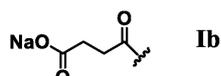
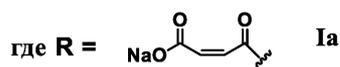
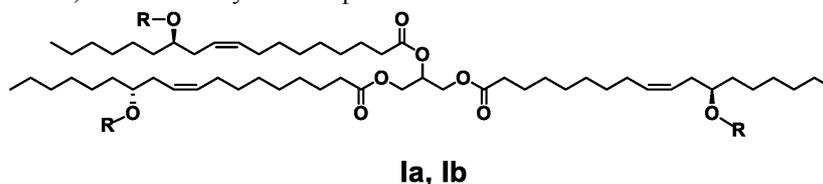


Изобретение относится к химии природных соединений, а именно - к новым соединениям на основе касторового масла Ia, Ib, обладающим способностью промотировать образование газовых гидратов. Соединения могут найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, транспортировки и хранения природного газа, включая попутный нефтяной газ:



Природный газ, являясь самым экологически чистым ископаемым топливом, играет огромную роль в удовлетворении глобального спроса на энергию, обеспечивая 24% ее мирового потребления [H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, Applied Energy, 216, 262-285, 2018.]. Использование природного газа для выработки электроэнергии приводит к снижению выбросов CO₂ примерно на 50 и 33% по сравнению с использованием угля и нефти соответственно [Leveraging natural gas to reduce greenhouse gas emissions, Center for climate and energy solutions, June, 2013]. Учитывая тот факт, что по прогнозам потребность в природном газе до 2040 года будет расти со скоростью 2% в год, встает актуальный вопрос эффективного способа его хранения и транспортировки. На сегодняшний день известны несколько подходов в решении данной задачи. Наиболее распространенным подходом является транспорт через газопровод, который не всегда практичен, учитывая расстояние до места назначения и его доступность. В качестве другого известного подхода к транспортировке и хранению газа можно обозначить технологию сжатого природного газа. Недостатками этого подхода являются проблемы безопасности и низкая емкость хранилищ. Адсорбированный природный газ - это еще один возможный подход к транспортировке и хранению газа путем адсорбции на сорбентах, таких как углеродные нанотрубки, графен, металлоорганические каркасы и т.д. Однако такие факторы, как механическая стабильность, теплопроводность, наличие примесей и, самое главное, высокая стоимость материала сорбента будут препятствовать развертыванию данной технологии в промышленном масштабе. Транспортировка природного газа в сжиженном виде (СПГ) считается приемлемым подходом для крупномасштабных и дальних перевозок, однако данная технология требует очень низких температур (-162°C) и сталкивается с проблемой постоянного выкипания газа, что накладывает ограничения на время хранения. Газовые гидраты представляют собой класс соединений включения, в которых пористый кристаллический каркас образован молекулами воды, а молекулы газов заполняют поры этого каркаса. Хранение и транспортировка природного газа в форме его клатратных гидратов (далее - гидратов) на сегодняшний день является многообещающей альтернативой рассмотренных выше технологий [RU 2443851 C1] из-за некоторых характерных преимуществ, рассмотренных ниже.

- 1) Процесс образования гидрата газа является экологически приемлемым, поскольку в нем участвуют только вода, газ и очень малая доля промотора (в случае использования промотора).
- 2) Гостевой газ легко извлекается из гидрата путем снижения давления или минимального нагрева.
- 3) Умеренные значения температуры и давления, необходимые для формирования и хранения гидрата (при наличии промотора в низкой концентрации).
- 4) Относительно высокое содержание энергии на единицу объема.
- 5) Данный способ хранения газа является безопасным, поскольку газогидраты не относятся к взрывоопасным веществам [H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, Applied Energy, 216, 262-285, 2018.].

Возможность хранения и транспортировки газа в виде гидратов требует решения таких вопросов, как эффективное снижение адгезии гидратов к внутренним поверхностям технологических аппаратов, уменьшение окклюзии воды образующейся гидратной массой, управление кинетикой образования и разложения гидратов и пр. [Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомина, Т.В. Родионова, Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований, Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), XLVII, № 3, 5-18, 2003.]. Одним из подходов к решению данных вопросов может быть использование веществ, целенаправленно влияющих на физико-химические свойства гидратов. Например, для развития гидратных технологий транспортировки и хранения газа необходимо создание эффективных способов промотирования гидратообразования.

Промоторы бывают двух типов - термодинамические и кинетические. Термодинамические промоторы представляют собой соединения, которые изменяют/сдвигают условия равновесия образования гидрата газа. К известным промоторам этого типа относятся тетрагидрофуран, циклопентан, йодистый метил, метил-трет-бутиловый эфир, 1,4-диоксан, 1,3-диоксолан и др. [Y. Sowjanya, P.S.R. Prasad, Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C_4H_8O and CO_2/CH_4 : A comparison with pure systems, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 18, 58-63, 2014. B. Tohidi, A. Danesh, A.C. Todd, R.W. Burgass, K.K. Ostergaard, Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates, *Fluid Phase Equilibria*, 138, 241-50, 1997.]. Использование данных промоторов позволяет получать газогидраты при более низком давлении и высокой температуре. Однако конверсия газа при их использовании снижается. Кинетические промоторы представляют собой добавки, которые помогают повысить скорость образования гидратов без влияния на температуру и давление. Таким образом, условия образования гидратов (температура и давление) и структура гидратов не будут затронуты включением кинетических промоторов. К известным промоторам этого типа относятся некоторые ПАВ (анионные, катионные и неионогенные, например додецилсульфат натрия (далее по тексту SDS) [US 6389820 B1; RU 2293907 C2; Y. Zhong, R.E. Rogers, Surfactant effects on gas hydrate formation, *Chemical Engineering Science*, 55, 4175-87, 2000.], цетилтриметиламмонийбромид [J. Du, H. Li, L. Wang, Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system, *Advanced Powder Technology*, 25(4), 1227-1233, 2014.] и др.), аминокислоты (лейцин [H.P. Veluswamy, Q.W. Hong, P. Linga, Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid, *Crystal Growth and Design*, 16(10), 5932-5945, 2016.] и гистидин [G. Bhattacharjee, N. Choudhary, A. Kumar, S. Chakrabarty, R. Kumar, Effect of the amino acid l-histidine on methane hydrate growth kinetics, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 1453-1462, 2016.]), некоторые полимеры (различные целлюлозы [M. Mohammad-Taheri, A.Z. Moghaddam, K. Nazari, N.G. Zanjani, Methane hydrate stability in the presence of water-soluble hydroxyalkyl cellulose, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(2), 119-125, 2012.], крахмалы [H. Fakharian, H. Ganji, A. Naderi Far, M. Kameli, Potato starch as methane hydrate promoter, *Fuel*, Volume 94, 2012, Pages 356-360.], поливиниловый спирт [U. Karaaslan, M. Parlaktuna, Promotion effect of polymers and surfactants on hydrate formation rate, *Energy Fuels*, 16, 1413 6, 2002.].

Использование данных промоторов как в индивидуальном виде, так и в виде композиций приводит в большей или меньшей степени к ускорению образования газогидратов. Однако следует отметить, что данные промоторы обладают рядом отрицательных свойств. Так, для ПАВ характерно сильное вспенивание при извлечении газа из гидрата, что сильно усложняет данный процесс. Аминокислоты и природные полимеры обладают низкой стабильностью за счет того, что являются питательным субстратом для микроорганизмов - бактерий и грибов. Помимо этого, многие из них дороги в производстве и не всегда обладают достаточной эффективностью.

Также известны гетерогенные промоторы гидратообразования, такие как нано-частицы серебра [Samad Arjan, Mehrdad Manteghian, Abolfazl Mohammadi, Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 91, Issue 6, 2013, Pages 1050-1054], оксиды различных металлов [Himangshu Kakati, Ajay Mandal, Sukumar Laik, Promoting effect of Al_2O_3/ZnO -based nanofluids stabilized by SDS surfactant on $CH_4+C_2H_6+C_3H_8$ hydrate formation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 35, 2016, Pages 357-368], а также различные комбинированные промоторы, например, нано-оксид железа покрытый ПАВ (SDS) [Guo-Qiang Liu, Fei Wang, Sheng-Jun Luo, Dong-Yan Xu, Rong-Bo Guo, Enhanced methane hydrate formation with SDS-coated Fe_3O_4 nanoparticles as promoters, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 230, 2017, Pages 315-321], графен [Yan, S.; Dai, W.; Wang, S.; Rao, Y.; Zhou, S. Graphene Oxide: An Effective Promoter for CO_2 Hydrate Formation, *Energies*, 2018, 11, 1756], однако их использование требует предварительной специальной обработки и стабилизации дисперсности (очень высокие скорости перемешивания). Также стоит отметить абразивные свойства данных материалов, которые снижают эксплуатационные характеристики оборудования.

Однако в целом описанные выше соединения можно рассматривать в качестве аналогов заявленного технического решения только по назначению, по причине отличия по химической структуре и составу.

Прототипом заявленного решения можно считать промотор на основе моносulfосукцината касторового масла по патенту RU 2755790 C1 и статье [A. Farhadian, A.S. Stoporev, M.A. Varfolomeev, Yu F. Zaripova, V.V. Yarkovoi, M.E. Semenov, A.G. Kiiamov, RS. Pavelyev, A.M. Aimaltdinov, T. Mohammad, D.K. Nurgaliev, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10, 30, 9921-9932], который отличается от заявленного решения по структуре и более слабой способностью промотировать гидратообразование. Максимальная конверсия воды в гидрат в присутствии 0,1 мас.% прототипа составила всего 76%.

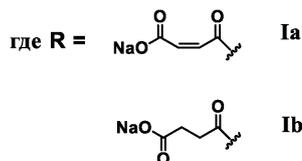
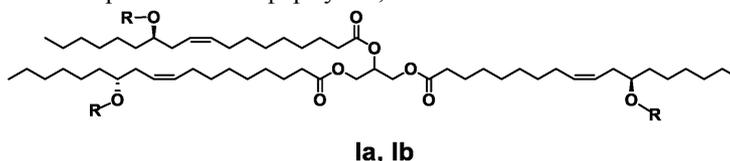
Таким образом, заявителем проведен анализ российских и зарубежных патентных баз данных, научной литературы, Интернет-ресурсов, и при этом не выявлены аналоги к заявленному техническому решению как по химической структуре, так и по составу.

Вместе с тем, заявителем выявлены соединения, которые являются аналогами заявленного технического решения по назначению, но которые, однако, обладают указанными выше недостатками,

а именно - недостаточно высокой эффективностью и безопасностью для человека и окружающей среды или же высокой стоимостью производства при использовании по назначению на фоне слишком низкой стабильности и высокому пенообразованию.

Техническим результатом заявленного технического решения является создание новых реагентов, а именно производных касторового масла Ia и Ib, способных промотировать гидратообразование, что в конечном варианте обеспечивает расширение линейки реагентов указанного назначения и минимизирует нагрузку на окружающую среду и здоровье человека.

Сущностью заявленного технического решения является промоторы образования гидратов метана на основе производных касторового масла формул Ia, Ib:



Заявленное техническое решение иллюстрируется фиг. 1-3.

На фиг. 1 представлена блок-схема установки для тестирования гидратообразования, где:

- 1 - газовый баллон;
- 2 - газовая панель РМНР 50-1000-V2;
- 3 - датчик давления;
- 4, 11 - ячейки высокого давления;
- 5 - мешалник;
- 6 - датчик температуры;
- 7 - регулирование тепла;
- 8, 9 - сапфировые окна;
- 10 - веб-камера;
- 12 -термостат;
- 13 - блок управления;
- 14 - компьютер;
- 15 - раствор промотора или дистиллированной воды;
- 16 - верхнеприводная мешалка.

На фиг. 2 представлена табл. 1, где приведены характеристики образования газогидрата в присутствии соединений Ia, Ib, в присутствии SDS и для чистой воды.

На фиг. 3 представлена табл. 2, где приведены данные пенообразования для соединений Ia, Ib и SDS.

Далее заявителем приведено описание заявленного технического решения.

Заявленный технический результат достигается синтезом соединения формулы (I), обладающего способностью промотировать образование газовых гидратов.

Заявленное соединение получено согласно нижеприведенным схемам 1 и 2, где заявленное соединение обозначено номером I.

Характеристики соединения представлены в примерах конкретного выполнения заявленного технического решения.

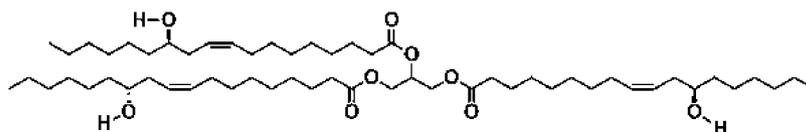
Исходными продуктами, примененными в примере 1, являются аптечное касторовое масло, малеиновый ангидрид, янтарный ангидрид, бисульфит натрия и хлорсульфоновая кислота (четыре последних реактива были приобретены у Acros Organics).

Структура соединения подтверждена методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400. Химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного хлороформа (^1H и ^{13}C).

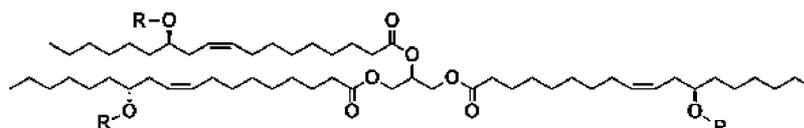
Молекулярную массу соединений определяли с использованием масс-спектрометра TripleTOF 5600 (AB Sciex, Германия) методом турбоионной ионизации (TIS). Запись спектров производилась при энергии столкновения 10 эВ. Образцы с концентрацией аналита 5 мкмоль/л получали растворением тестируемых соединений в смеси метанола (HPLC-UV Grade, LabScan) и воды (LC-MS Grade, Panreac) в соотношении 1:1. Пенообразование изучали с помощью лабораторного блендера LB20ES.

Схема 1



Триглицерид рицинолевой кислоты -
основной компонент касторового масла

1. Маленовый ангидрид, 70 °С, 12 ч
2. Гидрокарбонат натрия, 25 °С, 1 ч



Ia

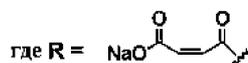
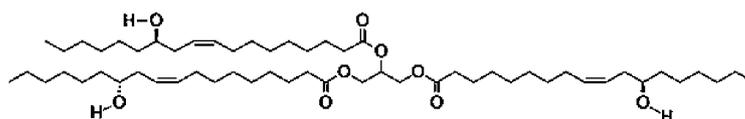
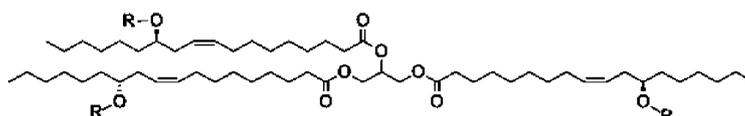


Схема 2

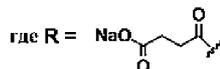


Триглицерид рицинолевой кислоты -
основной компонент касторового масла

1. Янтарный ангидрид, 70 °С, 12 ч
2. Гидрокарбонат натрия, 25 °С, 1 ч



Ib



Примеры конкретного выполнения заявленного технического решения.

Пример 1. Получение производных касторового масла формулы Ia.

На 1 стадии касторовое масло (0,027 моль) и маленовый ангидрид (0,081 моль) выдерживают, например, в круглодонной колбе при 70°C в течение 12 ч при постоянном перемешивании (Схема 1). На 2 стадии полученное соединение нейтрализуют с помощью гидрокарбоната натрия (0,081 моль) в водном растворе изопропанола объемом 150 мл ($V_{\text{изопропанол}}:V_{\text{вода}}=1:2$) при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель выпаривают при пониженном давлении, например, в роторном испарителе. Остаточный материал промывают этилацетатом (3×50 мл), затем сушат в вакууме с получением желтого твердого вещества Ia.

Выход 93%; желтое твердое вещество.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.78-0.91 (м, 6H), 1.16-1.36 (м, 48H), 1.49 (уш. М, 10H), 1.98 (уш. М, 4H), 2.24 (уш. М, 8H), 3.09 (к, 9H), 3.57 уш. М, 1H), 4.10 (п, 1H), 4.25 (дд, 1H), 4.24 (д, 1H), 4.27 (д, 1H), 5.28 (уш. М, 6H), 5.76 (уш. М, 1H), 6.23 (с, 1H), 6.44 (уш. М, 1H).

Спектр ^{13}C ЯМР (101.56 МГц, CDCl_3) δ 7.66, 8.59, 14.11, 14.12, 22.60, 22.64, 22.66, 22.72, 24.86, 24.88, 24.90, 24.92, 25.15, 25.29, 25.68, 25.76, 26.95, 27.22, 27.24, 27.33, 27.41, 27.43, 28.55, 28.66, 28.98, 29.05, 29.09, 29.12, 29.13, 29.15, 29.17, 29.20, 29.25, 29.27, 29.35, 29.40, 29.50, 29.56, 29.59, 29.61, 29.64, 29.65, 29.69, 29.73, 29.81, 30.94, 31.56, 31.75, 31.77, 31.89, 31.94, 33.29, 33.44, 34.06, 34.15, 34.23, 34.87,

35.42, 36.91, 45.56, 52.77, 53.50, 62.15, 65.15, 68.97, 71.53, 72.22, 74.11, 76.84, 77.16, 77.48, 120.01, 120.19, 120.29, 120.43, 124.47, 124.49, 125.42, 125.45, 127.96, 128.12, 129.76, 130.06, 130.27, 132.42, 132.44, 132.52, 132.66, 133.08, 133.13, 133.16, 135.73, 140.23, 140.42, 140.50, 140.72, 165.62, 169.43, 171.72, 171.83, 172.91, 173.31.

HRMS-ESI: m/z [M-H] - вычислено для $C_{69}H_{109}O_{18}^-$: 1225.7619; найдено: 1225.7614.

Пример 2. Получение производных касторового масла формулы Ib.

На 1 стадии касторовое масло (0.012 моль) и янтарный ангидрид (0.036 моль) выдерживают, например, в круглодонной колбе при 70°C в течение 12 ч при постоянном перемешивании (Схема 1). На 2 стадии полученное соединение нейтрализуют с помощью гидрокарбоната натрия (0,036 моль) в водном растворе изопропанола объемом 100 мл ($V_{2\text{-пропанол}}:V_{\text{вода}}=1:2$) при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель выпаривают при пониженном давлении, например, в ротормном испарителе. Остаточный материал промывают этилацетатом (3×30 мл), затем сушат в вакууме с получением бледно-желтого твердого вещества Ib.

Выход 89%; бледно-желтое твердое вещество.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.80-0.92 (м, 1H), 1.15-1.37 (м, 8H), 1.37-1.67 (м, 2H), 2.02 (уш. М, 1H), 2.28 (уш. М, 1H), 2.56 (уш. М, 1H), 3.04 (к, 1H), 4.12 (уш. М, H), 4.28 (уш. М, H), 4.85 (уш. М, H), 5.36 (уш. М, 1H).

Спектр ^{13}C ЯМР (101.56 МГц, CDCl_3) δ 7.76, 8.29, 8.63, 14.19, 14.33, 22.71, 22.74, 22.80, 24.93, 24.96, 25.00, 25.43, 25.75, 25.84, 27.32, 27.44, 27.50, 29.14, 29.18, 29.22, 29.24, 29.30, 29.48, 29.66, 29.71, 29.82, 29.89, 30.32, 30.50, 30.81, 31.65, 31.85, 31.97, 32.04, 32.43, 33.69, 34.15, 34.32, 35.49, 36.97, 45.15, 52.81, 58.20, 60.40, 62.24, 62.30, 69.03, 71.63, 74.07, 76.84, 77.16, 77.48, 124.51, 125.41, 128.19, 129.84, 130.14, 130.35, 132.52, 132.55, 133.36, 172.88, 172.94, 173.00, 173.40, 176.90, 176.93, 178.25.

HRMS-ESI: m/z [M-H] - вычислено для $C_{69}H_{115}O_{18}^-$: 1231.8089; найдено: 1231.8081.

Пример 3. Исследование способности производных касторового масла формулы Ia и Ib промотировать образование газовых гидратов.

Исследование образования гидратов метана в присутствии промоторов проводили с использованием автоклава высокого давления. Схема установки для проведения экспериментов по оценке промоторов гидратообразования представлена на фиг. 1. Основным элементом установки является автоклавная ячейка высокого давления (4) (TOP INDUSTRIE, Франция) с двумя сапфировыми окнами (8 для освещения) и (9 для веб-камеры 10), оборудованная мешалкой 16, 5. Измерение процесса гидратообразования проводится с помощью калиброванных датчиков давления 3 и термодары 6. Погрешности измерения температуры и давления составляют 0,1°C и 0,005 МПа соответственно. Растворы промоторов концентрации 0,05 мас.% готовили из деионизированной воды. В ячейку автоклава 4 общим объемом 50 мл 4 добавляли 30 мл раствора 15 и остаточный воздух из ячейки трижды продували метаном 0,5 МПа (1). Чтобы увеличить соотношение газа к раствору, подключали второй пустой автоклав объемом 280 мл (11), который также термостатировался при той же температуре эксперимента (7). После этого в автоклавах с помощью газовой панели РМНР 50-1000-V2 (2) создавали давление до 9 МПа при 20°C, а затем охлаждали их до 2°C (12). После стабилизации давления и температуры в автоклавах начинали перемешивание со скоростью 400 об/мин (16). Затем с помощью блока управления (13) запускали запись данных и видеозапись (10) процесса, которые регистрировали на локальном компьютере (14).

Как видно из табл. 1 на фиг. 2, в присутствии соединений формулы Ia и Ib (концентрация 0,05 мас.%) кинетическая константа $1/2$ времени прохождения реакции (безразмерная характеристика, чем она больше, тем лучше) находится в интервале от 0,0586 для Ib до 0,6278 для Ia, в то время как для SDS она составляет 0,0493, а для чистой воды 0,0034. Как видно из табл. 1, по показателю "время достижения максимальной конверсии" соединения Ia и Ib превосходят известный промотор гидратообразования SDS в 2,58-3,84 раза соответственно (чем меньше время, тем лучше). Особо стоит отметить конверсию превращения воды в гидрат - наибольшая у промоторов Ia и Ib, которая составляет (89,8±1,9)% для соединения Ib, (93,9±1,5)% для соединения Ia, (87,8±6,0)% для SDS и (39,6±2,3)% для чистой воды. По всем рассмотренным показателям соединения формулы Ia и Ib превосходят один из самых известных промоторов - SDS.

