



УДК 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23003

Новый экологически чистый способ получения различных кремнийорганических продуктов

М. К. Исмаилова¹✉, И. И. Мустафаев¹

¹Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Баку, Республика Азербайджан, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 04.08.2022 г.; после доработки: 12.10.2022 г.; принята в печать: 14.10.2022 г.

Аннотация – В статье предложен новый способ получения кремнийорганических продуктов в присутствии экологически чистой наноглины. Методом ИК - Фурье спектроскопии изучено радиационно-химическое превращение углеводородов сырой нефти в гетерогенной системе под действием γ -облучения при комнатной температуре. Абсолютно новыми являются результаты, свидетельствующие о том, что при радиоллизе нефти, с высоким содержанием ароматических углеводородов на поверхности наноструктурированного бентонита в области поглощенной дозы $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$ происходит образование различных кремнийорганических продуктов. Такие изменения свидетельствуют о вхождении углеводородов сырой нефти в межслоевое пространство и их взаимодействии с наночастицами бентонитовой глины. Получены гибридные наноструктуры, содержащие углеводороды нефти.

Ключевые слова: γ -облучение, наночастицы, радиоллиз, углеводороды, ИК-спектры

Materials with new functional properties

UDC 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23003

A new environmentally friendly method for obtaining various organosilicon products

Mehpara K. Ismayilova¹✉, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: August 4, 2022; Revised: October 12, 2022; Accepted: October 14, 2022

Abstract – The article proposes a new method for obtaining organosilicon products in the presence of environmentally friendly nanoclay. The radiation-chemical transformation of crude oil hydrocarbons in a heterogeneous system under the action of γ -irradiation at room temperature was studied by FT-IR spectroscopy. Completely new are the results indicating that during the radiolysis of oil with a high content of aromatic hydrocarbons on the surface of nanostructured bentonite in the region of the absorbed dose of $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ kGy}$, various organosilicon products are formed. Such changes indicate the entry of crude oil hydrocarbons into the interlayer space and their

interaction with bentonite clay nanoparticles. Hybrid nanostructures containing petroleum hydrocarbons have been obtained.

Keywords: γ -irradiation, nanoparticles, radiolysis, hydrocarbons, IR spectra

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов адсорбции и радиационно-химической трансформации углеводородов в гетерогенных системах наноглина-углеводороды сырой нефти представляет особый интерес в радиационно-гетерогенном катализе [1–6]. Большой интерес представляет исследование влияния роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии [1, 3, 4] при гамма облучении. Установление такой зависимости тем более важно, что в настоящее время еще не выработано определенной теории. В связи с этим фундаментальные исследования в данной области, по-прежнему, остаются актуальными и представляют, как научный, так и практический интерес. Известно, что адсорбция ионов на глинистых минералах контролируется различными механизмами, к которым относятся ионный обмен, электростатическое взаимодействие и процессы комплексообразования [3]. Для глинистых минералов характерна химическая сорбция, которую обычно связывают с предполагаемым наличием Al–OH групп на их поверхности [4].

Некоторые особенности взаимодействия и активация углеводородов сырой нефти на поверхности наноглины – бентонита рассмотрены в работах [1, 2]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе наноглина – углеводороды изучено недостаточно. Целью проведенного исследования является выявление роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза.

Современные высокочувствительные спектроскопические методы позволяют изучать спектрально-групповой состав и структуру нефти из различных источников. В настоящей работе представлены результаты исследований методом ИК-Фурье спектроскопический радиационно-химического превращения углеводородов нефти в присутствии нанобентонита при комнатной температуре в области поглощенной дозы $7 \leq D_\gamma \leq 259$ кГр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сырой нефти по 0,01 – 0,025 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30 при мощности дозы $dD_\gamma/dt=0,12$ Гр/с в вакууме. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре VARIAN 640–FTIR в диапазоне волновых чисел ($4000 - 400\text{см}^{-1}$). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работах [5, 6]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров. В качестве объектов исследования брали наноглину – бентонит из месторождения Алпюйд, Азербайджан. Добываемые бентонитовые глины содержат более 85%

монтмориллонита (ММТ), который является одним из наиболее интересных представителей слоистых силикатов [7]. Особенностью структуры ММТ состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Ca})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ является то, что молекулы воды и органических веществ могут входить в межслоевое пространство, вызывая расширение решетки [8–10]. В работе [1] установлен размер кристаллитов бентонита (d) из Алпоидского месторождения. Он меняется в пределах $55 \leq d \leq 175 \text{ nm}$. Описанный выше бентонит использовался в качестве катализатора. Предварительно глина была высушена при комнатной температуре.

В качестве образцов сырой нефти использовалась сырая нефть из месторождения Гюнашли (платформа № 14), Азербайджан, содержащая около 20% ароматических углеводородов.

Образование газообразных продуктов разложения нефти – молекулярного водорода и углеводородов контролировали хроматографически. Анализ газов проводили на газоанализаторе Газохром-3101, а углеводородов – на хроматографе Цвет-102.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущих исследованиях был изучен радиолиз Гюнашлинской нефти из платформы № 14 в области $0,72 \leq D_\gamma \leq 6,12 \text{ кГр}$ при комнатной температуре в присутствии бентонита и без него [11].

В настоящей работе определены значения выхода водорода с применением катализатора $G_{\text{кат.}}(\text{H}_2)$ и без катализатора $G(\text{H}_2)$ при комнатной температуре в области поглощенной дозы $7 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$ (таблица).

Таблица. Результаты газохроматографического исследования сырой нефти в области поглощенной дозы $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$

Table. Results of a gas chromatographic study of crude oil in the absorbed dose range $57 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$

Образец №	Содержание, г		Доза облучения, кГр	Выход водорода, $N_i \cdot 10^{-16} \text{ молек./см}^3$	
	Сырая нефть	Наноглина		С катализатором	Без катализатора
1	2,0	-	57	-	29,04
2	2,0	-	129,6	-	93,32
3	2,0	-	259,2	-	103,75
4	2,0	0,02	57	37,04	-
5	2,0	0,02	129,6	68,64	-
6	2,0	0,02	259,2	135,12	-

Сравнение $G_{\text{кат.}}(\text{H}_2)$ и $G(\text{H}_2)$ в идентичных условиях свидетельствует о радиационно-каталитическом эффекте присутствия наноглины в процессе трансформации углеводородов нефти. В газовой фазе не обнаружено бензола. При облучении ароматических углеводородов в газовой фазе все первичные активные центры приводят к разложению бензола, а в жидкой фазе выход разложения весьма низкий [12, 13]. На основании результатов сравнительного

исследования широкого класса ароматических, алкилароматических соединений и углеводородов с конденсированными кольцами, авторы работы [14] пришли к выводу о том, что радиационная стабильность этих веществ связана с более высокой скоростью дезактивации возбужденных состояний, не приводящих к диссоциации.

С целью выявления взаимодействия между компонентами наноструктурированного катализатора – бентонитовой глины с углеводородами сырой нефти под воздействием γ -квантов проведены ИК-спектроскопические исследования продуктов радиационно-каталитической реакции.

Ниже приведены ИК-спектры поглощения образцов (рис. 1 – 4), которые значительно отличались друг от друга после облучения от 7 до 259 кГр. ИК-спектры образцов сырой нефти, облученные 57, 129,6 и 259,2 кГу представляют наибольший интерес.

В ИК-спектре (рис. 1) интенсивные полосы при 2923 и 2853 см^{-1} принадлежат антисимметричным $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ колебаниям метильных групп, а полоса поглощения при 1376 см^{-1} относится к деформационным колебаниям группы CH_3 , 1463 см^{-1} колебаниям метиленовых звеньев (CH_2). Поглощение в области 3163 см^{-1} , вероятно, принадлежит аренам. Это означает, что исходный продукт в основном состоит из алифатических и ароматических углеводородов.

