

ров каждой фракции омылено до кислот, а кислоты переведены в соли и использованы для физиологических испытаний.

Физиологические испытания проводили согласно методикам [1]. Семена пшеницы Мичуринка и нута Краснокутского замачивали на 12 ч в растворах указанных солей двух концентраций (0,005 и 0,0005%).

### Выводы

Показана возможность окисления «отдува» с целью увеличения в нем относительного содержания нафтеновых кислот. Одним из лучших катализаторов указанной реакции является нафтенат марганца в смеси с перекисью третичного бутила при оптимальной температуре 120°С.

Натриевые соли нафтеновых кислот, полученных окислением «отдува», обладают ростовой активностью, подобной активности солей кислот «отдува».

Наибольшую физиологическую активность проявляют высококипящие фракции кислот, полученные при окислении «отдува».

### Литература

1. Богатский А. В. и др. IX Менделеевский съезд. Рефераты докладов и сообщ. «Наука», М., 2, 1965, 9.
2. Ржавская Ф. М.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1962, 5.
3. Лосев Н. П., Смирнов Р. Н.— В кн.: Проблемы окисления углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1954, 152.
4. Зейналов Б. К., Ахундов А. А.— Азерб. хим. ж. 1964, 2.
5. Тютюников Б. И.— Нефтяное и сланцевое хозяйство, 1924, 6, 3, 471.
6. Нафтали М. Химия, технология и анализ нафтеновых кислот. Госхимиздат, М., 1934, 26.
7. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Госоптехиздат, М., 1962, 455.

### ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И «ОТДУВА», ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВОСТОЧНЫХ НЕФТЕЙ СССР

**Р. В. Анброх, Л. Д. Загрийчук,  
О. Л. Соловьева, И. А. Новицкая,  
А. В. Богатский**

[Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова]

Совместными работами сотрудников кафедры органической химии Одесского госуниверситета и Одесского нефтеперерабатывающего завода (ОНЗ) показано, что натриевые соли кислот «отдува» (побочного продукта битумного производ-

Таблица 1

Физико-химические свойства фракций МЭДТ

Фракция	Пределы кип., °С (р. м. рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Число омыления, $\text{MeKOH/g}$	К. ч., $\text{MeKOH/g}$	И. ч. по Гюбле — Вальду, $\text{г 1,1/100 г}$	Молекулярный вес		Цвет
							по числу омыления	по масс-спектрометру	
1	47—87 (3)	1,4351	0,9034	273,7	4,9	4,63	205,0	200	Бесцветная
2	87—103,5 (3)	1,4462	0,9161	250,8	5,9	2,70	223,6	214	»
3	103,5—121 (3)	1,4540	0,9228	236,5	10,7	8,14	237,4	228	Желтоватая
4	118—131,5 (2)	1,4571	0,9220	222,9	6,8	4,54	251,6	—	Желтая
5	131,5—148,5 (2)	1,4630	0,9220	208,7	15,9	5,33	268,8	—	»
6	148,5—187,5 (2)	1,4899	0,9268	194,5	21,0	7,89	288,4	—	»
7	187,5—207,0 (2)	1,4795	0,9366	175,9	15,9	10,18	318,9	—	Оранжевая
Неразделенная смесь	47—219 (3)	1,4594	0,9281	228,1	8,0	9,58	245,9	—	Желтая

ства) обладают физиологической активностью, подобной известным нефтяным ростовым веществам (НРВ) [1]. Тогда же на ОНЗ установили, что нефтяные кислоты дизельной фракции восточных нефтей СССР являются также аналогами НРВ. Настоящая работа служит продолжением предыдущих и посвящена выяснению состава и природы нефтяных кислот дизельного топлива и «отдува» на базе восточных нефтей СССР и их физиологической активности. Мы полагали, что исследование такого рода интересно ввиду исключительно малой изученности химической природы ростовой активности НРВ и настоятельной необходимости серьезно разобраться в этой проблеме.

В первую очередь мы изучали кислоты дизельного топлива. Последние получали при раскислении щелочных вытяжек после очистки дизельного топлива ромашкинской и мухановской нефтей, предоставленных нам ОНЗ. Сырые нефтяные кислоты, трижды очищенные по Шпицу и Хоницу [2], представляли темно-коричневую жидкость с неприятным навязчивым запахом и следующими физико-химическими показателями:  $d_4^{20} = 0,9476$ ;  $n_D^{20} = 1,4710$ ; кислотное число (к. ч.) 228 мг КОН/г; иодное число (и. ч.) 7,29 г I<sub>2</sub>/100 г; S 0,56%,  $\gamma_{50} = 27,92$  сст.

