

С. Г. Кошель (д.х.н., проф.) ^{1а}, Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.) ^{1б},
Н. Ю. Алешина (асп.) ^{1а}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.) ²

СИНТЕЗ БИОЦИДНЫХ ПРИСАДОК ФЕНОЛЬНОГО ТИПА ДЛЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

¹ Ярославский государственный технический университет,

^а кафедра охраны труда и природы, ^б кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра эоинжиниринга, природообустройства и экологических технологий
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

S. G. Koshel, N. V. Lebedeva, N. Y. Aleshina, T. D. Khlebnikova

SYNTHESIS OF PHENOLIC BIOCIDAL ADDITIVES FOR CUTTING FLUIDS

Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² *Ufa State Petroleum Technological University*

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Представлен метод получения гидроксипроизводных бифенила, включающий алкилирование производных фенола циклогексанолами с последующим дегидрированием циклогексилфенола в гидроксидифенил. Показано, что среди полученных соединений 2,5-бифенилдиол и 5-метил-2-бифенилол представляют интерес для использования их в качестве биоцидных добавок для смазочно-охлаждающих средств (СОЖ). Экспериментально установлено, что в присутствии синтезированных добавок увеличивается время до начала биопоражения рабочих растворов СОЖ.

Ключевые слова: биоцидные добавки; 2,5-бифенилдиол; 5-метил-2-бифенилол; микробиологическая устойчивость; смазочно-охлаждающая жидкость

A method for producing hydroxy derivatives of biphenyl is presented, involving the alkylation of phenol derivatives with cyclohexanol followed by dehydrogenation of cyclohexylphenol to hydroxydiphenyl. Among the resulting compounds, 2,5-biphenyldiol and 5-methyl-2-biphenylol are shown to be of interest for use as biocidal additives for cutting fluids. Experiments have shown that the presence of the synthesized additives increases the time to the onset of biodegradation of cutting fluid solutions.

Key words: biocidal additives; 2,5-biphenyldiol; cutting fluid; 5-methyl-2-biphenylol; microbiological stability

Современное машиностроение характеризуется непрерывным повышением требований к точности, качеству и эксплуатационной стойкости деталей машин. Неотъемлемой частью технологического процесса обработки металлов является применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с целью охлаждения металлических поверхностей инструмента и обрабатываемых деталей, уменьшения трения в зоне их контакта, а также обеспечения антикоррозионной защиты деталей, станка и инструментов ¹.

Одной из наиболее важных проблем в разработке СОЖ является их микробиологическая вос-

приимчивость, которая создает значительные практические трудности из-за разложения основных компонентов (эмульгаторы, ингибиторы коррозии).

Для снижения микробиологической восприимчивости СОЖ используют различные биоцидные добавки. Основные классы органических соединений, используемых в качестве биоцидов к СОЖ, приведены в табл. 1.

Нами разработан метод получения гидроксипроизводных бифенила ², среди которых 2,5-бифенилдиол и 5-метил-2-бифенилол представляют интерес для использования их в качестве биоцидных добавок.

Дата поступления 01.10.25

Таблица 1

**Классы органических соединений,
используемых в качестве биоцидов к СОЖ**

Класс соединения	Примеры
Альдегиды	формальдегид О-формали N-формали
Производные фенола	<i>орто</i> -фенилфенол <i>пара</i> -фенилфенол
Парабены	сложные эфиры <i>пара</i> - гидроксibenзойной кислоты
Производные сероуглерода	диметилдитиокарбонат
Изотиазолы	1,2-тиазол (CH ₃) ₃ S(N)

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором со стальной колонкой длиной 2.5 м, заполненной СКТФТ-50Х (10%), нанесенном на хроматон N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот, расход 30 см³/мин.

ИК-спектры соединений записывали на спектрофотометре «Specord 75 JR» в жидкой пленке.

Спектры ЯМР ¹³C 10%-ных растворов веществ в ДМСО- d₆ сняты на спектрометре Tesla BS-567A (25.142 МГц в режиме Фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от ядер ¹H (ширина полосы 900 Гц); ширина импульса 8 мкс, время прослушивания отклика 1.069 с, время задержки между импульсами 100 с, число проходов 160-2200; стабилизацию проводили на ядрах D ДМСО-d₆ (99% обогащения дейтерием); внутренний стандарт ТМС.

Алкилирование *n*-крезола (гидрохинона) циклогексанолом. К смеси 216.26 г (2.2 моль) *n*-крезола (гидрохинона) и 217.12 г (2.2 моль) фосфорной кислоты при 130 °С в течение 1 ч прибавляли 147.17 (1.47 моль) г циклогексанола. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 3 ч, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Получили 2-циклогексил-4-метилфенол (2-циклогексил-1,4-бензолдиол) с выходом 85%.

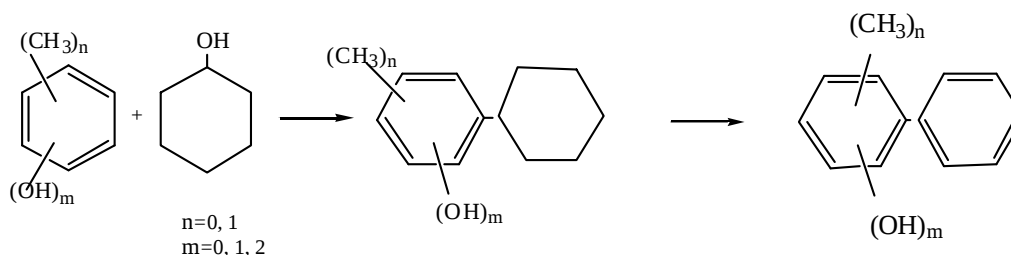


Схема 1

Дегидрирование 2-циклогексил-4-метилфенола (2-циклогексил-1,4-бензолдиола). 95.14 г (0.5 моль) 2-циклогексил-4-метилфенола (2-циклогексил-1,4-бензолдиола) нагревали до 300 °С в присутствии 43 г палладиевого катализатора. Выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 5–6 ч, по окончании процесса ее отфильтровывали от катализатора и охлаждали. Получили 5-метил-бифенил-2-ол (2,5-бифенилдиол) с выходом 95%.

Результаты и их обсуждение

Предложенный нами метод получения гидроксипроизводных бифенила включает алкилирование производных фенола циклогексанолом с последующим дегидрированием циклогексилфенола в гидроксидифенил (схема 1).

Алкилирование производных фенола (гидрохинона и *n*-крезола) проводили в интервале температур 110–130 °С в присутствии кислотных катализаторов в течение 3–5 ч. Установлено, что в этих условиях конверсия исходных фенолов составляет 94–96 %, а выход циклогексилфенолов – 85–92 %³.

Такие реакции характеризуются возможностью использования доступного сырья, практически полной конверсией исходных веществ, высоким выходом целевых продуктов и достаточно мягкими условиями их проведения.

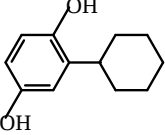
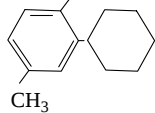
Физико-химические характеристики полученных циклогексильных производных гидрохинона и *n*-крезола приведены в табл. 2.

Синтез бифениолов осуществляли дегидрированием циклогексилфенолов в жидкой фазе при температуре 250–300 °С в присутствии Pt- или Pd-содержащих катализаторов в течение 3 ч. При этом конверсия циклогексилфенолов достигала 90–98 %, а селективность образования бифениолов составила 65–70 %². Физико-химические характеристики синтезированных 2,5-бифенилдиола **1** и 5-метил-2-бифенилола **2** приведены в табл. 3.

Синтезированные бифенилолы **1** и **2** были использованы в качестве бактерицидных добавок к СОЖ. Микробиологическая стойкость СОЖ определялась в присутствии индикатора 2,3,5-трифенилтриазолия по методике⁴.

Таблица 2

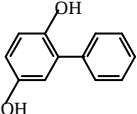
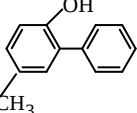
Физико-химические характеристики синтезированных циклогексилфенолов

Исходный фенол	Полученный циклогексилфенол	Температура плавления, °С	Характеристические полосы в ИК-спектре, см ⁻¹	Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹ H, м.д.
Гидрохинон	2-Циклогексил-1,4-бензолдиол 	84–86	860 и 800 (1,2,5-) 3300 - 3470 (ОН)	8.30-8.56 (s, ОН) 6.45 (d, 2H) 6.37 (d, 3H) 6.39 (s, 4H)
<i>p</i> -Крезол	4-Метил-2-циклогексилфенол 	45–47	805 - 870 (1,2,4-) 3470 (ОН)	2.13 (s, CH ₃); 8.87 (s, ОН) 6.47 (d 3H); 6.73 (d, 4H) 6.75 (s, 5H)