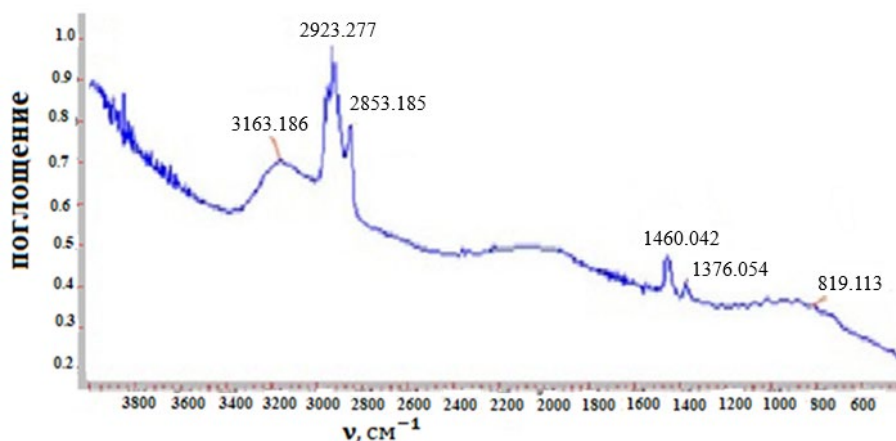


Рис.1. ИК-спектры сырой нефти.

Fig.1. IR spectra of crude oil.

На рисунках (2 – 4) наблюдаются изменения интенсивности и расщепление пиков функциональных групп сырой нефти, возникающее вследствие образования комплексных промежуточных продуктов катализатора с углеводородами. Резкое изменение в функциональных группах наблюдается на рисунке 3, где интенсивность метильных групп резко уменьшается, но интенсивность аренов увеличивается (ароматические углеводороды с сопряженными и конденсированными ядрами, например, дифенил, нафталин, антрацен, а также их производные). Были зарегистрированы полосы поглощения при 2100 – 2250 см^{-1} , 630 см^{-1} , 770 см^{-1} , 1250 см^{-1} , относящиеся к группам SiH_2 , SiH_3 , Si-H , R-Si-H_3 (силан), SiC , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, C-H [4, 5].

На основании приведенных результатов можно заключить, что гидроксилирование в присутствии катализатора идет через образование идентичных промежуточных каталитически активных соединений, получающихся при расщеплении катализатором связи кремний – водород ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) [15–17].

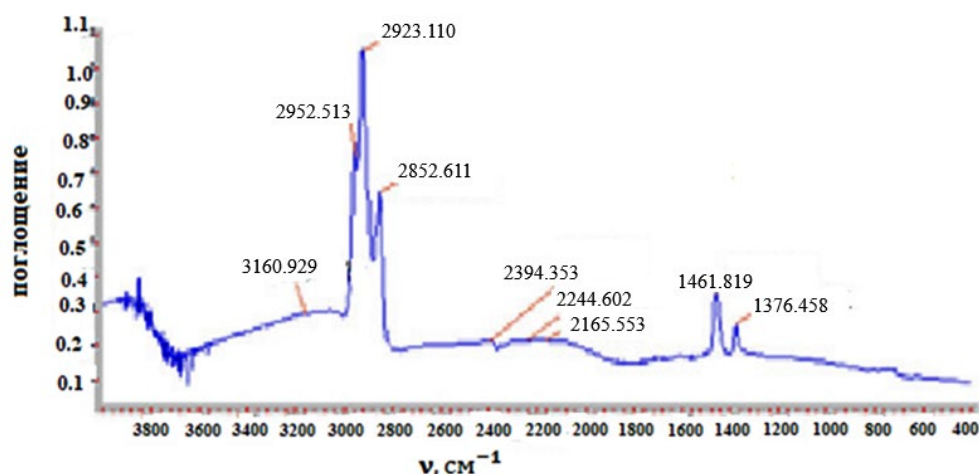


Рис.2. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 57 kGy в присутствии бентонита;

Fig.2. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 57 kGy in the presence of bentonite;