Для дополнительной очистки и дальнейшего исследования исходные кислоты превращали в их метиловые эфиры по обычной методике [4]. Метиловые эфиры фракционировали в вакууме из колбы Фаворского с колонкой Вигре (60 см), причем после двукратной перегонки собрано семь фракций (табл. 1).

Разгонка метиловых эфиров нефтяных кислот дизельного топлива (МЭДТ) показала, что эфиры являются чрезвычайно сложной смесью и выделить индивидуальные вещества из этой смеси очень трудно. В процессе перегонки МЭДТ происходит, по-видимому, их частичная деструкция. Этот вывод следует из того, что отдельные фракции МЭДТ имеют невысокие кислотные числа, в то время как исходные метиловые эфиры не имели кислотных чисел. Низкие иодные числа свидетельствуют о насыщенном характере кислот, входящих в состав дизельного топлива восточных нефтей СССР.

В литературе нет сведений о составе и природе нефтяных кислот восточных нефтей СССР. Из сопоставления данных настоящей работы (пределов кипения МЭДТ и к. ч. кислот, выделенных омылением МЭДТ) с [3] можно предположить, что изучаемые нами МЭДТ — это эфиры кислот с количеством углеродных атомов от 10 до 16 и более, что согласуется с данными по элементарному составу этих соединений (табл. 2).

Сравнивая эмпирические формулы для метиловых эфиров моноциклических и бициклических нафтеновых кислот, а также алифатических кислот с формулами, выведенными для фракций МЭДТ, можно сделать вывод о том, что первая и вторая фракции представляют смеси метиловых эфиров алифатических и нафтеновых кислот; остальные фракции (3—7) — сложные смеси моно-, би- и

Таблица 2

## Химические свойства МЭДТ

Фракция	Элементарный состав, %				Эмпирическая формула	Гомологический ряд
	С	Н	О (по разности)	S		
1	71,37	11,71	16,92	Отсутствует	$C_{10,18}H_{20,81}CO_{2,16}CH_3$	$C_nH_{2n+0,45}CO_{2,16}CH_3$
2	72,75	11,84	15,41	»	$C_{11,54}H_{23,26}CO_{2,15}CH_3$	$C_nH_{2n+0,18}CO_{2,15}CH_3$
3	74,24	11,13	14,63	»	$C_{12,67}H_{23,21}CO_{2,17}CH_3$	$C_nH_{2n-2,13}CO_{2,17}CH_3$
4	74,08	11,36	14,56	»	$C_{13,51}H_{25,35}CO_{2,29}CH_3$	$C_nH_{2n-1,67}CO_{2,29}CH_3$
6	77,37	11,23	11,00	0,40	$C_{16,57}H_{29,13}CO_{1,97}CH_3$	$C_nH_{2n-4,01}CO_{1,97}CH_3$
7	78,15	11,13	9,97	0,75	$C_{18,75}H_{32,20}CO_{1,99}CH_3$	$C_nH_{2n-5,30}CO_{1,99}CH_3$
Неразделенная смесь	73,79	10,76	14,93	0,52	$C_{13,10}H_{23,24}CO_{2,29}CH_3$	$C_nH_{2n-2,96}CO_{2,29}CH_3$
МЭ нафтеновых моноциклических кислот	—	—	—	—	—	$C_nH_{2n-1}COOCH_3$
МЭ нафтеновых бициклических кислот	—	—	—	—	—	$C_nH_{2n-3}COOCH_3$
МЭ жирных кислот	—	—	—	—	—	$C_nH_{2n-1}COOCH_3$

полициклических нафтеновых кислот. Нами начато более глубокое исследование указанных фракций с целью выделения индивидуальных веществ и установления их строения.

Интересно было изучить и кислоты «отдува». Исследуемый «отдув» отобран в июле 1964 г. на ОНЗ из нескольких производственных кубов по линии паротушения в течение всего процесса окисления гудрона до битума марки БН-V. Сырьем для получения гудрона служили мазут и крекинг — остаток ромашкинской нефти в соотношениях 2:1 и 3:1.