Пример 4. Исследование пенообразования производных касторового масла Ia и Ib.

Пенообразование производных касторового масла Ia, Ib и SDS изучали с помощью лабораторного блендера LB20ES. Тестировались такие показатели как кратность пены и время ее полураспада. Как видно из табл. 2 на фиг. 3 соединения формулы Ia, Ib образуют пену значительно хуже SDS (кратность пены 0,3 против 3,7 соответственно), причем стабильность пены для заявленных соединений определить не удалось ввиду крайне низких ее значений (стабильность пены у SDS равен 229±6 с. Таким образом, можно сделать вывод, что соединения формулы Ia, Ib образует пену значительно хуже SDS, а значит обладают более лучшими эксплуатационными характеристиками в качестве промоторов гидратообразования.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнут заявленный технический результат, а именно - созданы новые нефтепромысловые реагенты - производные касторового масла Ia, Ib, и обладающие способностью промотировать образование газовых гидратов без образо-

вания пены при их разложении, с целью расширения линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения и минимизации нагрузки на окружающую среду и здоровье человека.

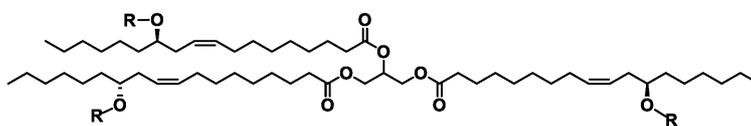
Заявленное техническое решение соответствует критерию "новизна", предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие заявленной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение заявленных результатов.

Заявленное техническое решение соответствует критерию "изобретательский уровень", предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как заявленное техническое решение обеспечивает возможность одновременной реализации двух задач (промотирование образования газовых гидратов без образования пены при их разложении и решения вопросов воздействия на окружающую среду и здоровье человека) с более высокими потребительскими свойствами.

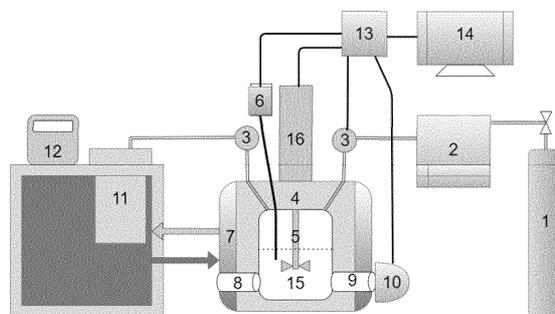
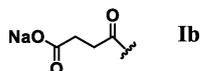
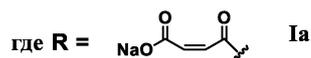
Заявленное техническое решение соответствует критерию "промышленная применимость", так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных отечественных материалов и технологий.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Промоторы образования гидратов метана на основе производных касторового масла формулы I:



Ia, Ib



Фиг. 1

Таблица 1
Промотирование гидратообразования соединениями Ia, Ib и SDS

Образец	Конверсия воды в гидрат (%)	Время достижения максимальной конверсии (мин.)	Кинетическая константа 1/2 времени прохождения реакции ($K_{\frac{1}{2}}$)
Вода без промотора	39,6 ± 2,3	52,1 ± 6,3	0,0034
Ia	93,9 ± 1,5	12,0 ± 1,4	0,6278
Ib	89,8 ± 1,9	17,9 ± 2,2	0,0586
SDS	87,8 ± 6,0	46,1 ± 5,4	0,0493

Фиг. 2

Таблица 2

Пенообразование для соединений Ia, Ib и SDS

Образец	Концентрация (масс.%)	Кратность пены	Период полураспада пены, сек
Соединение Ia	0,05	$0,3 \pm 0,03$	-
Соединение Ib	0,05	$0,3 \pm 0,01$	-
SDS	0,05	$3,7 \pm 0,21$	229 ± 6

Фиг. 3