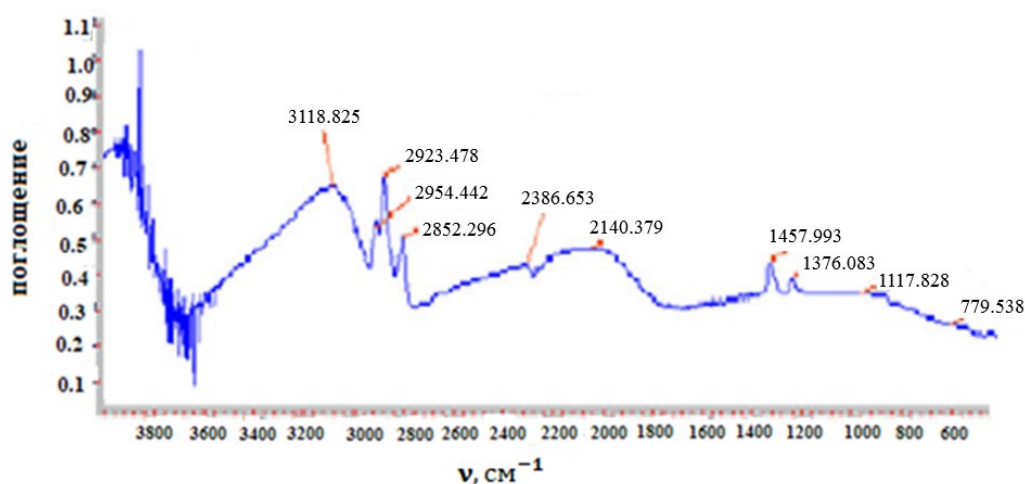


Рис.3. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 129,6 kGy в присутствии бентонита.

Fig.3. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 129.6 kGy in the presence of bentonite.

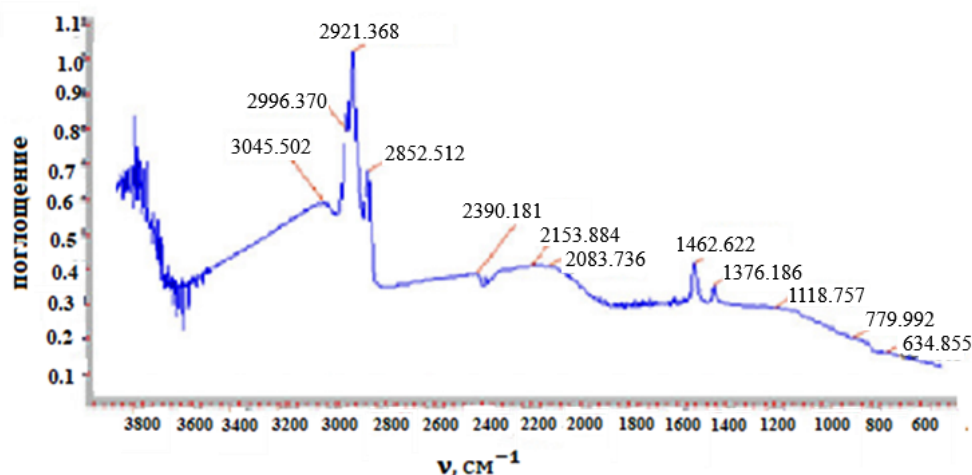
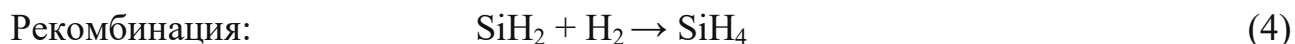
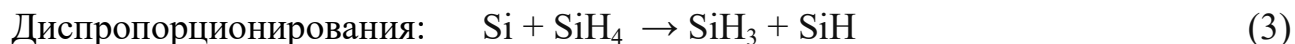


Рис. 4. ИК-спектры сырой нефти после облучения дозой 259.2 kGy в присутствии бентонита.

Fig. 4. IR spectra of crude oil after irradiation with a dose of 259.2 kGy in the presence of bentonite

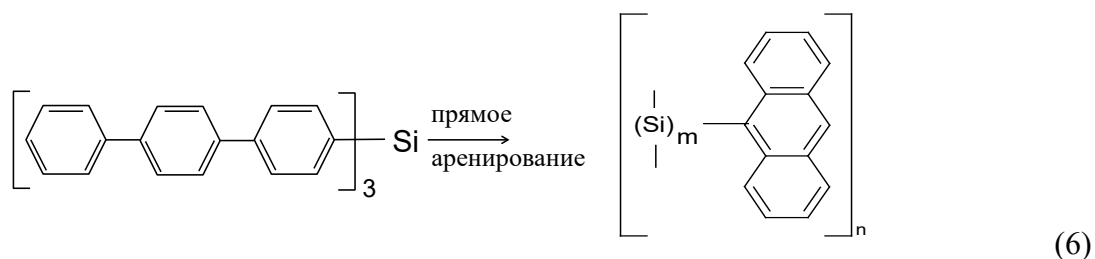
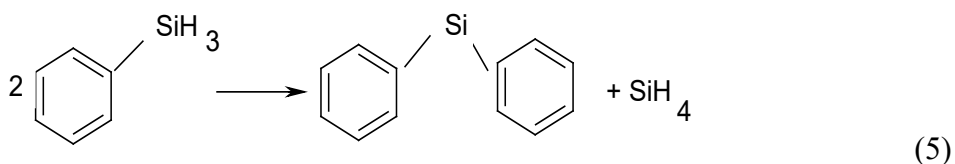
При достаточно высокой дозе (облучение γ -квантами и под воздействием катализатора) некоторые Si–H_x связи разрываются (процессы могут протекать по молекулярному, ионному или радикальному механизмам): $\text{Si-H} \rightarrow \text{Si}^\bullet + \text{H}^\bullet$.