Таблица 3

## Физико-химические свойства фракций МЭО

Фракция	Пределы кип., °С (4 мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Число омыления, мг КОН/г	К. ч., мг КОН/г	И. ч. по Гюб. ло-Валле-ру, г 1/100 г	Молекулярный вес		Цвет	Запах
							по числу омыления	по масс-спектрометру		
1	40—146	1,4610	0,9296	285,7	4,21	21,61	196,3	186	Желтый	Фруктовый
2	146—200	1,4930	0,9727	216,0	19,10	39,00	259,7	—	Оранжевый	Керосиновый

«Отдув» — маслянистая темно-коричневая жидкость со следующими константами:  $\gamma_{50} = 5,61$  сст; т. застывания  $7,5^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 0,883$ ;  $n_D^{20} = 1,4909$ ; т. вспышки  $66^\circ\text{C}$ ; S2,28%; к. ч. 2,6 мг КОН/г; и. ч. 4,6 г 1/100 г; молекулярный вес 217,4; содержание нефтяных кислот

Таблица 4

## Химические свойства фракций МЭО

Фракция	Элементарный состав, %			Эмпирическая формула	Гомологический ряд	
	С	Н	О (по разности)			
1	70,90	10,49	18,61	Отсутствует	$C_{9,50}H_{17,42}CO_{2,28}CH_3$	$C_nH_{2n-1,58}CO_{2,28}CH_3$
2	74,69	9,94	13,27	2,1	$C_{14,14}H_{22,60}CO_{2,15}CH_3$	$C_nH_{2n-5,68}CO_{2,15}CH_3$

1,01%; групповой состав — углеводородная часть 84,55%; бензольные смолы 3,85%; спирто-бензольные смолы 11,60%.

Извлечение кислот из «отдува» проводили обычным способом, причем замечено, что в состав «отдува» входят кислоты, растворимые и нерастворимые в петролейном эфире. По-видимому, нерастворимые кислоты являются асфальтогеновыми.

Таблица 5

Ростовая активность различных солей КДТ и КО (в % к контролю)

Водный раствор соли (концентрация, %)	Высота растения		Длина корней		Сухой вес десяти растений		Сухой вес стеблей		Сухой вес корней	
	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й	10-й	18-й
КДТ										
Li 0,005	100,00	113,10	116,45	103,10	112,63	97,44	107,15	103,24	128,0	82,59
0,0005	105,63	112,64	116,26	95,18	115,80	103,00	107,15	107,72	140,0	80,00
NH <sub>4</sub> 0,005	111,74	108,08	98,67	97,95	121,06	128,30	121,43	116,70	120,0	140,30
0,0005	69,30	103,57	96,75	129,16	89,50	102,60	78,60	106,83	120,0	100,00
Na 0,005	64,38	112,21	96,00	121,15	84,30	112,20	77,15	111,70	104,0	110,69
0,0005	109,24	120,29	94,00	104,83	121,06	116,00	114,30	103,00	140,0	115,92
K 0,005	105,07	99,66	106,17	90,99	104,55	90,90	100,00	89,00	123,9	96,00
0,0005	100,00	78,67	100,00	95,24	91,00	77,70	86,21	74,32	110,0	96,00
КО										
Li 0,005	98,60	84,10	84,52	70,44	100,00	72,10	92,90	87,08	120,0	60,27
0,0005	101,95	100,00	92,28	82,04	110,60	102,60	110,00	100,60	120,0	107,15
NH <sub>4</sub> 0,005	111,74	113,10	144,70	120,44	121,06	99,36	114,30	105,03	140,0	84,83
0,0005	101,40	100,33	86,43	82,04	110,60	112,20	102,90	107,72	132,0	80,0
Na 0,005	110,13	105,36	121,36	102,49	118,20	109,65	126,50	115,60	119,5	98,00
0,005	102,85	104,00	80,91	96,69	110,90	99,63	109,20	103,67	88,5	92,00
K 0,005	94,90	92,49	99,06	90,57	109,10	105,30	103,50	101,00	133,0	108,00
0,0005	107,92	106,98	119,34	100,21	124,60	114,04	123,00	111,93	133,0	116,00

Растворимые в петролейном эфире кислоты «отдува» очищали по Шпицу и Хонигу [2], после чего превращали в метиловые эфиры (МЭО) обычными методами. Кроме того, для получения метиловых эфиров кислот такого типа мы впервые применили новый катализатор — ионообменную смолу КУ-1 в водородной форме.