Наличие бензольного кольца в ИК-спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см⁻¹, циклогексильного кольца – 2917, 2846, 1446 см⁻¹

Таблица 3

Физико-химические характеристики синтезированных бифениолов

Исходный фенол	Полученный бифенилол	Температура плавления, °С	Характеристические полосы в ИК-спектре, см ⁻¹ (Тип замещения в бензольном кольце)	Химические сдвиги в спектре ЯМР ¹ H, м. д.
2-ЦГ-1,4-бензолдиол	2,5-бифенил-диол  1	91–93	745 (1-) 860 и 800 (1,2,5-)	7.64 (m, 2H, 3H) 7.47 (m, 4H, 5H) 7.37 (m, 6H); 6.67 (d, 7H) 6.77 (d, 8H); 6.96 (s, 9H)
4-метил-2-ЦГФ	5-метил-2-бифенилол  2	57–60	740–700 (1-) 870–805 (1,2,4-) 3470 (ОН)	2.13 (s, CH ₃); 8.87 (s, ОН) 6.47 (d 3H); 6.73 (d, 4H) 6.75 (s, 5H)

Наличие бензольного кольца в ИК-спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см⁻¹, гидроксильной группы – 3200 см⁻¹

Результаты, полученные при введении синтезированных добавок в рабочие растворы СОЖ, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Биологическое поражение СОЖ

Добавка в СОЖ	Степень биопоражения, баллы					
	интервал, сут					
	30	60	90	120	150	180
СОЖ без добавок	1	2	2	3	4	4
СОЖ + фенол	0	0	0	1	1	2
СОЖ + 1	0	0	0	0	0	0
СОЖ + 2	0	0	0	0	0	0

В присутствии синтезированных добавок увеличивается время до начала биопоражения. Так, в СОЖ без добавок этот процесс начинается на 30 суток и составляет 10³ клеток/мл (1 балл), к 60 суткам биопоражение соответствует 2 баллам (10³–10⁵ клеток/мл). В рабочих составах СОЖ с биоцидами на основе синтезированных бифениолов (2,5 бифенил-диол; 5-метил-2-бифенилол) биопоражение не отмечалось в течение 180 суток.

Литература

1. Булыжев Е.М., Меньшов Е.Н. Технологии и техника ресурсосберегающего экологизированного применения смазочно-охлаждающих жидкостей при абразивной обработке. – Ульяновск: УлГТУ, 2023. – 244 с.
2. Кузнецова Е.А., Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Юнькова Т.А., Кошель Г.Н. Синтез гидроксифенилов // ЖОрХ. – 2004. – Т.40, №9. – С.1337-1339.
3. Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кузнецова Е.А., Кошель Г.Н. Синтез циклогексилфенолов // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, №10. – С.1487-1489.
4. Методики контроля и корректировок рабочих эмульсий (растворов) смазочно-охлаждающих технологических средств. – Пермь. 2000. – С.16-18.

References

1. Bulyzhev E.M., Menshov E.N. *Tekhnologii i tekhnika resursosberegayushchego ekologizirovannogo primeneniya smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey pri abrazivnoy obrabotke* [Technologies and techniques for resource-saving, environmentally friendly use of cutting fluids in abrasive processing]. Ulyanovsk, UlSTU Publ., 2023, 244 p.
2. Kuznetsova E.A., Postnova M.V., Koshel' S.G., Lebedeva N.V., Yun'kova T.A., Koshel' G.N. [Synthesis of hydroxybiphenyls]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004. vol.40, no.9, pp.1288-1290.
3. Postnova M.V., Koshel' S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel' G.N. [Synthesis of Cyclohexylphenols]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, vol.39, no.10, pp.1415-1417.
4. *Metodiki kontrolya i korrektyrovok rabochikh emul'siy (rastvorov) smazochno-okhlazhdajushhih tehnologicheskikh sredstv* [Methods of control and correction of working emulsions (solutions) of lubricating and cooling technological means]. Perm', 2000, pp.16-18.