Ниже представлены возможные реакции:

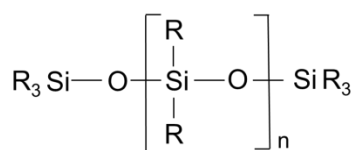


Впоследствии оборванные связи могут взаимодействовать с алкенами, имеющими концевые двойные связи и фенильными C_6H_5^+ ионами.

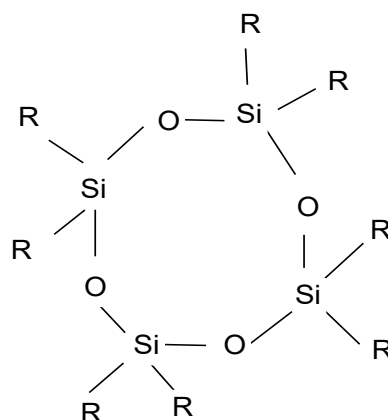
$\text{C}_6\text{H}_5^+\text{Si-H}_3$ способствует как мономер образованию органо-силиконового сополимера [18–23] и антрацена:



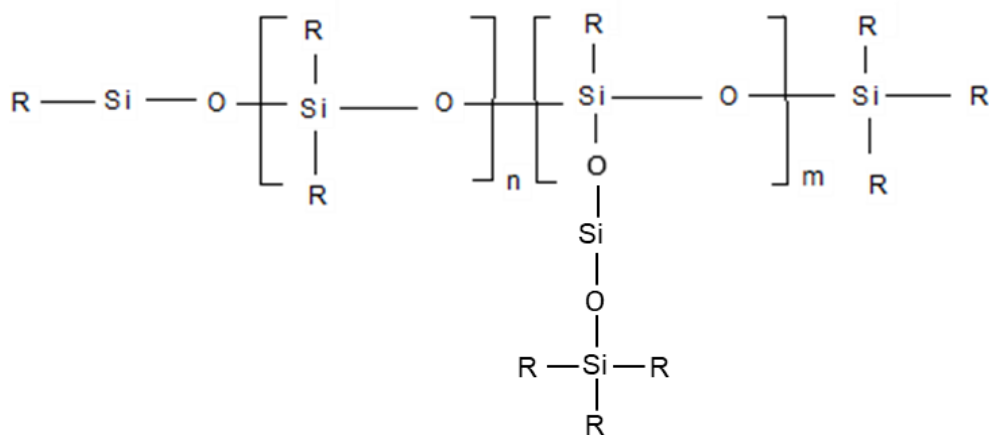
Полисилоксаны:



а) линейного строения



б) циклического строения



с) разветвленного строения

Промежуточные активные частицы разложения могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями и образовывать его гидриды, алкилы, органо-силиконовые сополимеры, фенил, дифенил, антрацениленсиланы и π -комплексы [21, 22]. Линеарно конденсированные ароматические углеводороды с тремя и более циклами (антрацен, тетрацен и т. д.) легко вступают в реакцию диенового синтеза подобно бутадиену и легко конденсируются при низких температурах (бензол > дифенил > тетрацен > антрацен > нафталин).

Изучение соединений такого типа важно, как для более детальной характеристики состава ароматических соединений нефти, так и для понимания процессов нефтеобразования в разных условиях.

На основе интерпретации ИК спектров и реакций формирования аренов, алифатических и нафтенных углеводородов под влиянием гамма-облучения в присутствии наноструктурированных глин схематически представлено на рисунке 5.

Кроме вышеуказанных процессов при воздействии γ -квантов на наноструктурные глины контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторичных электронных излучений, которые ведут процесс радиолиза сырой нефти в наноразмерных объемах, где продукты радиолиза могут быть разделены контактирующими поверхностными состояниями.

ВЫВОДЫ

При радиационно-каталитических процессах радиолиза сырой нефти, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных центров поверхности бентонитовой наноглины для реализации радиационных процессов с участием вторичных электронных излучений от нанокатализаторов, могут достигать высоких выходов полициклических ароматических углеводородов и кремний органических структур.

Эффективность радиационно-химического разложения происходит за счёт ослабления связей O-Me в структуре слоев кристаллической решетки наноструктурированных глинистых минералов и увеличения обменной ёмкости глин под воздействием гамма-лучей.

Предложенный новый метод отличается своей экологичностью.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
2. Исмаилова М.К. (2019). Роль ионизирующих излучений и бентонита в формировании сырой нефти. *Материалы XX Международной научно-практической конференции "Eurasia Science"*. М.: Актуальность. РФ. С. 18–19.
3. Stathi P., Papadas I.T., Tselepidou A. et al. (2010). Heavy metal uptake by a high cation – exchange capacity montmorillonite: the role of permanent charge sites. *Global NEST Journal*, 12(3), 248–255.
4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. (1975). *Адсорбция на глинистых минералах*. Киев.: Наукова Думка.
5. Тарасевич Б.Н. (2012). *ИК спектры основных классов органических соединений*. М.: МГУ.
6. Сергиенко С.Р. (1964). *Высокомолекулярные соединения нефти*. М.: Химия.
7. Bergaya F., Theng B., & Lagaly G. (2013). *Handbook of Clay Science*. Second Edition. Amsterdam.: Elsevier. P. 1246.
8. Арипов Э.А. (1983). Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: ФАН.
9. Assifaoui A., Huault L., Maissiat C. et al. (2014). Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite). *RSC Adv.*, 4, 61096–61103.
10. Shibata M., Matsushima R., Tomita Y. et al. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 519–523.
11. Ismayilova M.K., Qasimov R.J., Bayramov M.A. et al. (2020). The effects of low-dose radiation on structural isomerization on Gunashli oil's hydrocarbons in presence of bentonite. *Journal of radiation researches*, 7(1), 57–63.
12. Holroyd R.A., & Capellos C. (1972). Yields and reactions of lowest excited triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphthalene. *J. Phys. Chem.*, 76, 2485–2491.
13. Holroyd R.A., Thleard L.M., & Petrson F.C. (1970). Excitation transfer in the pulse radiolysis of naphthalene and benzophenone solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 1895–1901.
14. Badjer B., & Brocklehurst B. (1968). Formation of dimer cations of aromatic hydrocarbons. *Nature*, 219–263
15. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашвили Л.М. (1979). Гидридное присоединение органогидросилоксанов к соединениям с кратной связью углерод–углерод. *Успехи химии*, 48(7), 1233–1255.
16. Chalk A.J., Harrod J.F. (1965). The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1), 16–21.
17. Gutierrez T.J. *Reactive and functional polymers*. (1971). Switzerland AG, Springer Nature, P. 375.
18. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. (1995). Полиорганополисилоксановые сополимеры (Обзор). *Высокомолек. соед. А.*, 37(3), 445–469.
19. Bellas V., Iatrou B., Hadjichristidis N. (2000). Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane model linear and miktoarm star co- and terpolymers of dimethylsiloxane with styrene and isoprene. *Macromolecules*, 33(19), 6993–6997.
20. Райгородский И.М. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003.

21. Мукбаниани О.В., Самсония А.Ш., Карчхадзе М.Г. (1999). Блок-сополимеры с силарилен-силокси-дигидрофенантроновыми фрагментами в диметил-силоксановой цепи. *Пластические массы*, 2, 25.
22. Avgeropoulos A., Chan V., Lee V. Y. et al. (1998). Synthesis and Morphological Behavior of Silicon-Containing Triblock Copolymers for Nanostructure Applications. *Chem. Mater.*, 10(8), 2109–2115.
23. В.М. Копылов, А.Ф. Федотов, М.И. Школьник, И.М. Райгородский (1989). Исследование реакции перераспределения органодисилоксанов с различными заместителями у атома кремния. *Журн. общ. Химии*, 59(11), 2515–2520.

References:

1. Ismayilova, M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
2. Ismayilova, M.K. (2019). Role of ionizing radiation and bentonite in formation of crude oil. *Proceedings of XX International Scientific – Practical conference “EurasiaScience”*. M.: Actualnots. RF. P. 18–19 (in Russ).
3. Stathi, P., Papadas, I. T., Tselepidou, A. et al. (2010). Heavy metal uptake by a high cation – exchange capacity montmorillonite: the role of permanent charge sites. *Global NEST Journal*, 12(3), 248–255.
4. Tarasevich, U.I. & Ovcharenko, F.D. (1975). *Adsorption on clay minerals*. Kyiv.: Naukova Dumka (in Russ.).
5. Tarasevich, B.N. (2012). *IR spectra of the main class of organic compounds*. M.: M.S.U. (In Russ.)
6. Sergienko, S.R. (1964). *High –molecular compounds of oil*. M.: Chemistry (in Russ.).
7. Bergaya, F., Theng, B., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science*. Second Edition. Amsterdam.: Elsevier. P.1246.
8. Aripov, E.A. (1983). *Montmorillonite active centers and chemisorption*. Tashkent.: FAN (in Russ.)
9. Assifaoui, A., Huault, L., Maissiat, C. et al. (2014). Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite). *RSC Adv.*, 4, 61096–61103.
10. Shibata, M., Matsushima, R., Tomita, Y. et al. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 519–523.
11. Ismayilova, M.K., Qasimov, R.J., Bayramov, M.A., & Melikova, S.Z. (2020). The effects of low-dose radiation on structural isomerization on Gunashli oil’s hydrocarbons in presence of bentonite. *Journal of radiation researches*, 7(1), 57–63.
12. Holroyd, R.A. & Capellos, C. (1972). Yields and Reactions of lowest excited triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphthalene. *J. phys. chem.*, 76, 2485–2491.
13. Holroyd, R.A., Thleard, L.M., & Petron, F.C. (1970). Excitation transfer in the pulse radiolysis of naphthalene and benzophenone solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 1895–1901.
14. Badjer, B. & Brocklehurst, B. (1968). *Formation of dimer cations of aromatic hydrocarbons*. Nature, 219, 263.
15. Andrianov, K.A., Soucek, I., & Khananashvili, L.M. (1979). Hydride addition of organohydrosiloxanes to compounds with multiple carbon-carbon bonds. *Russian Chemical Reviews*, 48(7), 1233–1255.
16. Chalk, A.J. & Harrod, J.F. (1965). The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1), 16–21.
17. Gutierrez, T.J. (1971) *Reactive and functional polymers*. Switzerland AG, Springer Nature, P.375.
18. Raigorodskiy, I.M., Rabkin, V.S., & Kireyev, V.V. (1995). Polyargano-polysiloxane copolymers. (Review). *Polymer Science A.*, 37(3), 445–469.

19. Bellas, V., Iatrou, B., & Hadjichristidis, N. (2000). Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane model linear and miktoarm star co- and terpolymers of dimethylsiloxane with styrene and isoprene. *Macromolecules*, 33(19), 6993–6997.
20. Raigorodskiy, I.M. (2003). *Siloxane-containing polycondensation block copolymers with silicon-carbon bonding between blocks* (Doct. habil. dissertation), Moscow: Russian Chemical Technical University named after D.I. Mendeleev. (in Russ.).
21. Mukbaniani, O.B., Samsonia, A.Sh., Karchhadze, M.G. (1999). Block copolymers with silarilene-siloxy-dihydrophenanthrene fragments in the dimethyl-siloxane chain. *Plasticheskie Massy*, 2, 25 (in Russ.).
22. Avgeropoulos A., Chan V., Lee V. Y. et al. (1998). Synthesis and Morphological Behavior of Silicon-Containing Triblock Copolymers for Nanostructure Applications. *Chem. Mater.*, 10(8), 2109–2115.
23. Kopylov, V.M., Fedotov, A.F., Shkolnik, M.I. et al. (1988). Study of the hydrolysis of organic and organosilicon bischloroformates in heterophase systems. *Russian Journal of general chemistry*, 59(12), 2515–2520