Таблица 6р  
Физиологическое действие натриевых солей КДТ и КО, выделенных из метиловых эфиров (в % к контролю)

Фракция	КДТ									
	Концентрация водного раствора, %	Сухой вес десяти растений	Сухой вес десяти растений	Сухой вес стеблей	Сухой вес стеблей	Сухой вес корней	Сухой вес корней	Высота растений	Длина корней	
Не-разделенная смесь	0,005	138,09	124,10	128,68	120,12	109,70	129,85	115,61	115,47	
	0,0005	107,94	104,32	105,87	—	104,75	104,57	100,30	105,02	
1	0,005	103,43	104,35	106,44	107,85	106,99	107,47	109,55	105,86	
	0,0005	99,03	100,92	101,18	98,28	103,07	99,00	102,45	97,16	
2	0,005	97,61	101,59	98,89	103,92	98,61	103,74	103,10	98,24	
	0,0005	98,82	100,60	101,34	102,76	96,03	102,26	103,07	107,16	
3	0,005	102,48	103,59	101,47	103,29	102,64	98,41	101,19	102,9	
	0,0005	99,06	98,18	94,71	100,13	102,90	100,38	98,82	97,90	
4	0,005	98,88	88,86	90,52	91,57	88,19	94,55	99,95	95,49	
	0,0005	102,98	100,64	98,94	103,12	102,03	96,67	98,76	101,76	
5	0,005	116,05	116,05	107,31	116,83	104,16	112,26	104,89	106,20	
	0,0005	98,78	98,82	102,58	99,11	102,16	100,90	102,19	100,00	
6	0,005	116,77	114,51	117,05	121,16	114,14	104,10	106,13	103,52	
	0,0005	102,42	99,45	98,10	96,71	98,14	100,82	101,05	99,79	
7	0,005	122,46	124,60	113,20	118,15	133,97	134,29	104,95	116,31	
	0,0005	120,13	133,08	118,98	143,24	122,44	117,23	102,59	117,33	
КО										
1	0,005	126,61	125,09	129,46	134,11	119,96	111,01	112,13	108,28	
	0,0005	110,02	115,14	111,25	118,50	106,11	109,77	101,65	106,27	
2	0,005	121,87	120,00	123,78	124,00	116,71	122,41	118,71	115,40	
	0,0005	117,49	117,22	110,22	117,29	110,83	105,60	113,61	106,39	

При фракционировании МЭО из колбы Фаворского получено две фракции. Из табл. 3 и 4 видно, что в первой фракции имеется смесь эфиров моно- и бициклических нафтеновых кислот, а во второй — смесь эфиров полициклических нафтеновых кислот, в которых возможны ароматические структуры.

В данной работе исследовали ростовую активность и антимикробное действие кислот дизельного топлива (КДТ) и кислот «отдува» (КО). Опыты проводили по обычной методике. Семена растений

замачивали в водном растворе различных солей КДТ и КО в течение 12 ч, после чего изучали прорастание семян, а затем их рост на питательном растворе Кнопа. Измерения проводили на 10-й и 18-й день. Из табл. 5 видно, что КДТ и КО проявляют неодинаковую активность. Действительно, в случае КДТ наибольший эффект наблюдали при использовании аммониевых солей. В случае КО калиевые, натриевые и аммониевые соли проявляют примерно одинаковую активность.

В опытах по изучению влияния состава КДТ и КО на их физиологическую активность использовали кислоты, полученные омылением отдельных фракций МЭДТ и МЭО. Из табл. 6 видно, что с увеличением молекулярного веса кислот действие их солей на рост растений становится более эффективным и стабильным. Возможно, это указывает на большую эффективность полициклических нафтеновых кислот как стимуляторов роста растений по сравнению с моно- и бициклическими.

Микробиологические испытания, проведенные Л. А. Бланк и Г. А. Кожановой (Одесский стоматологический институт), показали, что соли КО проявляют антимикробное действие по отношению к дрожжевым грибам рода *Candida*.

#### **Выводы**

Рассмотрено влияние различных солей нефтяных кислот дизельного топлива и «отдува» на рост некоторых растений. Показано, что ростовая активность указанных солей изменяется с изменением состава кислот и их молекулярного веса. Как правило, кислоты с большим молекулярным весом — предположительно полициклические нафтеновые — оказывают более сильное стабильное влияние как стимуляторы роста.

#### **Литература**

1. Богатский А. В. и др. IX Менделеевский съезд. Рефераты докладов и сообщений, 2. «Наука», М., 1965, 9.
2. Нафтали М. Химия, технология и анализ нафтеновых кислот. Госхимиздат, М., 1934, 26.
3. Рыбак Б. М. Нафтеновые кислоты. Гостехиздат, М., 1948, 8.
4. Асчяп О.— Ber., 1890, 23, 867.