металла. Очевидно, окислительные процессы тормозятся за счет появления свободных электронов неподеленной электронной пары соединения **I**, которые, вступают во взаимодействие либо с микробной клеткой, подавляя жизнедеятельность этой клетки, либо с нефтью, предотвращая ухудшение качества нефти.

Рисунок 2 - Эффект ингибирования процесса окисления в присутствии соединения **I**

Заключение. Исследуемое вещество **I** обладает антиоксидантными свойствами, замедляя процессы микробиологического окисления нефти в среднем на 75%. Поэтому соединение **I** можно использовать для предотвращения биodeградации нефти.

Соединение **I** синтезировано и предоставлено для исследований д.х.н. проф. Галкиной И.В. (кафедра высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института имени А.М. Бутлерова КФУ).

Авторы выражают благодарность директору научно-производственного центра «Экологический консорциум» Т.В. Сахно за полезные дискуссии.

1. Муромец, В.И. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении / В.И. Муромец, Н.К. Наградова // Биотехнология. – 2004. - № 1. – С. 77-82.

2. Сахно, Т.В. Бактерицидные и антиоксидантные свойства проксанол-168 в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfobacter* / Т.В. Сахно, В.М. Курашов, В.М. Емельянов, А.Р. Кутлахметова, Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Р.И. Хайдарова // Научно-технический вестник Поволжья. - 2013. - № 2. - С.56-61.
3. Guseva, E. V. Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcines / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, V. K. Polovnyak // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2015. –V.60. – N. 7. P. 823–831.
4. Guseva, E. V. Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine / E.V. Guseva, A.V. Sokolova, A.M. Saifutdinov, A.A. Naumova, V.K. Polovnyak // Russian Journal of General Chemistry. - 2012. – V.82. – N.5. -P 827–834.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2 частях / Г. Шарло. - М.: Химия, 1969.

Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Ананьев А.А.

Кинетика реакции выделения водорода на железе в кислых водно-этиленгликолевых растворах

*Тамбовский государственный технический университет
(Россия, Тамбов)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-45

idsp: ljjournal-09-2019-45

Аннотация

В параллельных экспериментах изучена кинетика реакции восстановления водорода на железе армко в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 0,1 – 20 мас. % воды и 0,5 – 10 мМ пиридина.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, ионы пиридиния, железо армко

Abstract

In parallel experiments, the kinetics of the reaction of hydrogen reduction on Armco iron in ethylene glycol solutions of HCl containing 0,1 - 20 wt. % water and 0,5 - 10 mm pyridine.

Keywords: hydrogen evolution reaction, pyridinium ions, armco iron.

Ранее [1-2], при исследовании кинетики реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой обнаружен целый ряд особенностей. Объемная ($C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$) и поверхностная ($C_2H_4(OH)_{2,адс} \rightarrow H_2O_{адс}$) пересольватация, обусловленная введением воды в кислые этиленгликолевые растворы, существенно различно сказываются на кинетике и механизме РВВ на железе. Объемный процесс не оказывает заметного влияния. Смешанная поверхностная сольватация железа ($C_2H_4(OH)_{2,адс}$ и $H_2O_{адс}$) ведет к замене лимитирующей стадии разряда замедленной рекомбинацией. Последующее увеличение доли поверхности металла, занимаемой водой, или полная ее пересольватация вновь обуславливают переход к замедленному разряду.

С целью выяснения насколько общими являются наблюдаемые закономерности, в настоящей работе подобные явления на железе изучены в системе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - H^+$ в присутствии пиридина как стимулятора наводороживания гетероциклической природы.

Закономерности адсорбции C_5H_5N в кислых средах на ртути и, в меньшей мере, на железе обобщены в обстоятельном обзоре [3]. Там же рассмотрено влияние C_5H_5N на кинетические параметры парциальных электродных реакций на Fe. Адсорбция пиридина на Hg происходит преимущественно на отрицательно заряженной поверхности в виде катионов пиридиния, образующихся в результате его протонирования: